

JAERI-Tech

2004-046



JP0450516



Ti (0001)表面における超音速酸素分子ビーム誘起初期酸化反応

2004年6月

小川 修一*・高桑 雄二*・石塚 眞治*・水野 善之*
頓田 英機*・本間 禎一*・寺岡 有殿・吉越 章隆
盛谷 浩右・鉢上 隼介

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibarakiken 319-1195, Japan.

Ti (0001) 表面における超音速酸素分子ビーム誘起初期酸化反応

日本原子力研究所関西研究所放射光科学研究センター

小川 修一^{*1}・高桑 雄二^{*1}・石塚 眞治^{*2}・水野 善之^{*3}・頓田 英機^{*4}・本間 禎一^{*5}

寺岡 有殿・吉越 章隆・盛谷 浩右・鉢上 隼介

(2004年2月27日受理)

Ti (0001) 表面の初期酸化過程を調べるために、SPring-8 の BL23SU に設置されている表面化学実験ステーションの表面化学反応分析装置を用いて、酸素分子の初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性を調べた。その結果、酸素分子の並進運動エネルギーが増加すると初期吸着係数は単調に低下していくことが明らかとなった。Si (001) 表面との比較から、Ti (0001) 表面への酸素分子の解離吸着過程は、物理吸着状態を経由した解離吸着 (Trapping-mediated dissociative adsorption) であることがわかった。また酸素分子の吸着過程が物理吸着状態を経由していることを確かめるために初期吸着係数の酸素分子ビーム入射角度依存性を調べた。その結果、初期吸着係数は分子ビームの入射角度に依存せず一定であることがわかった。このことから Ti (0001) 表面上の酸素分子の吸着過程は物理吸着状態を経由していることが確かめられた。以上のことから Ti (0001) 表面への酸素分子の解離吸着過程は Trapping-mediated dissociative adsorption 機構で進行すると結論される。

関西研究所 : 〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

*1 東北大学、*2 秋田高専、*3 スタンフォード大学、*4 熊本大学、*5 千葉工業大学

Initial Oxidation of Ti(0001) Surfaces Induced by Supersonic Oxygen Molecular Beams

Syuichi OGAWA^{*1}, Yuji TAKAKUWA^{*1}, Shinji ISHIDUKA^{*2}, Yoshiyuki MIZUNO^{*3},
Hideki TONDA^{*4}, Teiichi HOMMA^{*5},
Yuden TERAOKA, Akitaka YOSHIGOE, Kousuke MORITANI and Shunsuke HACHIUE

Synchrotron Radiation Research Center
Kansai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Mikazuki-cho, Sayou-gun, Hyogo-ken

(Received February 27, 2004)

We investigated the correlation between initial sticking coefficient and O₂ transitional kinetic energy to understand O₂ adsorption processes at the Ti(0001) surface via photoemission spectroscopy for O-1s and Ti-2p core levels using the surface reaction analysis apparatus, installed at the JAERI soft x-ray beamline BL23SU in the SPring-8. We observed the decrease of initial sticking coefficient of O₂ molecules at the Ti(0001) surface with increasing O₂ transitional kinetic energy. From comparison with surface oxidation mechanisms of Si(001) by supersonic O₂ molecular beams, we concluded that the O₂ adsorption at the Ti(0001) surface proceeded by a trapping-mediated dissociative adsorption mechanism. The constant dependence of the initial sticking coefficient on incident angle of O₂ beams also suggested the propriety of the trapping-mediated surface reaction mechanism.

Keywords : Ti(0001), Oxygen Molecule, Oxidation, Supersonic Molecular Beam, Photoemission Spectroscopy, Initial Sticking Coefficient

*1 Tohoku University, *2 Akita National College of Technology, *3 Stanford University,

*4 Kumamoto University, *5 Chiba Institute of Technology

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	1
2.1 表面化学反応分析装置	1
2.2 超音速分子ビーム発生装置	2
2.3 試料	2
2.4 X線光電子分光測定	3
3. 実験結果と考察	4
3.1 O-1s 光電子ピークと Ti-2p 光電子ピークの時間変化	4
3.2 O-1s 光電子ピークの面積強度	4
3.3 酸化膜厚	4
3.4 LEED 像	5
3.5 初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性	5
3.6 初期吸着係数の酸素分子ビーム入射角度依存性	6
4. 結論	6
謝辞	7
参考文献	7
付録1 超音速分子ビームの並進運動エネルギーの簡便な計算方法	22
付録2 超音速分子ビームの粒子束密度の実測方法	24

