Reaction Kinetics of Hydrogen and Oxygen Absorption of Titanium Films

チタン薄膜と水素・酸素の反応カインेटイクス

Haruhisa UCHIDA and Eckehard FROMM

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft
Seestraße 92, 7000 Stuttgart 1, F.R.G. Tel. 0711-2095-1 Telefax 0711-225722

(Received 30, Aug. 1989)

(Accepted 20, Sep. 1990)

Thin oxide layers are formed on metal surfaces at ambient temperatures even at low oxygen residual gas pressures in vacuum systems or in inert gas atmospheres. Such oxide layers impede or prevent hydrogen absorption at ambient temperatures. To gain a fundamental understanding of the reaction mechanisms, reaction kinetics of hydrogen and oxygen absorption by titanium films were measured by using the Wagener volumetric method. Theoretical approaches to explain the effects observed are discussed. At the initial stage of the oxidation, ion transport by the Mott potential produced by electron tunneling controls the reaction probability. The pressure dependence of the hydrogen absorption rate indicates that the rate determining step of the reaction is either the dissociation of hydrogen molecules on the surface or the permeation or diffusion of hydrogen atoms in the film.

Key words; absorption, hydrogenation, oxidation, kinetics, dissociation

1. はじめに

大気中はもちろん、高真空中や不活性ガス中においても金属表面には殆どの場合酸化膜が形成されている。真空槽から取り出した際にできる酸化膜の厚さは、集積回路の配線といった薄膜においては、全膜厚の十数パーセントにもなる場合があり、材料の特性、あるいは信頼性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。室温における酸化膜形成の機構を理解し、その挙動を記述することは興味深いテーマであり、薄膜を利用する立場から見ても役立つことが多い。

この酸化膜の形成はまた金属表面と水素の反応にも大きな影響を及ぼす。水素貯蔵用合金を例にとると、水素の吸収・放出の繰り返し時における反応速度は、表面汚染を伴う場合、あるいは水素中に酸素や水等の不純ガスが含まれている場合、数桁以上小さくなったり、あるいは全く反応しなくなったりする¹⁾。酸化膜や他の化合物膜の水素化に及ぼす影響については、その機構の解明を含めた定量的な基礎研究はまだ充分になされていない。

そこで表面汚染の一例として表面の酸化反応を取り上げ、水素化物を形成する代表的金属であるチタンを用いて酸化、特にその初期状態の反応挙動を調べ、さらに酸化反応のモデルを用いて反応の律速機構を推定した。またその表面、即ち

数分子層の酸化物を有する試料表面での水素化における反応速度の圧力依存性より反応の律速機構を明らかにした。

2. 測定および解析方法

試料表面に吸着・反応したガス量および反応確率（反応速度）を求める一方法に Wagener の体積法がある²⁾。Fig.1にその概略図を示す。ガス供給系 (reservoir) と試料の入った反応系 (reciever) とは細管 (capillary) で結ばれており、両系の圧力及びキャピラリーのコンダクタンスより吸着量及び反応確率が求められる。単位面積あたりの吸着量を N とすると反応速度 v は $v = dN/dt$ となり、 v と反応確率 r はそれぞれ

$$v = dN/dt$$

$$= [L(p_v - p_R) \cdot V \cdot dp_R/dt] / F$$

$$r = (dN/dt) / (dN/dt + \alpha p_R)$$

Fig.1 Volumetric method. receiver and reservoir are connected by a calibrated capillary; Δm is crystal quartz microbalance, p and p_i are ionization vacuum gauges, for total and partial pressures respectively. M_1 and M_2 are evaporation sources.

となる。ここで L はキャピラリーのコンダクタンス、 p_R 、 p_v はそれぞれ反応系およびガス供給系の圧力、 V は反応系の体積、 F は試料の表面積、 αp_R は圧力 p_R におけるガス分子の単位面積あたりの試料表面に衝突する数である。ここで p_v が p_R より充分大きければ v は p_v に比例するので、 p_v により v がコントロールできる。また v の変化に伴う p_R の変化から反応速度の圧力依存性が測定できる。

