HEED による金属表面の酸化機構の研究

本 間 禎 一*

(昭和50年10月28日受理)

HEED Studies of Oxidation Mechanism of Metal Surfaces

Teiichi HOMMA

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

(Received October 28, 1975)

1. ま え が き

100 eV 程度の低エネルギー電子回折 (LEED) が結晶の表面構造の解析に関して高い感度をもっていることは知られている。Newman と Pashley¹⁾ は、比較的高いエネルギー (10~100 keV) の電子による反射電子回折 (RHEED) が LEED に相当する感度で表面層を検出できることを指摘している。

電子のエネルギーが高くなると物体に対する透過能が高くなり、また波長が短く ($0.122 \sim 0.037 \text{ \AA}$) になるので回折角が小さくなり、散乱は電子が進む前方へと集中する。従って表面層による回折を観察するためには電子線を表面にすれすれに入射 (入射角 $< 2^\circ$) させて反射回折させる必要がある。この場合に、表面層に対する入射電子線の感度は表面の微視的凹凸に強く影響されるので、平滑な試料表面を用いねばならない。

Sewell ら²⁾ は、 10^{-8} g/cm^2 レベルの吸着層の検出が、注意深く平滑にした金属表面に対して可能であることを示した。

一方、入射電子線が表面の形態に敏感であることは、見方を変えれば、RHEED が表面形態の観察手法として利用できることを示唆している。

ここでは、“金属酸化機構の HEED による研究”を一つの事例研究として、HEED の特徴およびその限界と可能性を概観したい。

なお、HEED としたが、その意図は、以下で主に述べるのが反射電子回折についてであるが、透過電子回折についても若干述べるので両者を含める意味でこの様に表わした。

2. 酸化機構の HEED による研究

金属の酸化には乾食と湿食 (腐食化学の分野でいう dry corrosion と wet corrosion) があるが、“真空”に直接関係があるのは、主として前者であるので乾食すなわち“熱酸化” (thermal oxidation) に限定する。

図1は酸化の過程を模式的に示したものである。過程は大きく二つに分けられる。すなわち、初期の吸着過程とその後に続く酸化物形成過程であって、それぞれの過程で HEED からえられる情報が異なるので、以下では、それぞれについて述べる。

なお、HEED からえられる情報としては次の様なものがある。

- 形成酸化物の同定
- 形成条件
- 熱的または化学的安定性

図1 酸化の過程

* 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木)

- d. 形成物の方位およびエピタキシー関係
- e. 酸化速度

2.1 HEEDの特徴

表面構造の研究手段としての HEED は LEED と相補の関係にあるので LEED と比較しながら HEED の原理と特徴を初めに簡単に述べよう。

既に指摘した事だが、HEED は入射方向に近い小角範囲内に強い回折パターンを生じ、これによって表面構造と気体吸着層構造に関する情報をえることができる。

HEED は回折角が小さいので、 $(\sin \theta / \lambda)$ の値が $1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度であり、これは LEED と同程度であって両者の原子散乱因子がほぼ同じであることを意味している。従って LEED における単分子層からの背面反射回折パターンと同程度に明瞭な HEED 回折パターンが期待できる。

両者共、動力学的理論を、パターンを解釈する際に必要とすることがある³⁾ が、実際上は LEED の方がより複雑であり、たとえば原子散乱因子の計算に用いた近似は、1 kV 以下では成り立たないなどの事情がある。

電子線の 1 次の散乱のみを考えた運動学理論による回折条件を、エバルト球作図によって比較してみよう。

図 2 は、加速電圧がそれぞれ 40 kV と 100 V の HEED と LEED に対する作図である。エバルト球半径は HEED が $17 \text{ \AA}^{-1}$ 、LEED が $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ であり、回折条件が異なる。すなわち、HEED の場合に電子線の波長が短いのでエバルト球半径 (波長の逆数に比例) が長くなり、球面を平面にほぼ近似できるので、O ラウエ層上の逆格子点がエバルト球に接して、回折パターンが同図(c)の様になる。

