

リアルタイム XPS を用いたアルミ酸化膜形成における 水素触媒機構の解明

Real-time synchrotron XPS study on H-catalyzed film growth of ultra-thin Al₂O₃

マーカス・ビルデ^a, 福谷克之^a, 盛谷浩右^b, 寺岡有殿^b

Markus Wilde^a, Katsuyuki Fukutani^a, Kousuke Moritani^b, Yuden Teraoka^b

^a 東京大学生産技術研究所, ^b 日本原子力研究所

^aInstitute of Industrial Science, University of Tokyo, ^bJapan Atomic Energy Research Institute

酸素分子線を用いた NiAl(100) 表面での Al₂O₃ 超薄膜形成過程を、リアルタイム X 線光電子分光(XPS) により調べた。試料温度 500K で酸素分子を用いて酸化した場合、O1s 光電子スペクトルと Al2p 光電子スペクトルは非対称な形状を示した。このことは形成された酸化膜が欠陥を含んでいることを示唆している。酸化する際、酸素分子線に水素分子または水素原子を混入させて酸化膜形成を行ったところ、酸素分子のみで酸化した場合に比べて、酸化速度が著しく速くなることを見いだした。水素は表面で OH 基を形成し、酸化反応を促進するものと考えられる。

The growth kinetics of ultra-thin Al₂O₃ films on NiAl(100) at 500 K were investigated by means of synchrotron X-ray photoelectron spectroscopy during exposure of the NiAl(100) alloy to molecular beams of O₂. Photoemission spectra of O1s and Al2p revealed asymmetric shapes after oxidation of the surface to saturation, indicating that the resulting oxide film contains a significant amount of defects. After oxidation with the O₂ beam mixed with H₂ and H, on the other hand, the oxidation rate was found to dramatically enhanced. The role of hydrogen in the oxidation process is discussed.

序

高輝度トンネル電子源や、スピニエレクトロニクスのためのトンネル磁気抵抗素子を実現するためには、良質で平坦かつナノメートルオーダーで膜厚の制御された極薄絶縁膜が必要とされる。NiAl 表面に形成される Al₂O₃ 薄膜は、原子レベルで平坦であり、こうした分野に応用できる絶縁膜として有力視され、

精力的な研究が展開されつつある。NiAl(110) 表面を熱エネルギーの酸素分子を用いて酸化すると膜厚が 5 Å で飽和し、それ以上の膜厚の酸化膜が形成できないことが知られている。これに対して NiAl(100) 表面を酸化すると、膜厚の厚い酸化膜が形成されるものの結晶性が悪くなると言う問題がある。これまで我々のグループでは、水分子を用いて酸化膜を作成

すると、膜質が向上し膜形成の制御性があがる可能性を見いだした[1]。水素が重要な鍵を握っていると考えられるが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、超音速酸素分子線に水素分子または水素原子を混入させて NiAl 表面を酸化させ、酸化膜形成過程をリアルタイム光電子分光で測定することで、酸化膜形成機構における水素の役割を解明するとともに、アルミ酸化膜作成・制御法の確立を目指して研究を行った。

実験

NiAl(100)表面をイオンスパッタリングと加熱処理で清浄化した後、(1)酸素分子のみ、(2)酸素分子+水素分子、(3)酸素分子+水素原子・分子の3種類の分子線を用いて表面の酸化を行った。水素原子の供給は加熱したタンゲステンフィラメントを用いて行った。酸化中の表面は、リアルタイム XPS を用いて、O1s, Al2p, Ni3p の光電子スペクトルを測定することで解析を行った。O1s 光電子スペクトルが表面敏感になるよう、励起光エネルギーは 690 eV で測定を行った。

結果と考察

図 1 は NiAl(100) 表面を試料温度 500 K で酸素分子のみで酸化させたときの、XPS スペクトルの時間変化を示したものである。酸素分子のフラックスは $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。酸素分子曝露量が増加するにつれて O1s 光電子強度が増加し、4000 s でほぼ飽和することがわかった。またピーク位置に着目すると、酸素曝露量が増加するにつれて、低結合エネルギー側にシフトすることがわかる。Al2p 光電子スペクトルを測定したところ、O1s 同様非

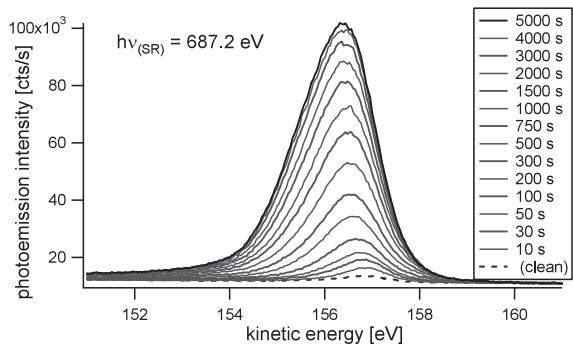


Fig. 1: O1s XP spectra recorded during oxidation of NiAl(100) at 500 K under a molecular beam flux of $4.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ O_2 , showing the saturating growth of an ultra-thin Al_2O_3 film. The cumulative O_2 -beam exposure times are given in the inset.

対称な形状を示しており、このことは酸化膜中の欠陥密度が大きいことを意味している。酸素分子フラックスを変化させても、同様の結果が得られたことから、この温度では酸化速度は酸化膜の秩序性とは無関係であることがわかった。一方、水分子を用いて酸化した場合、酸素分子により酸化した酸化膜に比べて欠陥密度が低いことがこれまでの研究でわかっている[1]。そこで、酸素分子線に水素を混入させて酸化の様子を調べた。

図 2 は、酸素分子線、酸素に水素分子を混入させた場合、酸素に水素原子+分子を混入させた場合の、O1s 光電子強度の曝露量依存性を示したものである。純粋な酸素分子による酸化過程に比べて、水素分子、水素原子を

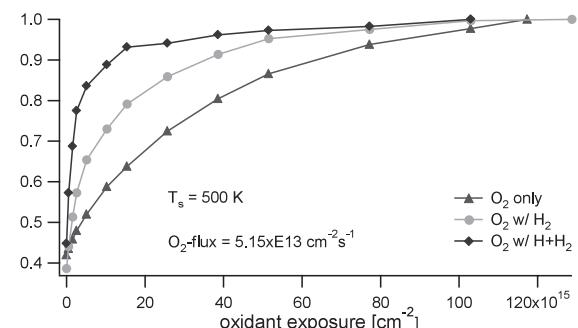


Fig. 2: Effect of hydrogen on the NiAl(100) oxidation kinetics in O_2 at 500 K, from XP spectra series as in Fig. 1.

混入させることで、酸化速度が早くなることがわかる。これまでの表面水素濃度の測定結果を考慮すると[1]、表面に一時的に形成される OH 基が酸化を促進しているものと予測される。

References

- [1] M. Wilde, K. Fukutani, K. Moritani, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, to be published.

Presentations at Conferences

M. Wilde et. al., Coverage and thermal stability of hydroxyl(OH)groups on ultra-thin theta-Al₂O₃ films obtained from ¹⁵N hydrogen nuclear reaction analysis, Annual meeting of Vacuum Society of Japan, 2005, Oct.