

超熱酸素分子線による Cu 合金表面の酸化物ナノ構造形成過程の 高分解能 X 線光電子分光研究

High-resolution XPS study of oxide nanostructure formation process on Cu contained alloy surfaces induced by hyperthermal oxygen molecular 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 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、これまで得ている Cu および Cu₃Au 単結晶表面での結果と比較することを目的とした。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。具体的には Cu₃Au(111)ならびに Cu(111)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(例えば二酸化銅生成過程)と保護膜形成にどのような効果をもたらすのかが明らかになり、特に原子拡散効果に着目して、その面方位依存性を議論できる。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。本研究では、2013A 期の研究において、(111)表面が保護膜機能をもつことがわかったので、今回はその詳細な確認を行った。

キーワード : Cu 合金表面, 超熱酸素分子線, 高分解能 X 線光電子分光

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知見についてこれまで得られた事を報告する。この一連の研究は、超熱酸素分子線のもつ運動エネルギーと表面温度を制御して Cu 合金の耐腐食過程を調べる点において、宇宙等の極限環境下に耐えうる材料開発という応用的視点からも重要となる。本研究により、運動エネルギー誘起の酸化プロセスにおける表面合金化効果やその表面温度効果が解明され、酸化耐性保護膜の質をナノレベルで制御できると期待している。Cu ならびにその合金表面の酸化物超薄膜生成は、Cu 酸化物が半導体であり太陽電池材料となることから、新規太陽電池等のデバイス開発分野にも重要である。我々は、Cu ならびにその合金の酸化物生成過程を解明することで、酸化物薄膜制御において重要な要素を解明したいと考えている。

具体的な遂行研究内容は以下の項目からなる。2013A の実験に引き続き、Cu₃Au 単結晶表面を用いて、超熱酸素分子線の並進エネルギーを変えながら、極薄酸化膜形成過程の分子線エネルギー依存性を追跡し、これまで得ている Cu および Cu₃Au 単結晶表面での結果と比較することを目的とした。それにより極薄酸化膜形成過程への合金化の効果を議論した。具体的には Cu₃Au(111)ならびに Cu(111)表面に照射する酸素分子線のエネルギー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し、比較した。これにより分子線で誘起されるプロセスが、合金表面の酸化物生成過程(例えば二酸化銅生成過程)と保護膜形成にどのような効果をもたらすのかが明らかになり、特に原子拡散効果に着目して、その面方位依存性を議論できた。

2. 方法

実験は、日本原子力研究開発機構の軟X線ビームライン 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 Cu(111) 表面は、Ar⁺ イオンスパッタリングと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、表面の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 2.3 eV および 0.6 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。

3. 結果及び考察

XPS スペクトル測定において、表面に敏感な測定である表面垂直から 70° 方向での測定と垂直方向での測定の結果から、清浄表面では、Au 原子が 50% を占めており、2 層目が 32% で、3 層目以下はバルクと同じ 25% となっている。Au が表面に析出していることがわかる。また、Cu₃Au(111) の酸化後の Au 原子の層分布を見ると、2、3 層目の Au 原子の存在比がそれぞれ 47% と 45% となっており、バルクへの積極的な酸化は起こりにくい構造となっている [1]。この Au 原子分布は、第一原理計算からも支持されている。

この保護膜機能をさらに検証するために、アップテークカーブの超熱酸素分子線エネルギー依存性を測定した。今回は、2013A に引き続き、追加データを測定した。図 1 に、表面温度 300 K おいて、Cu₃Au(111) および Cu(111) 表面に超熱酸素分子線を照射し、測定した 0 1s XPS ピークから求めたアップテーク曲線を示す。並進エネルギー 2.3 eV の酸素分子線を照射した場合には、Cu(111) の方が Cu₃Au(111) よりも酸化されやすい事がわかった。これは、Cu₃Au(111) 表面に存在する Au 原子が O₂ 分子の解離吸着の活性化障壁を大きくするためであり、dバンド中心モデルで説明できる。高露出量領域において Cu(111) の場合には、Cu₂O 酸化物が生成するが Cu₃Au(111) の場合には生成していないことがわかる。これは、Cu₃Au(111) では、上述したように酸化した表面において、2、3 層目に Au 原子が存在するため、衝突誘起吸収機構による酸化物生成が起こりにくくなっているためと考えられる。