一方、LEED の場合にはエバルト球半径が短いので図(e)の如く 4 および 5 ラウエ層上の逆格子点と交わり、回折パターンは試料後方のスクリーン上に図(f)の様になる。

図 2 HEED と LEED の回折原理を示すエバルト球作図 (BCC 結晶) (Siegel と Menadue による)

HEED も LEED も共に、試料表面に対して法線方向には電子は僅かしか透過できないので、回折に寄与する原子面が少なく、従って法線方向の回折条件 (ラウエ回折条件) が自由度をもち、この方向に伸びる。

回折点にならないで線状に伸びるのは、この外、電子線の屈折効果によっても起こる。

試料表面が凹凸をもっていると、電子は突出部を透過することによって実効的に法線方向の多くの原子層からの回折となるので 3 次元ラウエ回折条件が満足されて、回折点を生ずる。酸化物の形成は表面に凹凸をもたらすことが多いので、酸化物からの回折スポットを観測することが可能である。

ここで、LEED と比較しながら HEED の特徴を整理して述べよう。

- (1) 感度を高めるためには小さな入射角が必要である。表面構造を決定するためには、異なる方位からの回折を観察する必要がある。(LEED は試料に垂直入射した電子の回折パターン観察で表面構造の決定ができる)
- (2) 表面凹凸は表面構造に対する感度を減少させる。これは表面の凹凸判定の手掛りになる。(LEED は表面の凹凸に比較的鈍感である。)
- (3) でたらめな方位をもつ表面形成物からの回折は環状パターンをもたらし、これによって構造と物質の同定が可能。(LEED はでたらめ方位をとる結晶体の構造は決められない。)
- (4) HEED は表面層を透過して、下地構造を決定することもできる。(気体吸着は観察中の下地表面を被覆して隠す。)
- (5) 回折パターン分解能は比較的高いが、試料表面に強く依存。(LEED の分解能は低い)

2.2 吸着段階の研究

清浄な金属表面への気体吸着の研究は多くの金属について報告されている。最近の傾向として、LEED と併用して HEED を用いている。

Kennett と Lee⁴⁾ はモリブデンの (110), (100), (111) 面の初期酸化を両方法を併用して研究している。Simmons ら⁵⁾ は銅の (100), (110), (111) 面の初期酸化を両方法を用いて研究している。従来、この様な初期酸化の研究は様な酸化フィルム形成、更に厚いスケール形成まで連続した研究になっていなかった。同様に、酸化スケール形成段階に興味をもつ研究者は初期の吸着段階から連続した研究をしていなかった。一般的に言えば、それはそれで役立つ研究である。しかし、酸化を表面処理の方法として利用する、たとえば Si の表面保護処理としての熱酸化の様な話になると別で、とくに厚さを制御する場合

には最初の表面状態、初期酸化挙動がスケール形成に影響を及ぼしうるので連続した研究が必要となる。筆者はこの様な観点から金属の酸化の研究を行なった。そこで、HEED の利用の具体例として筆者が行った銅の酸化について述べよう。

銅単結晶表面の初期酸化については多くの研究があり、とくに HEED による研究は Grönlund ら⁶⁾が行っているが、前述の如くスケール形成まで連続はしていない

図3 表面処理による回折パタンの変化
(100) Cu 表面, $[001]$ 入射
表面処理: 水素還元+清浄化アルコール

図4 (100) Cu 表面の吸着表面構造を示す RHEED パタン C は入射線, S は下地銅, S_2 は吸着構造, S' は酸化物からの回折線をそれぞれ示す

図5 (100) Cu 面上に形成した3種類の吸着構造
逆格子点で示してある

図6 前処理によって導入された表面構造の変化が酸化が酸化挙動に影響を及ぼしている例, 加速電圧 80 kV: [001] 入射

い.

