

## Ti(0001)表面での極薄酸化膜形成への酸素分子並進運動エネルギーの効果 Translational Energy Effect of O<sub>2</sub> molecule for Growth of Very Thin Oxide on Ti(0001) Surface

高桑雄二<sup>a</sup>, 小川修一<sup>a</sup>, 石塚眞治<sup>b</sup>, 吉越章隆<sup>c</sup>, 寺岡有殿<sup>c</sup>, 盛谷浩右<sup>c</sup>, 鉢上隼介<sup>c</sup>,  
水野善之<sup>d</sup>, 頓田英機<sup>e</sup>, 本間禎一<sup>f</sup>

Yuji Takakuwa<sup>a</sup>, Syuichi Ogawa<sup>a</sup>, Shinji Ishidzuka<sup>b</sup>, Akitaka Yushigo<sup>c</sup>, Yuden Teraoka<sup>c</sup>,  
Kousuke Moritani<sup>c</sup>, Syunsuke Hachiue<sup>c</sup>, Yoshiyuki Mizuno<sup>d</sup>, Hideki Tonda<sup>e</sup>, Teiichi Homma<sup>f</sup>

<sup>a</sup>東北大学, <sup>b</sup>秋田工業高等専門学校, <sup>c</sup>日本原子力研究所, <sup>d</sup>スタンフォード大学,  
<sup>e</sup>熊本大学, <sup>f</sup>千葉工業大学

<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Akita National College of Technology, <sup>c</sup>Japan Atomic Energy Research  
Institute, <sup>d</sup>Stanford University, <sup>e</sup>Kumamoto University, <sup>f</sup>Chiba Institute of Technology

超音速酸素分子線による Ti(0001)表面の酸化過程を、Ti 2p と O 1s 内殻準位のリアルタイム光電子分光で調べた。室温で測定した酸素分子の初期吸着係数が、並進運動エネルギーの増加により単調減少することから、Ti(0001)表面での酸素分子の解離吸着が物理吸着状態を経由して生じることが分かった。酸化状態と酸化膜厚の酸素暴露量依存から、極薄酸化膜形成過程も酸素分子のもつ並進運動エネルギーの影響を顕著に受けることが明らかとなった。

The initial oxidation reaction on the Ti(0001) surface using a supersonic O<sub>2</sub> molecular beam was investigated by real-time Ti 2p and O 1s photoelectron spectroscopy. The initial sticking probability of O<sub>2</sub> molecule decreased monotonously with increasing translational kinetic energy, indicating that dissociative adsorption of O<sub>2</sub> molecule on the Ti(0001) surface occurs through a physisorbed state (trapping-mediated adsorption). From the O<sub>2</sub> dosage dependence of the oxidation state and oxide thickness, it is revealed that the growth kinetics of oxides is significantly affected by the translational kinetic energy of O<sub>2</sub> molecule.

### 背景と研究目的

チタン(Ti)表面酸化反応により形成される酸化膜(主に TiO<sub>2</sub>)は、Ti 材料の劣化防止のための不動態膜として必要不可欠であるだけでなく、光触媒や超親水性/超撥水性、生体親和性などの

多くの優れた機能をもっている<sup>1,2)</sup>。このような酸化膜の表面機能は酸化膜厚だけでなく酸化状態にも依存するため、Ti 表面での極薄酸化膜形成過程の解明と制御が重要となってくる。極薄酸化膜形成過程は Ti 表面への酸素分子の解離吸

着と、吸着酸素の酸化膜内での挙動により支配される。従来の研究において前者は明らかにされておらず、その解明のために初期吸着係数  $S_0$  の酸素分子並進運動エネルギー  $E_t$  への依存性を調べることに有効である<sup>3)</sup>。また、後者についても酸化膜厚や酸化状態の  $E_t$  依存から明らかにできると考えられる。

本研究では、超音速酸素分子線による Ti(0001) 表面の酸化反応過程をリアルタイム光電子分光で「その場」観察し<sup>4)</sup>、極薄酸化膜形成過程への酸素分子の  $E_t$  効果を調べた。 $S_0$  の  $E_t$  と入射角度依存から、Ti(0001)表面での酸素分子の解離吸着反応モデルを検討した。

