

ファセットのある (001) Cu 表面の酸化挙動

The Oxidation Behavior on Faceted (001) Copper Surface

米岡 俊明*・本間 禎一*

Toshiaki YONEOKA and Teichi HOMMA

1. はじめに

金属を高温、真空中もしくは活性ガス中で焼鈍する時、そのガスとの化合物の分解圧以上のガス圧であっても、金属表面にある温度、圧力の範囲内では化合物を作らず、金属の蒸発、表面拡散等によって表面自由エネルギーを最小とする様に低指数面で構成される階段状の微細な凹凸、ファセットを生じやすいことはすでに良く知られている¹⁾。

このようなファセットを生じる様な条件下で準備された試料で酸化をおこなわせる時、ファセットのエッジ、または、コーナーは活性が高く、他の平坦な部分よりも反応しやすく優先的に酸化物の安定核が生じるのではないかと考えられる。通常、ファセットの観察されていない場合には酸化物は下地との間に低温酸化の場合でも強いエピタキシャル関係があり^{2),3)}、また表面に SiO₂ 等のコンタミネーションがある場合には酸化物は下地に対して無秩序な方位をとる⁴⁾等銅の初期酸化については多数報告されている。しかしながらファセットのような凹凸がある場合の初期酸化挙動はあまり知られていない。

我々は、ファセットを生ぜしめた場合の酸化挙動として銅下地をおおう非常に薄いエピタキシャルな酸化膜と同時に、割合に無秩序な酸化物ができることを見出した。

2. 実験方法および実験条件

試料は 99.998% 以上の再電解銅をブリッジマン法により、グラファイトのつぼを用いて真空中で径が約 2 cm、長さ 7 cm の単結晶に育成し、化学切断機、化学研磨機により (001) 面を切出し、方位を修正して (001) 極より [100] 晶帯軸に沿って 4° 傾け 5×5 mm、厚さ 2 mm とし、電解研磨をおこなった後 950°C、24 時間焼鈍したものを試料とした。なお、方位決定にはラウエ法を用いた (試料フィルム間は 5 cm)。

このように準備したものを更に電解研磨し、400°C、200 Torr 1 時間の水素還元、引続いて 900°C、2×10⁻⁴ Torr 空気中で 10 時間の焼鈍をおこないファセットを作って 100°C、P_{O₂}=16 Torr、5 秒間酸化をおこなった。

これらの処理に用いた真空焼鈍炉は通常の油拡散ポンプを用い、石英製の反応部を外部より加熱している。

観察は電子顕微鏡による反射回折法 (RHEED) と Pt-

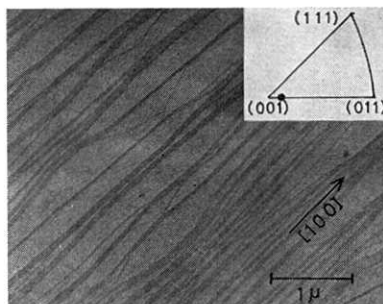


写真 1 (001) Cu におけるファセットおよび試料面の結晶方位

Pd 蒸着による二段レプリカ法を用いた。

3. 実験結果および考察

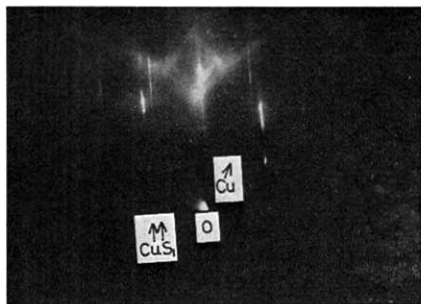
以上の処理を経て得られた試料のファセットとは写真 1 の様にそのエッジはほぼ <100> 方向に沿っており、その間隔は 150 Å 位の小さなものから数千 Å の大きなものまでであるが平均約 1000 Å となっており、4° (001) 面より [100] 晶帯軸に沿って傾いていることから約 70 Å の高さと考えられる。

このような凹凸のある試料表面に RHEED を応用する時、その電子線の入射方向により、ファセットのエッジに平行に入れる場合は凹凸の影響は少く、ほとんど平面に入射するのに似て電子線の入射角が数度以下であるために電子の深さ方向への運動量は小さく、ほぼ表面の二次元的原子配列に対応する試料表面に垂直な streak として回折像は現われる。しかしながら、ファセットに対してある傾をもつて入射する時には、そのエッジの部分ではかなりの深さまで入射することとなり、回折像にも三次元的効果が入って spotty なものとなる。

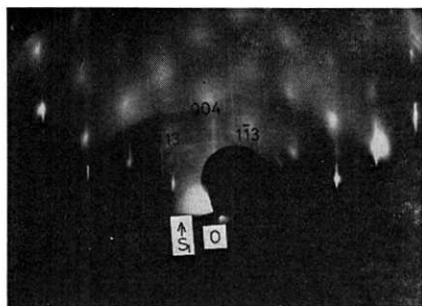
写真 2 に回折像を示すが、これらは (100) および [110] 方向に電子線を入射、即、ファセットのエッジに対してそれぞれ平行、45° 傾けたものである。

