

3B02 超熱 O₂ 分子線による Cu{110}酸化過程の光電子分光研究

(阪大院理¹・原研放射光²) ○福山哲也¹、盛谷浩右²、岡田美智雄¹、吉越章隆²、寺岡有殿²、笠井俊夫¹

【序】 金属表面の酸化過程は基礎及び応用研究の分野で興味もたれるプロセスである。例えば、材料分野において金属酸化は金属腐食の最初のステップであるために、また化学工業的分野においては工業的酸化過程で遷移金属不均一触媒が用いられることから重要である。その中でも銅(Cu)は配線材料として幅広く用いられており、さらに銅酸化物は高温超伝導体や太陽電池で特異な物性を発現している。Cu 表面における O₂ 分子の解離吸着については、これまでに表面構造に着目した研究が行われてきているが、酸化の過程がどのように進行し酸化物が生成するのかあまりよく分かっていない。我々のグループはこれまでに Cu 表面における酸化反応ダイナミクスの解明を目指し、Cu{100}および Cu{111}表面の初期酸化過程について研究を行った [1,2]。その結果として Cu の酸化過程に対し、衝突誘起吸収機構 (*collision-induced absorption mechanism*)を新たに提案した [1]。本研究では、原子密度の低い表面構造をもつ Cu{110}表面の超熱 O₂ 分子線による酸化過程を高分解能 X 線光電子分光法を用いて追跡した。

【実験】 実験はすべて SPring-8 日本原子力研究所軟 X 線ビームライン(BL23SU)に既設の表面分析反応装置(SUREAC 2000)を用いて行った。Cu{110}表面は表面構造分析用チャンバーで 20 分間の Ar⁺スパッタリング(1.5kV, ~2 μA/cm²)と 12 分間のアニーリング(600 °C)を繰り返すことで清浄化を行った。清浄化の確認は低速電子線回折 (LEED)と X 線光電子分光 (XPS)により行った。次に、清浄化した Cu を表面分析反応チャンバー(到達真空度 3 × 10⁻⁸Pa 以下)に移送し、室温の Cu 表面に垂直な方向から超熱 O₂ 分子線(Hyperthermal O₂ molecular beam: HOMB)を一定時間照射した。酸化の様子はシンクロトロン放射光を光源とする高分解能 X 線光電子分光により O1s のピークを追跡することにより調べた。本研究で用いた HOMB は O₂ 分子と He、Ar の混合ガスをノズルから真空チャンバー内に断熱膨張させることで生成した。なお、O₂ 分子の並進エネルギーは O₂ 分子と He、Ar の混合比ならびにノズル温度を変化させることで制御した。なお、最大到達並進エネルギーは 2.3 eV 程度で粒子束密度は 7.4 × 10¹⁴ molecules · cm⁻² · s⁻¹ である。