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental	1
	2.1 Surface Chemical Reaction Analysis Apparatus	1
	2.2 Supersonic Molecular Beam Generator	2
	2.3 Sample	2
	2.4 X-ray Photoelectron Spectroscopic Measurements	3
3.	Experimental Results and Discussion	4
	3.1 Time Evolutions of O-1s Photoelectron Peak and Ti-2p Photoelectron Peak	4
	3.2 Area Intensity of O-1s Photoelectron Peak	4
	3.3 Oxide-layers Thickness	4
	3.4 LEED Images	5
	3.5 Dependence of Initial Sticking Coefficient on Translational Kinetic Energy	5
	3.6 Dependence of Initial Sticking Coefficient on Incident Angle of O ₂ Molecular Beams	6
4.	Conclusions	6
	Acknowledgements	7
	References	7
	Appendix 1 Estimation of Translational Kinetic Energy	22
	Appendix 2 Evaluation of Flux Density	24

1. はじめに

チタンは軽量かつ強靱で、耐蝕性が高く、生体適合性が良いなどの優れた特長を有する金属であるため、古くから広い用途に利用されてきた。一方、チタン表面はチタンサブレーションポンプのように真空ポンプとしても使用されるほど非常に活性なため気体分子を表面に吸着して劣化することから、表面保護のために酸化膜や窒化膜を形成して表面を不動態化することが必要とされている。また、最近ではチタン極薄酸化膜は光触媒、高誘電率 (high-k) ゲート酸化膜、超親水性/撥水性薄膜などに応用できる可能性があることから、機能性材料としても注目されてその用途の拡大が期待されている。

このようなチタン酸化膜の表面機能性の多くは、表面欠陥 (局所的に化学組成が TiO_2 から TiO_x ($x < 2$) に変化している部分) が関与して発現すると考えられている。そこで、金属チタンの表面酸化プロセスを工夫してチタン酸化膜の表面欠陥を制御できれば、チタン酸化膜の表面機能性の向上につながると期待される。そのためにはチタンの初期酸化過程をよく理解することが重要である。これまでのチタン表面の酸化過程に関する研究は、X線光電子分光^{1,2)}、オージェ電子分光^{3,4)}、紫外線光電子分光^{5,6)}などの分光学的な手段を用いて、酸素吸着量の変化、化学組成分析、チタン酸化状態の化学結合分析などが行われてきた。しかし、チタン表面は非常に活性なため水素を大量に吸蔵し、また、酸素もよく固溶するため⁷⁾、酸素分子の初期解離吸着過程についてはまだ十分に明らかにされていない⁸⁾。そこで、チタン表面の酸化状態を制御するためには、第一にチタン単結晶表面に対する酸素分子の解離吸着過程を明らかにすることが重要であると考えた。

ところで、Si(001)表面に酸素分子が衝突すると解離吸着が起ることが知られている。この初期解離吸着過程は酸素分子の初期吸着係数 (S_0) に対する酸素分子ビームの並進運動エネルギー (E_i) 依存性から明らかにされている⁹⁾。室温での初期吸着係数はガス吸着のときに最も大きく、並進運動エネルギーが増すにつれて急激に減少し、約 $E_i = 0.23$ eV で極小となる。その後は並進運動エネルギーと共に増加して $E_i = 1$ eV 以上ではほぼ一定値となる。このような並進運動エネルギー依存性は、 $E_i = 0.23$ eV 以下では物理吸着状態を経由した解離吸着過程が支配的で、 $E_i = 0.23$ eV 以上では直接的な解離吸着過程が支配的になることが原因であると解釈されている。従って、チタン表面における酸素分子の初期解離吸着過程も同様の手法を用いて明らかにすることができると期待される。そこで本研究では Ti(0001)単結晶表面に超音速酸素分子ビームを照射して酸化させ、0-1s 光電子ピーク強度の時間変化から S_0 の相対値を求め、 E_i や酸素分子ビーム入射角度 θ との相関をとり、Si(001)表面での結果との比較から Ti(0001)表面における初期解離吸着過程について検討した。