[100] 方向に入射した時 (写真 2 (a)) にはファセットのエッジにはほぼ平行であるため表面の凹凸の影響を受けにくい。しかしながら回折はファセットを構成するそれぞれの面、この場合 2 種類の面によって起るために、回折図形の原点即、電子線が直接フィルム上に来る位置より約 26° の角度をなして 2 種のストリークが観察される。一般的に (001) ファセットは (001) 面およびより高次の面との間のなす角がおおよそ 20°~52° といわれており¹⁾、この場合 [100] 晶帯軸に沿ってずれているために

* 東京大学生産技術研究所 第 1 部



(a)



(b)

写真 2 電子回折図形(80 kV)

O: 入射電子線 Cu: (001) Cu によるストリーク
S₁: エピタキシー薄膜酸化物によるストリーク

(001) 面と 26.6° の角をなす (210) 面ではないかと考えられる。

〔110〕方向に入射した場合(写真2(b))下地からの回折はその中心部ではぼやけた点として現われ、また、ストリークは途切れてくる。

この2種の回折図形より共通して同心円状の円弧が観察される。これらは Cu₂O の回折環の一部であるが、この様に円弧状になるのは下地の (001) Cu と亜酸化銅との間に割合に強い方位関係が成立している、即、

$$i) (111)_{Cu_2O} // (001)_{Cu}$$

$$ii) (011)_{Cu_2O} // (001)_{Cu}$$

の関係があり、そのそれぞれの酸化物の方位関係が (001) Cu 面に対してある程度の無秩序さをもっているためと思われる。このうち、(i)の関係は (001) の銅表面でのエピタキシーとしては一般的なものである^{2),3)}。

(ii)の関係も割合に良く報告される関係^{5),6)}であるが、この場合(i)よりもより無秩序であると思われる。

更に、ストリークより

$$(001)_{Cu_2O} // (001)_{Cu}, (110)_{Cu_2O} // [110]_{Cu}$$

の関係が見出される。この関係は Lawless 等²⁾、岡田等⁷⁾によってすでに見出されており非常に薄い酸化膜によって表面がおおわれているものと考えられる。

そして、これらの環状、ストリークとして観察される酸化物の大きさは、ストリークとして現われる酸化物の

場合、下地の (001) Cu からのストリークが明瞭に現われることより、また Young 等⁸⁾の実験結果より数十 Å もしくはそれ以下の二次元的な薄膜として、環状に現われる酸化物はその回折環が明瞭であることにより二次元的薄膜の厚さよりもかなり大きい三次元的な酸化物と考えられる。

更に微細なストリークも観察されるが、ファセットが写真1に見られる様に大きいものとは限らず、原子の尺度の段階によって構成される可能性もあり、電子の多重回折効果等によって他のエピタキシーと区別することは困難であった。

以上の実験事実よりファセットを有する表面を酸化させた場合には

- 1) 非常に薄いエピタキシャル酸化膜
- 2) 下地に関してある程度無秩序な酸化物

によって銅表面がおおわれているものと考えられる。

特に酸化初期においてはファセットの発達していない表面においては、吸着過程を経て酸化に至る段階では LEED, RHEED を用いて多くの報告がなされ、また種々のエピタキシーが知られ、表面に一樣な厚さの非常に薄い酸化膜が形成されていると考えられている。そして、これが必ずしも直ちに成長して一樣な厚さの厚い酸化膜になるとは限らず、更に特に高温酸化においては三次元的な大きさをもつ安定核ができ島状の酸化物として成長する前過程とも考えられている⁹⁾。(1)はこのような過程のものと考えられ、平坦な部分にできた二次元的酸化物、そして(2)はファセットの発達していない段階では観察されなかったファセットのエッジ、またはコーナー等の影響によるもので三次元的に安定なかなりの大きさを有するものと考えられるが、回折図形およびレプリカ観察ではどの位置に存在しているかは確認できなかった。

(1973年8月24日受理)

参考文献

- 1) A. J. W. Moore: "Metal Surfaces, Structure, Energetics and Kinetics" American Society for Metals and Met. Soc. of AIME (1963) 155
- 2) K. R. Lawless and A. T. Gwathmey: Acta Metallurgica 4 (1956) 153
- 3) A. Rönnquist and H. Fishmeister: Journal of the Institute of Metals 81 (1960-61) 65
- 4) K. R. Lawless and D. F. Michell: Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg LXII. 15 (1965) 39
- 5) L. O. Brockway and I. M. Adler: Journal of the Electrochemical Society 119 (1972) 899
- 6) M. Jardinier-Offergeld and F. Bouillon: The Journal of Vacuum Science and Technology 9 (1972) 770
- 7) 岡田, 初鹿, 富田, 本尾, 高橋; 真空 13 (1970) 371
- 8) F. W. Young Jr., J. V. Cathcart and A. T. Gwathmey Acta Metallurgica 4 (1956) 145
- 9) J. W. May and L. H. Germer: Surface Science 11 (1968) 443