図 1 を見ると低被覆率では、0.6、1.1 eV の O₂ 分子の方が 2.3 eV の O₂ 分子よりも反応性が高くなっている。これは、酸素分子の解離吸着過程において、散逸しなければならないエネルギーが 2.3 eV では大きいため、十分なエネルギーができず、反応に至らず散乱する確率が高いためであると考えている。Cu₃Au 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ため、さらに詳細な反応性の検討を行う予定である。

また、熱領域のエネルギー (~25 meV) の O₂ 露出では、酸化の効率が著しく低下することから、解離吸着過程にある程度高い活性化障壁が存在することがわかる。

他の低指数表面 (100) [2, 3] や (110) [3, 4] での結果と比較すると、(111) 面においては、2.3 eV の酸素分子線に対する Cu と Cu₃Au の反応性の違いは小さい。これは、(100) や (110) では表面が酸化反応を起こしにくい規則構造をしているが、(111) 表面では Au 原子が表面サイトの 50% 程度を占めているにも関わらず (1 × 1) の低速電子回折パターンである事から、Cu と Au の配列が無秩序になっているためであると考えられる。この点については詳細な反応性の検討のため理論計算による検討が必要であると考えている。

以上、Cu₃Au(111) および Cu(111) 表面の超熱酸素分子線による酸化過程の比較から Cu₃Au(111) にはバル

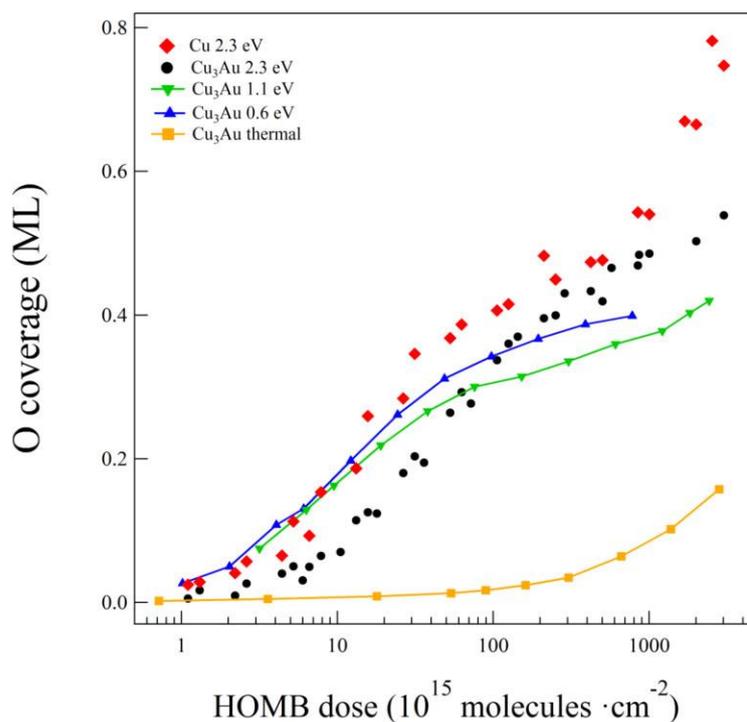


図 1 超熱酸素分子線による酸化のアップテーク曲線

クへの酸化を抑える保護膜機能があることがわかった。この保護膜機能は面指数に依存しており、今後この機能は腐食過程制御に向け利用できる可能性がある。

4. 引用(参照)文献等

- [1] Y. Tsuda et al., Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 3815–3822 (2014).
- [2] M. Okada et al., Applied Physics Letters, 89, 201912 (2006).
- [3] M. Okada et al., Surface Science, 600, 4228–4232 (2006).
- [4] M. Okada et al., Applied Surface Science, 256, 5676–5680 (2010).
- [5] M. Hashinokuchi et al., Applied Surface Science, 276, 276–283 (2013).