装置内壁との反応を極力避けるため、装置はコックやフランジといった機械的接合部のないガラス製のものを用いた。薄膜蒸着後、蒸着源は反応系より隔離される。この方法の特徴はその場観察での表面解析はできないものの、吸着量およびガス分子の反応確率を高範囲にわたりかなり正確に測定できる点にある。

超高真空中 ($< 10^{-9}$ mbar) で蒸着法により形成されたチタン薄膜試料は、膜厚 40 nm、透過電顕による観察では粒径 30 ~ 50 nm の多結晶膜であった。表面あらさについては、同様にして作製された薄膜と窒素との実験より実質面積と見掛け面積の比が 2 ~ 4 であった (3)。試料蒸着後、試料を水素、または酸素にさらし、あるいは酸素と水素を交互にさらし、チタン表面と水素との反応を調べた。

蒸着源として複数の試料を用意することにより多層構造のフィルムの作製も可能であり、ここでは表面の解離特性を変化させる上でニッケルをチタン上に形成した場合の効果を測定した。

3. 結果

Fig.2 にチタンの体積法による酸化曲線を示す。反応確率を吸着量の関数として示した。吸着量 N は分子層単位 (ML: 1 ML = 10^{15} 分子/cm²) で示してある。酸素はチタンと最初 $r_{O_2} = 1$ で反応し、 N_{O_2} が 10 ~ 14 ML を越えると徐々に下がり始め、約 30 ML で 10^{-4} となる。

$r_{O_2} = 1$ でのプラトーの長さは反応速度に依存した。

Fig.3 はチタンと水素の反応を示したものである。清浄表面において水素は初め $r_{H_2} = 1$ で反応し、1 ~ 2 ML 反応後下がり始め、 10^{-2} 付近で定常状態となりプラトーを示す。このプラトーは 40 nm のチタンの場合、約 230 ML の水素分子が反応するまで続き、その後酸素の場合と同様 10^{-4} 以下になる。定常状態での v の p_R 依存性は圧力に一次比例であった。Fig.4 にこのときの反応確率、圧

Fig.2 Oxygen reaction probability, r_{O_2} , of a titanium film 40nm thick. Indicated pressures for gas reservoir are proportional to the reaction rate. Curve b) is measured at alternating exposures of hydrogen and oxygen.

Fig.3 Hydrogen reaction probability r_{H_2} of a titanium film 40nm thick successively covered with increasing amounts of O_2 : n is the exponent of p in $v \sim p^n$.

力、吸着量の時間変化を示した。 p_v の変化に伴い、 p_R が同じ割合で変化していることがわかる。

チタンの酸化反応の途中で酸素の供給を止め、数層の酸素層を伴うチタン表面と水素の反応を測定したのが Fig.2 の b) と Fig.3 の階段状の曲線である。酸素量は 1, 5, 8, 13, 15, 23, 30 ML O_2 (Fig.2 曲線 b) であり、 N_{O_2} が増加するに従い r_{H_2} が下がっていくことがわかる。15 ML の酸素量までは r_{H_2} 曲線はプラトーを示すが、23 ML 以上の酸素量では試料表面は水素に対して殆

ど不活性になる。各プラトーでの v の圧力依存性は 1 次であった。

Fig.5 は、Fig.2 のチタンの表面の酸化実験 b) の後、さらにニッケルを 10 nm 蒸着し、水素にさらした実験である。 r_{H_2} は 1 から大きく下がるものの、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ の間に落ち着いている。またこのとき v は p_R の平方根に比例した。

Fig.4 Hydrogen reaction probability r_{H_2} of a titanium film, pressure in receiver p_R , pressure in reservoir p_v and absorbed hydrogen gas amount N_{H_2} are also plotted as a function of time.

Fig.5 Hydrogen reaction probability r_{H_2} of a titanium film 40nm thick with a) 30 ML O_2 and b) with a 10nm thick nickel coating on an oxide scale of 30 ML O_2 thickness.

