

Ti表面酸化による極薄不動態膜形成過程の解明

高桑雄二^a、小川修一^a、石塚眞治^b、吉越章隆^c、寺岡有殿^c、盛谷浩右^c、鉢上隼介^c、水野善之^d、
 頓田英樹^e、本間禎一^f

^a 東北大学・多元物質科学研究所、^b 秋田工業高等専門学校・物質工学科、^c 日本原子力研究所・放射光科学研究センター、^d スタンフォード大学・スタンフォード加速器センター、^e 熊本大学・自然科学研究科、^f 千葉工業大学・精密機械工学科

背景： Ti 表面酸化による極薄酸化膜は、材料劣化防止のための表面不動態化だけでなく、ナノテクノロジーで必要とされる光触媒や超親水性・超撥水性などの表面機能制御のために重要である[1, 2]。さらに酸化膜被覆 Ti 表面は優れた生体親和性をもつために有機分子・DNA などの自己組織化成長基板として有用であり、バイオテクノロジーとの融合を可能とする。これまでの高輝度放射光によるリアルタイム光電子分光を用いた Ti 表面酸化による極薄酸化膜形成過程の研究では[3-5]、酸素吸着曲線、表面形態・構造、酸化温度依存などを明らかにした。本研究では Ti(0001)表面酸化反応過程における酸化状態と酸化膜厚の酸素曝露量依存の「その場」観察から、酸化膜成長様式と酸化状態の関係を明らかにした。

実験： リアルタイム光電子分光による酸化実験は、BL23SU の表面化学反応解析装置(SUREAC 2000)を用いて行った。Ar⁺イオンスパッタリングと 600°Cでの加熱処理の繰返しで清浄化した Ti(0001)表面は、図 1 に示すように硫黄、塩素、炭素表面不純物は検出限界以下であり、わずかに酸素吸着が見られ、表面構造は 1x1 であった。99.99%の酸素を用いて、酸素圧力が 3.7x10⁻⁵ Pa、温度が 400°Cで酸化を行った。酸化反応中に、O 1s と Ti 2p 光電子スペクトルを表面敏感($h\nu=575$ eV)とバルク敏感条件($h\nu=1549$ eV)で交互に測定した。

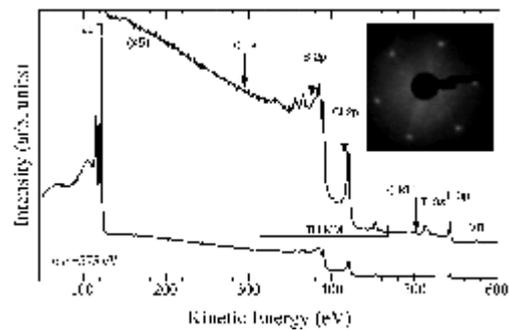


図 1 清浄 Ti(0001)表面の表面敏感条件での光電子スペクトルと LEED パターン。

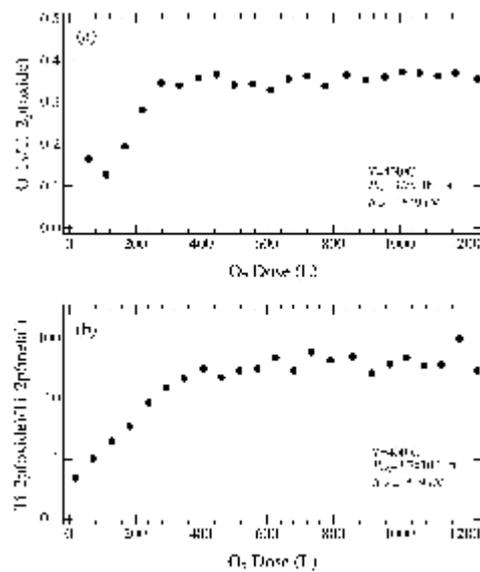


図 2 バルク敏感条件での光電子強度比(a) $I_{O-1s}/I_{Ti-2p(oxide)}$ と(b) $I_{Ti-2p(oxide)}/I_{Ti-2p(metal)}$ の酸素曝露量依存。