図3は前処理条件によって表面構造が異なる例である。(a)は比較的低温で清浄化処理をした後、酸素を吸着させた(100)Cu表面で、線条の回折パターンから平滑な表面上に (2×1) 吸着構造ができていることが分かる。

(b)は高温(800°C)で清浄化処理をした後、酸素を吸着させた(100)Cu表面であるが、線条のとぎれから凹凸がある表面上に (2×1) 構造が同定できる。一方、(c)は中間温度で清浄化処理をしたままの表面で、平滑な清浄表面が出現したことが分かる。

なお、これらのパターンは加速電圧 50 kV, 電子線を[001]方位に沿って入射させてえられたものである。

図3(c)の様な清浄表面から出発して、酸素を吸着させたときに観察された吸着構造を図4に示した。線条の回折パターンから Grönlund ら⁶⁾が見出した S_2 構造が同定され、更に酸化物からと思われる S' 構造が観察された。この場合の加速電圧は 80 kV, 電子線の入射方向は[001], (100)Cu 表面からえられたものである。

図5は Grönlund らが報告した(100)Cu 面上の吸着構造で、逆格子点で示してある。 S_1 と S_2 は正方形、 S_3 は六方型と呼ばれており、とくに S_1 は広い温度範囲(250 ~ 1,000°C)で見出されるものである。

前処理条件によって表面構造が変化して酸化挙動に影響を及ぼした例を図6に示した。同図(a)は酸素導入前の(100)Cu 表面で、微細な表面形態変化が認められる。(b)は 15 Torr の酸素を導入した直後で、下地の銅からの回折パターンと共に酸化物からのリングパターンが認められる。(c)は 10 min 後で、下地銅からの回折は認められず、酸化物からの環状パターンのみが認められる。この場合、酸化物はでたらめな方位をもって形成している。

低酸素圧で酸化する際にファセットの様な表面の形態変化が起こることは多くの研究者によって報告されている。図7は、0.1 Torr の酸素圧のもとで 1,000°C, 10 hr の酸化で形成した酸化物とその周囲のファセットを示す。

図7 酸化物の周囲に形成したファセット

フアセット形成と酸化とは密接な関係がある。フアセットの形成のためには酸素ガスなどの吸着気体の存在が必要であって、これらの気体の吸着によって表面エネルギーが変化するので表面の形態変化が起きるのでであると説明されている。

表面のステップとかキンクは活性な場所であると考えられているので、フアセットの存在する場所に酸化物が優先的に形成することが期待できそうであるが、図7にはフアセットが認められない所にも酸化物ができていて一概には言えぬ様である。フアセットは酸化中に形成されるとするモデルも提案されている⁴⁾。

以上に紹介した如く、吸着段階の研究に HEED はほぼ LEED に相当する役割を果すことが分かったが、両者は相補的であると考えて併用することが望ましい。

2.3 酸化物形成段階の研究

この段階では、HEED がその特徴を最も良く発揮する。

最近行った、(001)Cu 表面の Cu_2O のエピタキシャル

図8 表面の方位を僅かにずらして、 Cu_2O のエピタキシー挙動を制御したレプリカ写真 A~D 千種類の中、A が主として形成している

図9 4種類の等価な方位関係が満足されているときの典型的 RHEED パタン、上：[110]入射、下：エピタキシー関係から期待される逆格子図形

挙動に関する研究⁷⁾を通して説明しよう。

金属の酸化としては、吸着段階は言わば準備段階であって酸化物形成段階で初めて酸化がスタートすると見ることもできる。

従って、形成する酸化物が何であるかの同定、形成酸化物の形成条件、その安定性、形成酸化物の方位とエピタキシー関係についての情報は酸化機構を理解して酸化速度を制御するために必要となる。

銅の酸化の場合、単結晶の方位によって酸化速度が著しく異なることが実験的に知られていた。形成する酸化物 Cu_2O は立方構造で、拡散の異方性が無いはずなので、酸化層の中の拡散が律速過程であるならば酸化速度の見掛けの異方性は説明が困難となる。そこで登場したのが短回路拡散説で、これに関連して酸化層の中のモザイク構造が注目を受けた。モザイク構造に直接影響を与えるのは形成酸化物の方位とエピタキシー関係であるの