## 実験

酸化実験は BL23SU の表面化学反応分析装置 (SUREAC2000) を用いて行った。基板は大きさが  $7 \times 7 \times 1$  mm の単結晶 Ti(0001)  $1 \times 1$  表面であった<sup>2)</sup>。 $E_t$  は  $O_2$ , He, Ar の混合比率を変えて制御し<sup>3)</sup>、 $E_t = 2.25$  eV のとき  $O_2$  分圧は  $1.4 \times 10^{-4}$  Pa 相当であった。 $E_t = 0.03$  eV のとき、酸素はバリアブル・リークバルブを用いて反応槽に導入した。酸化温度は熱励起を抑制して  $E_t$  の効果を調べるために、室温とした。超音速酸素分子線の入射角度と光電子検出角度は、それぞれ表面垂直から  $10^\circ$  と  $30^\circ$  で行った。励起光は表面敏感の 662.2 eV とした。また、Mg K  $\alpha$  線 (1253.6 eV) も用いた。酸化反応中に O 1s と Ti 2p 光電子スペクトルを交互に測定し、それぞれの測定時間は 32 s と 107 s であった。

## 結果および考察

$E_t = 2.25$  eV の超音速酸素分子線による酸化過程における、Ti 2p 光電子スペクトルの酸素暴露量依存  $D_{O_2}$  を図 1 に示す。基板からの Ti metal

ピーク強度は酸素導入後緩やかに減少し、 $D_{O_2}$  が 14441 L でもまだ消失していない。このことは酸化膜厚が光電子の脱出深さの約 5 倍 (50 Å) よりも薄いことを示している。他方、酸化状態として  $TiO_2$  の構造が 1767 L で出現し、その後緩やかに成長している。このように酸化膜の厚さと酸化状態は大変に緩やかな  $D_{O_2}$  依存を示している。

これに対して O 1s 光電子強度  $I_{O-1s}$  は図 2(a) に示すように、酸素導入後に急激に増加し、約 1000 L で減速し、約 6000 L で最大値を示した後、大変緩やかに減少している。このように  $I_{O-1s}$  から示される酸素吸着曲線の  $D_{O_2}$  依存は、Ti 2p 光電子スペクトルの変化と大きく異なっている。両者の比較から酸化過程への  $E_t$  効果を明らかにす

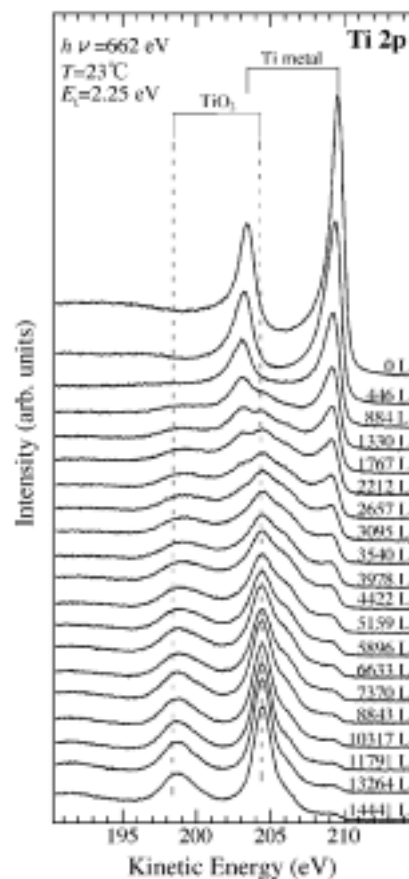


Fig. 1.  $O_2$ -dosage dependence of Ti 2p spectra taken *in situ* during oxidation on the Ti(0001) surface at  $23^\circ C$ . The translational kinetic energy  $E_t$  and incident angle of a supersonic  $O_2$  molecular beam was 2.25 eV and  $10^\circ$  from the surface normal, respectively.

