

## Real-Time Monitoring Photoelectron Spectroscopy of Oxidation on Ti Surfaces

高桑 雄二<sup>a</sup>, 石塚 眞治<sup>b</sup>, 吉越 章隆<sup>c</sup>, 寺岡 有殿<sup>c</sup>,  
水野 善之<sup>d</sup>, 頓田 英樹<sup>e</sup>, 本間 禎一<sup>f</sup>

<sup>a</sup> 東北大学・多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 秋田工業高等専門学校・物質工学科,

<sup>c</sup> 日本原子力研究所・放射光科学研究センター,

<sup>d</sup> スタンフォード大学・スタンフォード加速器センター, <sup>e</sup> 熊本大学・自然科学研究科,

<sup>f</sup> 千葉工業大学・精密機械工学科

### 背景

チタニウム (Ti) は軽量、強靱、耐熱性などの優れた特性をもつために、現在宇宙・航空機材料から生体材料まで広範囲に利用され、今後のナノテクノロジーのシステムモジュール化においても基幹材料としての重要な役割が期待されている。しかし、Ti表面は大変に化学的活性なので、酸化膜などによる表面不動態化処理が不可欠とされている[1]。そのため本研究では極薄酸化膜によるTiナノ構造体の表面不動態化機構の解明を目的として、Ti (0001) 単結晶表面の初期酸化を光電子分光でリアルタイムモニタリングし、表面感度を変えて測定した酸化膜組成の酸素曝露量依存から極薄酸化膜成長過程を明らかにした。

### 実験

酸化実験はビームラインBL23SUの表面化学反応解析装置 (SUREAC2000) で行った[2]。試料は単結晶Ti (0001) 表面である。Ar<sup>+</sup> イオンスパッタリング (1 keV, 1.5 μA) と加熱処理 (600°C) の繰返しで、硫黄や塩素などの汚染物を除去でき、1 × 1 構造が低速電子回折で観察された。バリアブルリークバルブを用いて酸素 (純度99.99%) を反応槽に導入した。酸化中にO1s (57秒) とTi 2p 光電子スペクトル (155秒) を交互に測定した。光エネルギーは575eVと1549eVとし、それぞれの測定においてTi 2pとO 1s光電子の脱出深さλはほぼ同じで7 Å (表面敏感) と23 Å

(バルク敏感) である。

### 結果と考察

表面敏感条件で測定したTi 2p光電子スペクトルの酸素曝露量依存を図1に示す。酸素導入後Ti金属ピークは急激に減少し、TiOやTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などによる構造が発達し、12LでTiO<sub>2</sub>ピークが出現している。その後59LでTi金属ピークは消失し、TiO<sub>2</sub>ピークがより顕著になっていることから、表面近傍ではTiO<sub>2</sub>まで急速に酸化が進行することが分かる。

酸化膜組成の変化を見積もるために、O 1s

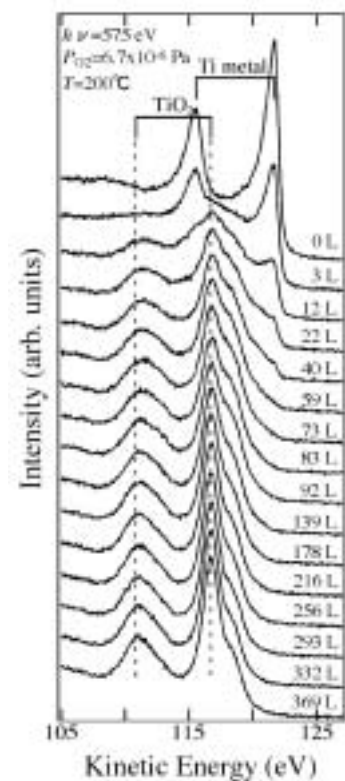


図1 200°Cでの酸化におけるTi 2p光電子スペクトルの酸素曝露量依存。

とTi 2p光電子スペクトルの面積比(O/Ti)を求めた。図1でのTi金属ピークの変化は、図2 (a)において見られるO/Tiの急速な増加と約50L以降での飽和と一致する。しかし、O/Tiの飽和は酸化反応の停止(形成された酸化膜による不動態効果)を意味するのではなく、光電子の脱出深さよりも酸化膜が厚くなった(約20Å以上)ためであることが図2 (b)の結果との比較から分かる。バルク敏感で測定したTi金属ピークの減少は約140Lで飽和を示すことから、界面での酸化は約140Lで停止し、図2 (b)においてその後