で、エピタキシー挙動を制御して酸化層内のモザイク構造を意図的に制御できれば、酸化速度を制御することが可能である。そこで先ず、エピタキシー挙動の制御の研究を初めたわけである。前置きが長くなったが、図8はその結果である。

Cu と Cu_2O の間に次の様なエピタキシー関係がある。

- (001) Cu // (111) Cu_2O
- [110] Cu // $[\bar{1}\bar{1}0]$ Cu_2O **A**
- [110] Cu // $[\bar{1}10]$ Cu_2O **B**
- $[\bar{1}\bar{1}0]$ Cu // $[\bar{1}\bar{1}0]$ Cu_2O **C**
- $[\bar{1}\bar{1}0]$ Cu // $[\bar{1}10]$ Cu_2O **D**

A, B, C, D は等価なエピタキシー関係で、図8に示した記号、方位と対応している。

図中の台形4種類の中の1種類**A**がレプリカ写真中に主として見られる。つまり、4種類の中の1種類だけを形成させる様にエピタキシー挙動を制御できたことになる。この制御は、表面の方位を僅かにずらすことによって可能となった。

形成した台形の酸化物の方位関係を詳しく調べるのに HEED が用いられた。

図9は、等価な4種類のエピタキシー関係が成立していることを示す RHEED 図形である。エピタキシー関係から期待される逆格子点の模式図形(下)と一致している。

試料の法線方向、すなわち試料の影端部(図中○点を通る水平線)に直交方向に $(\bar{1}\bar{1}1)$ 逆格子点(すなわち回折点)があることは、酸化物の $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面が下地 Cu(001) 面に平行であることに対応している。入射方向 $[110]$ に対して、互いに双晶関係のエピタキシー方位(図8の**A, B**の関係)にそれぞれ対応して長方形の逆格子パターン(図9の点線と1点鎖線)が観察される。逆格子パターンと観察された RHEED 図形は良く一致している。一方、図8に示した試料の場合、その RHEED パターンは様子を異にしている。タイプ**A**のみが形成しているので $[110]$ 方位から電子線を入射した回折図形は対称のパターンにならない(図10)。しかも (111) 面が $(001)\text{Cu}$ に平行ではなく少し傾斜している。傾斜角は約 10° で、このことは $(332)\text{Cu}_2\text{O}$ が下地 Cu 面に平行であることを意味する。事実、試料表面の法線方向に Cu_2O の $[332]$ 回折点が認められ、更に電子線を $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向から入射した回折パターンからも確かめられる。 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 入射の場合にパターンは左右対称に出る(図9参照)。

従来、Cu 単結晶薄膜による透過 HEED 観察では 10° 程度の傾斜は判定が困難であるため確かめられていなかった。RHEED は分離能が高いので、検出が可能になっ

図10 図8の試料の RHEED パターン

たものである。

図10の $[110]$ 入射回折パターンにはもう一つ興味あるスポットが見られる。異なる形状のスポットが共存することで、“彗星”の様に2本の尾を引いている。これらは非対称の配列をしている(すなわち 10° 傾斜した長方形パターン)。つまりタイプ**A**の酸化物からのパターンで、この尾は形状効果によるものと考えられる。この“尾”の開き角から、酸化物を取り囲んでいる結晶面の指数の手掛りがえられる。

図11 (100) Cu 表面に形成した酸化物の (a) 明視野像, (b) 透過回折, (c) 暗視野像

薄膜の透過 HEED の話がでたついでに HEED のもう一つの手法である透過回折について少し述べよう。

この方法については、たとえば薄膜単結晶の初期酸化の研究⁸⁾ などがあるが、これらの試料の表面については平滑度などの情報が必ずしもえられていないので、ここでは触れないことにする。

試料の表面が同定された後に酸化を進行させて RHEED で観察する場合に、次に問題となることは酸化皮膜が厚くなったとき表面近傍の情報しかえられないことである。この様なとき、酸化皮膜のみを剥ぎ取って透過 HEED で観察する必要がある。