結果と考察： 図 2(a)に示す $I_{O-1s}/I_{Ti-2p(oxide)}$ は酸素曝露量(1 L= 1.33x10⁻⁴ Pa・s)とともに増加し、

300 L 以降ではほぼ一定であることから、酸化膜の組成 O/Ti は酸素導入後に急激に変化するが、300 L 以降では殆ど変わらないことが分かる。他方、図 2(b) に示す $I_{Ti-2p}(oxide)/I_{Ti-2p}(metal)=R$ が約 400 L までほぼ直線的に増加していることから、酸化膜が組成 O/Ti を変えながら急速に厚くなっていることが分かる。組成 O/Ti の変化は、図 3(a) と (b) に示すように各酸化状態の存在量の複雑な変化からもたらされる。そして、表面敏感とバルク敏感での酸素曝露量依存の比較から、表面近傍には Ti_3O_5 や TiO_2 、界面には TiO や Ti_2O_3 が多く分布することが分かる。

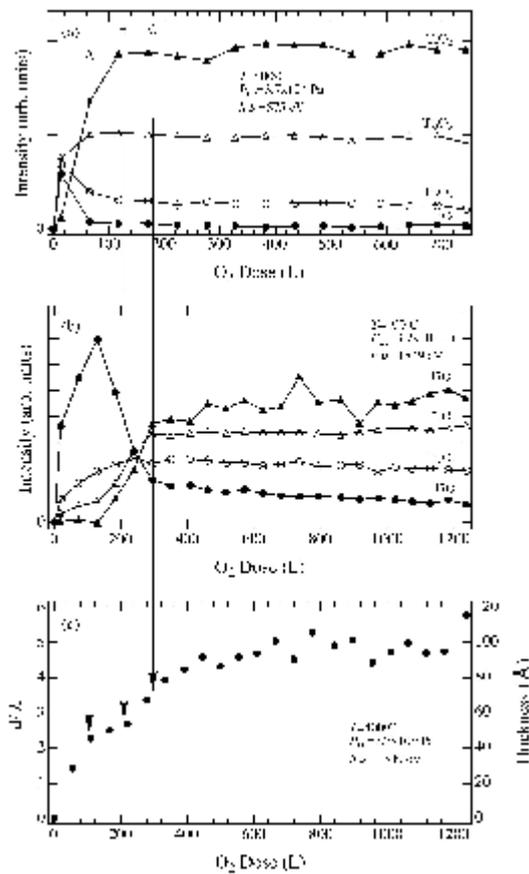


図 3 (a)表面敏感条件と(b)バルク敏感条件での酸化状態(TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2)と、(c)バルク敏感条件での酸化膜厚の酸素曝露量依存。

酸化膜の $I_{O-1s}/I_{Ti-2p}(oxide)$ を単結晶 $TiO_2(001)$ 表面の値で規格化することにより、酸化膜 $TiO_x(x \leq 2)$ の組成 x と単位体積当りの Ti 原子密度 n_{Ti} を求めた。 R と n_{Ti} から求めた酸化膜厚 d/λ を図 3(c) に示す。ここで λ は光電子脱出深さであり、

表面敏感で約 7\AA 、バルク敏感で約 20\AA である。 d は約 120 L まで急増して 40\AA まで達した後、240 L までわずかな増加しか見られないのだが、その後再び急増している。400 L 以上での飽和は、 d/λ が 5 以上となり、深い位置からの光電子を検出できないために生じたものである。酸化膜成長の停滞が始まる 120 L において、図 3(b) に示すように TiO や Ti_2O_3 から Ti_3O_5 や TiO_2 への酸化状態の変化が劇的に生じている。酸化膜成長が再開する 240 L では、図 3(a) で示すように TiO_2 への進行がほぼ飽和している。このように酸化膜成長と酸化状態が密接に関連して進行することが分かった。

まとめと今後の課題： リアルタイム光電子分光による $Ti(0001)$ 表面酸化過程の「その場」観察から、 400°C 酸化では 100\AA 以上まで酸化膜が急速成長するが、厚さが約 40\AA で成長が一時停滞すること、そしてこの停滞において酸化状態が TiO から TiO_2 へと急速に変化することを見いだした。このような酸化膜成長式の変化と表面不動態効果の関係を解明するために、今後、酸素圧力・温度への依存を系統的に調べるだけでなく、分解反応に対する熱的安定性や、酸素分子の並進運動エネルギーによる酸化状態と酸化膜厚への効果などを調べることも必要と考えられる。

参考文献：

[1] 本間禎一、真空 **45** (2002), 392.
 [2] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48** (2003), 53.
 [3] Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma, Nucl. Instrum. Methods B**200** (2003), 376.
 [4] Y. Takakuwa, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Yamauchi, Y. Mizuno, H. Tonda and T. Homma, Appl. Surf. Sci. **216** (2003) 395.
 [5] 高桑雄二、石塚眞治、吉越章隆、寺岡有殿、水野善之、頓田英樹、本間禎一、表面科学 **24** (2003), 500.