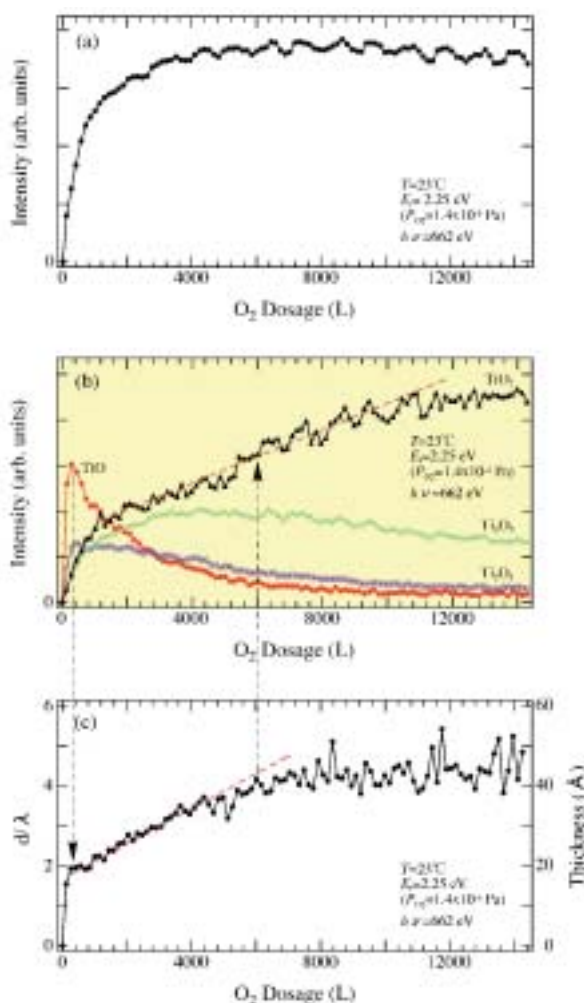


Fig. 2. O<sub>2</sub>-dosage dependence of (a) oxygen uptake obtained from the integrated O1s intensity, (b) Ti 2p intensity for the oxidation state of TiO (●), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (△), and TiO<sub>2</sub> (▲), and (c) oxide thickness obtained from Fig.2.

るために、図 1 から求めた Ti 原子の酸化状態と酸化膜厚の D<sub>O<sub>2</sub></sub> 依存をそれぞれ図 2(b)と 2(c)に、また、図 2(a)の酸素導入直後の I<sub>O<sub>1s</sub></sub> の傾きから求めた S<sub>0</sub> の E<sub>i</sub> 依存を図 3 に示す。

S<sub>0</sub> は図 3 に見られるように、E<sub>i</sub> の増加とともに単調に減少している。このような変化は、Ti(0001)表面において酸素分子が物理吸着を介して解離吸着が進行することを示している (trapping-mediated adsorption)。このモデルにより、E<sub>i</sub> が大きくなると、酸素分子は表面から容易に反射されてしまい、表面での非弾性散乱によりエネルギーを失って物理吸着に落ち込む頻度が低

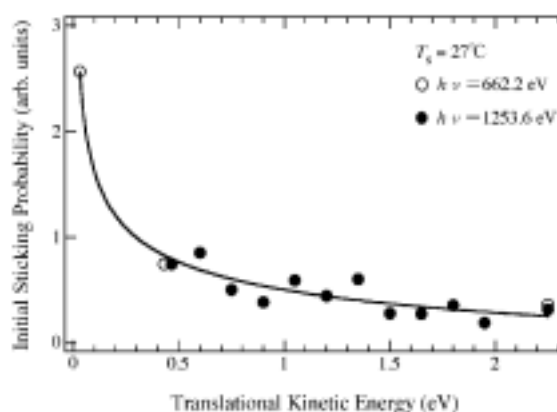


Fig. 3. Translational kinetic energy dependence of the initial sticking probability S<sub>0</sub> of O<sub>2</sub> molecule on the Ti(0001) surface measured at 27°C. The S<sub>0</sub> was obtained by O 1s photoelectron spectroscopy using a characteristic X-ray (hν=1253.6 eV; ●) and a synchrotron radiation (hν=662.2 eV; ○). The solid line is a guide for eyes.

下するために、化学吸着への移行、すなわち S<sub>0</sub> が減少すると説明できる。この結果は E<sub>i</sub>=2.25 eV において、S<sub>0</sub> が超音速分子線の入射角度 θ への依存性を殆ど示さないことから支持される。なぜなら、θ を変えることにより、並進運動エネルギーの表面に垂直と水平成分の割合が変化するが、S<sub>0</sub> がほぼ一定の値であることは化学吸着への移行がこの割合に無関係なことを示しており、その原因として全ての吸着酸素が物理吸着を経由するためと考えられるからである。