図12 (100) Ni 表面に形成した酸化物の透過視野像(a)(b), と回折パターン(c)

この手法に関しては、たとえば合金に形成した酸化皮膜の観察など実用的多結晶材料については文献⁹⁾を参照して頂くことにして、ここでは同定された表面上に形成した酸化皮膜に応用した二三の例を紹介する。

図11は、表面の清浄化処理の後、0.8 Torr の酸化圧で400°C、5 min 酸化した (100)Cu 表面に形成した酸化物のレプリカ写真(a)である。黒い菱形はレプリカ作製の際に、下地金属から剝離してレプリカのカーボン膜側へ移った酸化物である。これを透過電子回折したパターン(b)から、ほぼ単結晶であることが分かった。そこで、制限視野を用い、回折スポットの (111)回折条件で暗視野像をえた(c)。回折模様から結晶内部の微細組織の情報がえられる。エピタキシー関係および形成条件を調べた結果、蒸着薄膜の場合と類似するエピタキシー温度が酸化にも存在して、(100) Cu表面の場合に400~500°C間であることが明らかになった¹⁰⁾。

別の例として、図12は表面清浄化処理の後、0.7 Torr の酸素中で酸化した (100) Ni 表面に形成した~1,200 Å の厚さの酸化皮膜を剥ぎ取り、それぞれ異なる回折条件で透過暗視野像を観察したもので、エピタキシャル成長した NiO 皮膜内の配向が分る。

3. 限界と可能性

表面分析の一つの方法として RHEED を利用する際に問題となることは真空度である。超高真空中で表面処理と観察ができる RHEED 装置がつくられているが、二つのタイプに分けることができる。一つは、UHV 系に電子光学系を加えたもの、他は電子顕微鏡に UHV 試料室を加えたもので、一長一短がある。前者の場合に電子光学系は簡易形で、1 段若しくは 2 段の電磁レンズ系を用いるものが多い。分解能の点で後者に劣るが到達真空度は高い。一方、後者は高い分解能はえられるが、到達真空度は低く、試料室内の空間的余裕がないので他の手法を併用するのが困難である。

ところで、RHEED は LEED と共に表面構造に関する情報はえられるが、表面の成分元素に関する情報は直接にはえられないので、元素分析法を併用する必要がある場合にある。Kennett ら⁴⁾は RHEED と LEED に AES を併用してモリブデンの酸化の研究を行っている。また Sewell ら¹¹⁾は RHEED に X 線分析を併用した。彼らは、ステアリン酸鉛の分光結晶を用いて酸素の分析に成功している。

多結晶の表面形成物の検出、同定は RHEED では可能であるが、散乱によるバックグラウンド強度が高くなる傾向があるので S/N 比は悪く、コントラストが低下する。

加速電圧の選択に関しては、むしろ高い方が鮮明なパターンがえられるが、電子の侵入深さが増えるので高過ぎないことが必要である。一方、低い場合にはエパルト球の平面近似が成り立たなくなるので線条パターンの観察には不利になる。30~50 kV が適当な加速電圧と言える。

簡易形 RHEED を試作した¹²⁾経験によれば、加速電圧は低過ぎるよりやや高めが望ましいが、高いとき漏洩してくる X 線に注意する必要がある。

RHEED の分解能は LEED より高いが、一般に用いられる試料の寸法が数 mm あるので、電子線が通る数 mm の長さの平均の情報をえることになると同時に測定精度にも影響するので精度は 1% 程度となる。