4. 考察

低温での酸化機構はいくつかの機構が混じった複雑なものである。これまでにFromhold(ref.4)がまとめているが、相境界での反応、および拡散するイオン流または空孔流に関する系統だった定量的な取扱いがなされていない。ここでは先ず酸化反応の初期段階反応機構を説明するため、Fromholdのモデルをさらに発展させた著者によるモデル(ref.5,6)を用いて測定結果に対する解釈をおこなう。金属と水素の反応については律速機構と反応速度の圧力依存性について触れ、実験結果と併せてその機構の推測をおこなう。

4-1. 酸化反応

一般に酸化反応は

の形で表される。酸素、金属原子、または空孔は欠陥として酸化膜を通過して相境界、 Me/Oxide または Me/O_2 にて反応する。

一例として金属がイオンとして膜中を拡散し、酸化膜表面で化学吸着している酸素と反応する場合、これは次の様な部分反応に分けられる。

e) 金属イオンの輸送

f) 酸化膜の形成

Fig.6 にこれらの部分反応を含んだ酸化反応の機構を示す。a) は金属がイオンとして、また、b) は酸素がイオンとして酸化膜を通過する。反応はそれぞれ Oxide/Me 、あるいは Oxide/O_2 で生じる。モデルでは酸化膜中のそれぞれの空孔(欠陥)も金属あるいは酸素イオンと同様に振る舞うものとする。また酸化膜表面では電子のアクセプターとして O_2^- 、 O^{2-} 、 O^- が考えられる。

電子流については、酸化物中では充分熱励起された電子のみが伝導帯を流れるが、酸化膜が充分薄ければ金属と表面との間に酸化膜を通してトンネル電子電流が容易に生じる。Cabrera と Mott(ref.7) はこのトンネル電流により表面電荷が維持され、酸化膜中に生じる強電界 ($\sim 10^5 \text{ V/m}$) によりイオンがよりたやすく輸送されることを最初に見出した。ここではイオン流が律速となる。この電界は化学吸着した酸素イオンにより維持されるので、それに必要な表面酸素イオンの存在は重要である。酸化膜を通り抜けるトンネル電流は膜厚約 3 nm までは大きい、これを越えると指数関数的に小さくなる(4)。この領域ではトンネル電子電流が全体の反応速度を律速することになり、電界は著しく小さくなる。厚い酸化膜では熱電子流が大きくなる。流量は初期のトンネル電流に比べて数桁以上小さいが、温度が高い場合、あるいは長時間酸素に曝される状態では重要となる。

モデルでは単純化のため、1種類のイオン流、2種

Fig.6 Partial steps in oxidation: a) metal ion interstitials, b) oxygen ion interstitials prevailing in the oxide.

類の電子流（トンネル電子流と熱電子流）、および1種類の化学吸着種について計算をおこなった。実験が近似的に一定反応速度でおこなわれるため、一定温度にてイオン流（反応速度）をパラメーターとした。任意の膜厚においてイオン流と電子流の和が零になることを条件に膜中の各濃度、ポテンシャルを数値計算してゆき、膜厚にたいするその時の圧力を算出し、イオン流との比から反応確率を計算した。

室温での酸化実験は約 $0.1 \text{ ML O}_2 / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 程度の速度でおこなわれた。反応確率曲線には反応速度依存性が見られたが、このモデルを用いて計算した反応確率の反応速度依存性を Fig.7 に示す。Fig.2 と比較して良い一致が見られる。Fig.7 では上部に酸化膜にかかる電位を、下部に反応確率を吸着量の関数として示してある。電位差の増加傾向は反応が初期状態であり、電位差が吸着量と共に増加していくことを示している。計算では酸化膜に電位差が生じている状態ではトンネル電子流は充分大きく、イオン流が全体の反応速度を律速することが明らかとなった。それゆえ反応確率が1である間は表面での気相からの酸素イオン供給量、即ち表面へ到達する酸素流、または分子から原子への解離速度が全体の反応速度を律速し、反応確率が1より小さくなると電位差が生じ始め、酸化膜中

Fig.7 Reaction probability and potential V as a function of layer thickness d .