【結果・考察】 図 1 に 2.3 eV の O₂ 分子を Cu 表面に垂直入射した場合における O1s XPS スペクトルの O 被覆率(θ)依存性を示す。

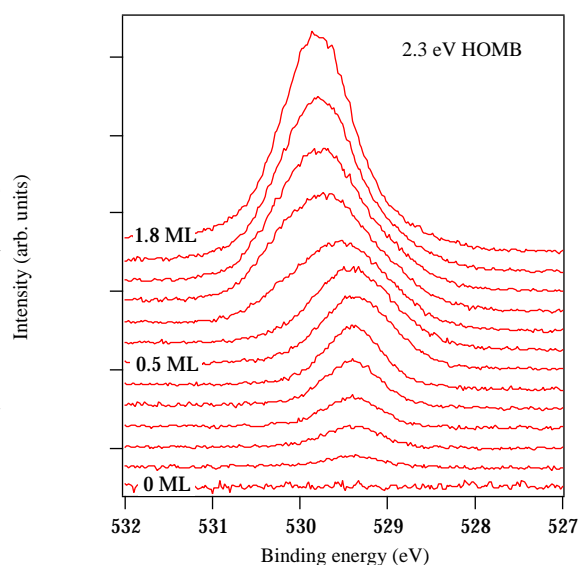


図 1. O1s XPS スペクトルの O 被覆率依存性

=0.5ML において観測された対称的な O1s のスペクトルは が増加するにつれてピークがシフトした。 =1.8ML では酸化物である Cu_2O に相当する位置にピークが観測された。図 2 に 2 種類の O_2 分子線の入射エネルギーに対して O1s のピークを積分して得られる O_2 分子解離吸着の uptake curve を示す。 O_2 分子の入射エネルギーが 0.23 eV の場合、 =0.5ML まで比較的効率よく酸化が進行した。またこの時、 $c(6 \times 2)$ と (2×1) の混在した LEED パターンが観測されていることから、 O_2 分子が効率良く解離吸着していることが分かった。しかし、 =0.5ML を越えると酸化は非常にゆっくりと進行し、逆に入射エネルギー 2.3 eV の方が効率よく酸化が進行し、 Cu_2O の形成が確認された。このことは図 3 に示す uptake curve をもとにして求めた O_2 分子解離吸着確率の被覆率依存性を見れば明らかである。熱領域や一部の超熱領域（並進運動エネルギーが 0.5 eV 以下）の O_2 分子の入射では、

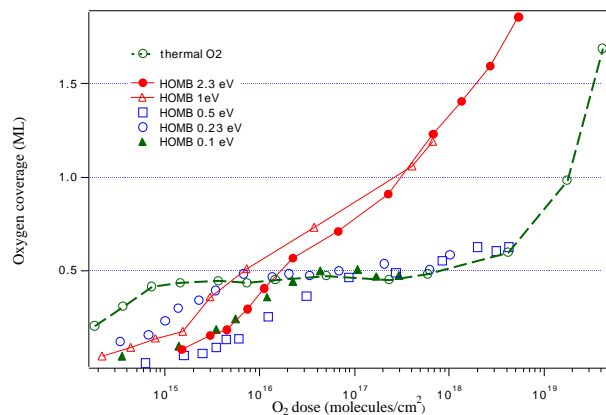


図 2. O_2 分子解離吸着の uptake curve

=0.5ML 付近において、吸着確率が 3~4 桁程度減少していることが分かる。また、 =0.5ML を越える領域において、超熱領域（並進運動エネルギーが 1.0 eV あるいは 2.3 eV 場合）の O_2 分子入射にもかかわらず酸化はゆっくりと進行していることが分かる。これらのゆっくりとした Cu_2O の生成過程では、入射する O_2 分子が吸着している O 原子に衝突し、その結果としてエネルギーを受け取った O 原子は表面下に潜り込み酸化が進行していると考えられる[1,2]。さらに、入射エネルギー 2.3 eV の O_2 分子を Cu 表面に入射した場合の吸着確率を Cu{100}および Cu{111}表面と比較すると、最も原子密度の低い Cu{110}面が一番高い吸着確率を示していることから、Cu{110}表面は吸着している O 原子が最も表面下に潜りやすい表面構造であると考えられる。

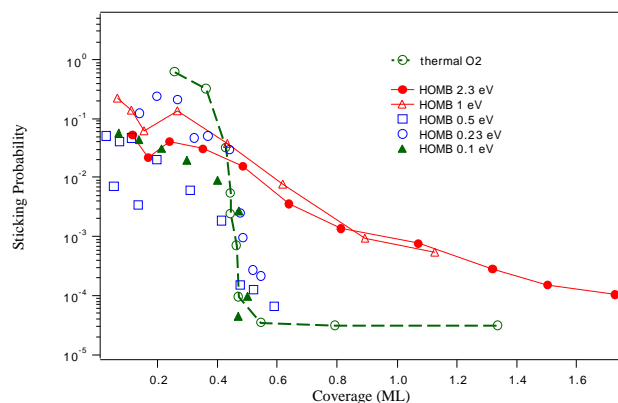


図 3. O_2 分子解離吸着確率の被覆率依存性

【参考文献】

- [1] M. Okada et al., *Journal of Chemical Physics*. 119, 6994 (2003)
- [2] K. Moritani et al., *Journal of Vacuum Science & Technology A* (2004) in Press.