以上述べた如く、多くの限界はあるが酸化の研究に関しては LEED より有効である。

もう一つ、RHEED の可能性として表面の形態分析への応用が挙げられる。

Menadue と Siegel¹³⁾は、2 段の電磁レンズ系を用いて微小点に絞った電子ビーム (35 μφ) と回折電子線の強度測定用の 50 μ 幅のアパーチャをもつファラデーカップによって RHEED パターンの線条の長さ方向の強度変化を測定した。一方、表面の微視的形態についてはとくに、ファセットと亜結晶粒に基づく 7 種類のモデルを考え、それぞれに対して入射角を変えたときの強度曲線の変化の傾向を理論的に求め、W (001) 面について実測した結果と比較して予測曲線と実験結果が良く一致することを示した。この方法は、数 100 Å 程度より大きな微視的形態（とくにファセット）の同定に利用できるもので、表面の形態分析法として応用できそうである。

強度曲線の測定に際しての測角精度が 0.5° であって、その測定用試料は (001) 面から 0.2° 以内で表面が切斷、研まされたもので、この様な注意を払うことによって表面の形態を評価できる可能性を示した点で興味のあるものである。

透過電子回折法によって酸化物薄膜の物質同定、結晶構造、配向性、組織などの情報をえる場合の問題として多層構造酸化物がある。透過法は厚さ方向の平均的情報であるので、えられた情報の判定は注意する必要がある。

薄膜透過法は常に応用できるものではない、とくに酸化皮膜の剝離が困難であるときおよび剝離して状態が変化するときには応用できないので一般的方法ではないと言える。

合金の酸化、多結晶、ランダム方位試料の場合にも HEED の応用には限界が生ずる。

従って、場合に応じて HEED の特徴を活用することが

一般的処方と言うことになる。

4. あとがき

ここで、事例研究的に紹介した話は、多くが単結晶に関する物であった。単結晶の酸化の研究に HEED を利用することは、バラエティに富んだそして時には美しい回折模様を眺められる楽しみのゆえだけではなく、格好の扱い易い題材として古くから多くの研究者が手懸けてきた。ある時には回折理論の検証のために、いずれも、ややアカデミックな色彩が強いものであったように思える。

単結晶が実用材料として利用されている今日では様子が変わってきた。単結晶の酸化に関する研究がそのまま実用研究につながる場合がでてきた。HEED の手法がその様な場合に、どう利用できるかについて若干でもご参考にして頂ければ筆者にとって幸である。

最後に、本稿で使用した HEED 写真の多くは米岡俊明氏（現在東大原子力工学科所属）撮影のものであることを記し、合わせて感謝の意を表したい。

〔文 献〕

- 1) R. C. Newman and D. W. Pashley: *Phil. Mag.*, **46** (1955) 917.

- 2) P. B. Sewell, M. Cohen and D. F. Mitchell: *Surface and Interface I*, Chemical and Physical Characteristics, ed. J. J. Burke, N. L. Reed and V. Weiss (Syracuse Univ. Press, 1967) p. 53.
- 3) S. Miyake and K. Hayakawa: *J. Phys. Soc. Japan*, **21** (1966) 363.
- 4) H. M. Kennett and A. E. Lee: *Surface Science*, **48** (1975) 591 ~ 648.
- 5) G. W. Simmons, D. F. Mitchell and K. R. Lawless: *Surface Science*, **8** (1967) 130.
- 6) F. Grønlund and P. E. Højlund Nielsen: *Surface Science*, **30** (1972) 388, *ibid.*, **33** (1972) 399.
- 7) T. Homma and T. Yoneoka: *J. appl. Phys.*, **46** (1975) 1459.
- 8) 坂田茂雄: 日本金属学会会報, **7** (1968) 609
- 9) 中山忠行: 金属表面の化学 (日本金属学会セミナーテキスト, 1971) p. 127.
- 10) 本間禎一, 米岡俊明, 松永茂樹: 第4回結晶成長国内会議予稿, 東北大 (1972) p. 25.
- 11) P. B. Sewell and M. Cohen: *Appl. Phys. Letters*, **11** (1967) 298.
- 12) 米岡俊明, 本間禎一: 第14回真空に関する連合講演会予稿 (1973) 東京, p. 63.
- 13) J. F. Menadue and B. M. Siegel: *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai (John Wiley & Sons, Inc., (1968) 64-1.