Et=0.03 eV のとき、D<sub>O<sub>2</sub></sub> が 100 L 以下で Ti metal ピークは完全に消失し、酸化膜厚は 50Å 以上となった。このとき酸化膜の 50%以上は TiO<sub>2</sub> 成分であり、D<sub>O<sub>2</sub></sub> が増すにつれて TiO<sub>2</sub> の存在割合が緩やかに増加した。これに対して Et=0.25 eV のとき図 2(c)に示すように、酸素導入後 20Å まで急増するが、その後 6000 L まで大変緩やかに酸化膜厚が増加し、約 40Å に達した後に飽和している。酸素導入直後の酸化膜成長速度が Et に強く影響されるのは、上で述べた S<sub>0</sub> を用いて説明できる。しかし、初期の急増後に見られる緩

やかな酸化膜厚の増加速度、ここには示さないが酸素吸着曲線の増加速度や飽和値も  $E_t$  に依存して変化することが観察されたことは、酸素分子の解離吸着過程の  $S_0$  だけでなく、その後の酸化膜中での吸着酸素の挙動も  $E_t$  により顕著に影響されることを示唆している。このような吸着酸素の  $E_t$  依存は、上述の trapping-mediated adsorption モデルでは説明できず、その反応機構の解明は今後の課題である。

図 2(b)に示すように酸化膜厚の増加とともに、酸化状態は  $TiO$  などが減少し、緩やかに  $TiO_2$  へと移行している。注目すべきことは、酸化膜厚が飽和する 6000 L 以降でも  $TiO_2$  成分が増加が持続していることある。その結果、14441 L において図 4 に示すように単結晶  $TiO_2(001)$  表面に類似の  $Ti\ 2p$  光電子スペクトル形状を示す。 $E_t=0.03\ eV$  では T metal ピークは完全に消失しているが、 $E_t=2.25\ eV$  ではまだ残っていることから、 $E_t$  を大きくすることで極薄  $TiO_2$  膜を形成できることが分かった。

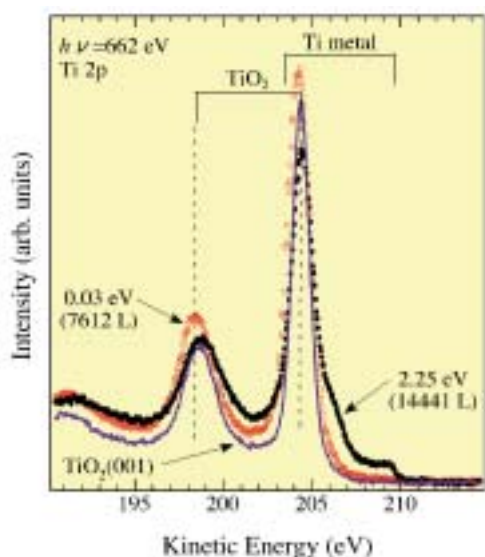


Fig. 4.  $Ti\ 2p$  photoelectron spectra of the oxidized  $Ti(0001)$  surface with an  $O_2$  dosage of 14441 L at  $E_t = 2.25\ eV$  and with an  $O_2$  dosage of 7612 L at  $E_t = 0.03\ eV$ , compared with that of the single crystal  $TiO_2(001)$  surface.

## 今後の課題

超音速酸素分子線による  $Ti(0001)$  表面酸化反応のリアルタイム光電子分光から、酸素分子の解離吸着反応モデルを明らかにでき、酸化膜成長へも  $E_t$  の影響があることが示された。今後、極薄酸化膜過程の  $E_t$  依存の原因を解明するために、 $Ti$  酸化反応を  $E_t$  だけでなく温度への依存性も系統的に調べる必要があるとされる。このような研究は、ナノテクノロジーで必要とされる状態制御された極薄  $Ti$  酸化膜形成で重要になると考えられる。

## 参考文献

- 1) 本間禎一, 真空 **45** (2002) 392.
- 2) 高桑雄二他, 化学と工業 **54** (2003) 687.
- 3) 寺岡有殿, 吉越章隆, 放射光 **15** (2002) 27.
- 4) 高桑雄二他, 表面科学 **24** (2003) 500.

## 論文などの発表状況:

- [1] 小川修一他, 第 23 回表面科学講演大会 (口頭発表).
- [2] 高桑雄二, PF 研究会-ナノテクノロジーと高分解能電子分光- (口頭発表)
- [3] 小川修一他, 2004 年春季応用物理学会 (口頭発表).