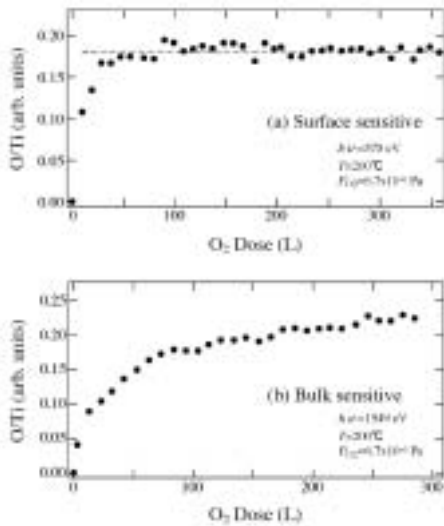


図2 200°Cでの酸化におけるO-1s/Ti-2p光電子強度の酸素曝露量依存。

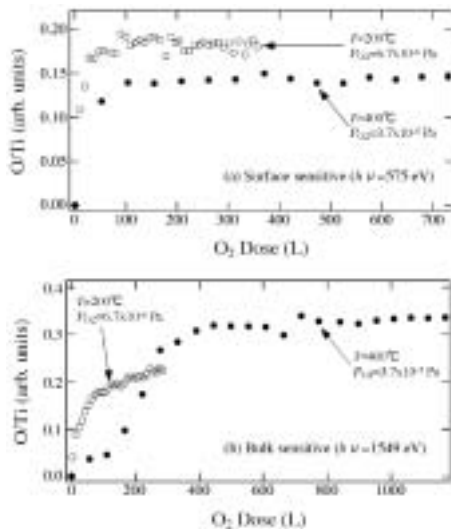


図3 200°C (○) と400°C (●)での酸化におけるO-1s/Ti-2p光電子強度の酸素曝露量依存の比較。

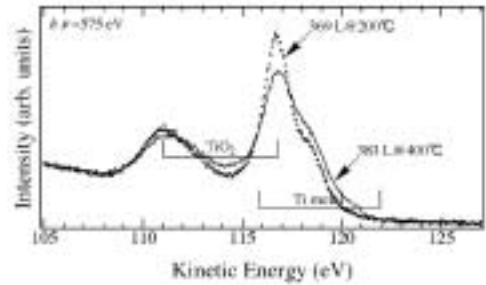


図4 200°C (点) と400°C (線)での酸化におけるTi 2p光電子スペクトルの比較。

に見られるO/Tiの緩やかな増加は、酸化膜の表面近傍だけでなく内部でも酸化状態がTiO<sub>2</sub>へと変化しているためと考えられる。

酸化膜形成過程の温度依存性を図3に示す。温度を200°Cから400°Cに上げると、表面敏感では同様な傾向を示しているが、バルク敏感では大きく異なる変化を示している。表面敏感で400°Cよりも200°Cでの飽和値が少し大きくなっていることは、ほぼ同じ酸素曝露量で比較した図4のTi 2p光電子スペクトルから高温ではTiO<sub>2</sub>までの酸化状態の進行が遅れているためであることが分かる。この原因は酸化膜中での酸素拡散が高温で促進されるからである。このことは図3 (b)のバルク敏感において初期の緩やかな増加(低い酸化状態の膜成長)と、飽和値が200°Cでの値を上回っている(λよりも厚い膜)ことから理解される。

## まとめ

Ti (0001) 表面酸化過程における酸化膜組成を、光電子分光でリアルタイムモニタリングした。200°Cでは約40Åの酸化膜により界面での酸化反応は停止するが、酸化膜中でTiO<sub>2</sub>への緩やかな酸化状態の変化が進行する。また、400°Cに昇温すると酸化膜中での酸素拡散が顕著に促進されることが分かった。

## 今後の課題

極薄酸化膜の不動態効果を明らかにするためには、酸化膜形成が飽和するまでの長時間観察と、各種ガス雰囲気への曝露の影響を調

べる必要があると考えられる。

#### 参考文献

- [1] 水野善之、本間禎一、真空**45** (2002), 409.
- [2] 寺岡有殿、吉越章隆、放射光**15** (2002), 27.
- [3] D.P. Frikkel', M.V. Kuznetsov and E.V. Shalaeva, Phys. Met. Metallogr. **85** (1998), 452.