のイオン流が律速となることが分かる。反応速度が大きい場合、即ち圧力の高い場合には結果的に化学吸着しているイオン濃度が増加するので反応確率が1でのプラトーが短くなり電位差が形成され易くなることが分かる。

4-2. 水素化反応

金属表面と水素の反応は、次のようにいくつかの部分反応に分けられる。

- g) 物理吸着 $\text{H}_2 (\text{gas}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{Phys})$
- h) 化学吸着 $\text{H}_2 (\text{Phys}) \rightarrow 2 \text{H} (\text{Chem})$
- i) 表面から酸化膜への進入
- j) 酸化膜中での拡散
- k) 酸化膜から水素化物への進入
- l) 水素化物中での拡散
- m) 水素化物から金属への進入
- h) 金属中での拡散

この中で特にhとj又はlの部分反応は他の反応に比べて遅く、全体の反応速度 v を律速する。両者とも熱活性化過程によるものであり、 v は活性化過程の手前の水素濃度に比例する。hの反応、即ち解離反応では物理吸着している水素分子の濃度、j以降の反応（酸化膜の透過または拡散）では、例えば酸化膜の透過反応速度は化学吸着している水素原子の濃度に比例

する。これらの濃度と気体水素の圧力の関係はそれぞれ

$$\begin{aligned} C_{H_2} \text{ (Phys)} &\sim P_{H_2} \\ C_H \text{ (Chem)} &\sim \sqrt{P_{H_2}} \end{aligned}$$

となる。即ち v の圧力依存性を測定することにより律速段階を決定できることになる。このモデル計算に関する詳しい記述は(ref.8)を参照されたい。

Fig.2 では、チタンの清浄表面と水素の反応における r 曲線のプラトーは約 10^{-2} に位置している。これは表面に衝突する 100 個の分子の内 1 個が反応する量である。ここでの v の圧力依存性が 1 次であることより反応は水素分子の解離が律速していることが分かる。表面に酸素が存在することにより v 、および r は徐々に小さくなっていく。これは表面での解離反応速度が小さくなっていくことを示している。ここで解離反応を促進する方法としてニッケルを蒸着することにより v を増加させることが期待できた (Fig.3)。ここでの v が圧力の平方根に比例することより、透過・拡散が律速反応であることは明瞭で、解離反応が内部反応より速くなったことを示す。律速段階は酸化膜中の透過が可能性として最も大きいと考えられる。解離反応についてはその機構を電子相互作用の立場から計算している Norskovらの仕事がある 9)。水素分子が表面に物理吸着している場合、表面からの電子が分子内の非結合軌道に進入することにより解離反応の活性化エネルギーが著しく小さくなることが見出されている。酸化膜の表面電子状態と解離反応との関連は興味あるテーマであろう。

5. まとめ

体積法を用いてチタンの酸化、及び水素化における反応のカイネティクスの測定をおこない、それぞれの反応における律速機構の推測をおこなった。

酸素との反応では 0.1 ML/min 程度の一定反応速度において、反応確率が 1 のときは表面に達する酸素流、または解離速度が律速し、 r_{O_2} が下がり始めると酸化膜に電位が生じ始めイオン流が律速する。水素との反応では、チタン金属表面上または数 ML の酸化物層が存在する場合には水素分子の解離反応が全体の反応速度を律速する。水素の反応確率が 10^{-5} を下回り、表面が殆ど不活性となった場合、ニッケル薄膜が触媒として働く。このとき膜内部での透過過程が律速段階となる。

材料表面とガスとの反応の性質の基礎的な立場からの研究は、例えば触媒の表面汚染の問題や、材料の表面処理プロセスの条件設定等、応用面で役立つことが多い。

Reference

- 1) E. Fromm, H.G. Wulz, J. Less-Common Met. 101 (1984) 469
- 2) O. Mayer, Dissertation, Universität Stuttgart (1977)
- 3) E. Fromm, "Non-Stoichiometric Compounds-Surface, Grain Boundaries and Structural Defects" edited by J. Nowotny and W. Weppner, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 1989
- 4) E. Fromm, V. Grajewski, H. H. Uchida, "Plasma Surface Engineering" edited by E. Broszeit et.al. DGM Informationsgesellschaft-Verlag, Bonn 1989
- 5) K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer, Berlin 1966
- 6) N. Cabrera, N. F. Mott, Rept. Phys. 12(1949)
- 7) E. Fromm, H. Uchida, B. Chelluri, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 410-418 (1983)
- 8) J. K. Norskov, S. Holloway, N. D. Lang, Surf. Sci. 137 (1984) 65
- 9) H. G. Wulz, E. Fromm, J. Less-Common Met. 118 (1986) 303
- 10) H. H. Uchida, E. Fromm J. Less-Common Met. 131 (1987) 125

以上