2. 実験

2.1 表面化学反応分析装置

実験は全て大型放射光施設 (SPring-8) の原研軟X線ビームライン (BL23SU) の表面化学実験ステーションに常設されている表面化学反応分析装置 (SUREAC2000) を用いて行った¹⁰⁻¹²⁾。表面化学反応分析装置の全体構成を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。

試料はまずロードロック室に投入される。ロードロック室は真空排気開始後 10 分以内で 1.3×10^{-5} Pa 以下の圧力まで真空排気される。隣の表面クリーニング室に試料ホルダーを搬送する。表面クリーニング室では Ar^+ イオンスパッタリングと加熱処理を繰り返して Ti(0001)表面の予備的なクリーニングを行った。試料の加熱は試料ホルダーの裏面から直流通電したタンタルリボンヒーターの熱放射により行った。試料

温度の目安として試料の裏面に1 mmまで近接しているクロメル-アルメル熱電対で測定される温度を用いた。クリーニング終了後、後述するように低エネルギー電子回折 (Low-Energy Electron Diffraction : LEED) 像によって Ti(0001) 1x1 構造を確認した。 2.0×10^{-8} Pa 以下の圧力に保たれた走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) 室を経由して、 3.0×10^{-8} Pa 以下の圧力に保たれた表面反応分析室の試料マニピュレータに試料を設置した。この表面反応分析室にはX線源 (Mg/Al ツインアノード型) と Ar⁺ イオン銃が具備されている。また、単色放射光と超音速酸素分子ビームを導入できる。そのため、クリーニングの度毎に表面クリーニング室まで試料を搬送しなくてもその場クリーニングを行うことができ、クリーニング終了後ただちに超音速酸素分子ビームを照射開始できるため、クリーニングされた Ti(0001) 表面に対する真空チェンバ内の残留ガスの影響を極力抑えた実験が可能である。酸化終了後に同じ試料をクリーニングして繰り返し用いた。

2.2 超音速分子ビーム発生装置

本研究において重要な超音速分子ビーム発生装置の側面断面図を Fig. 3 に示す。超音速分子ビームはノズルの先端に開けた直径 0.1 mm の小穴を通して He/Ar/O₂ 混合ガスを真空中に断熱膨張させることによって発生させる。超音速分子ビームの並進運動エネルギーは混合ガスの平均分子量に反比例し、ノズル温度に比例するので、反応ガスの並進運動エネルギーを大きくするためには、少量の反応ガスを大量の軽い不活性ガスに混合してノズルを高温にするのが原則である¹³⁾。ただし、ノズル温度を高温にすると分子の振動・回転温度も高くなる。断熱膨張の際に回転温度は低下するが、振動温度は下がりにくい性質がある。つまり、ノズル温度を変えると一般的には並進運動エネルギーだけでなく分子の振動や回転のエネルギーも変化する。そこで、本研究では初期吸着過程の並進運動エネルギーによる依存性だけを調べるために、ノズル温度は設定可能範囲内で最高温の 1400 K とし、ガスの混合比を変化させることで並進運動エネルギーを変化させた。並進運動エネルギーの簡便な計算方法を付録 1 に示す。並進運動エネルギーの幅はピークエネルギーの 10% 以上はあると見込まれるので、実際には、0.45 eV から 2.25 eV の間で 0.15 eV 間隔で制御した。

超音速酸素分子ビームの粒子束密度は、表面反応分析室の圧力上昇、真空排気速度、ビームの断面積、混合ガスの成分比率から求められる。その実測方法を付録 2 に示す。ガス成分比率は分子ビーム検出用の質量分析器を用いてビーム中心での値を計測した。圧力上昇は表面反応分析室の電離真空計で実測した。分子ビームの断面積と真空排気速度には実測値を用いた。超音速酸素分子ビームの粒子束密度は並進運動エネルギーによって異なる。並進運動エネルギーを低下させるために Ar を混入させるが、酸素分子より重い Ar が酸素分子を押しつけてビームの中心に集中してくる効果で、酸素分子の粒子束密度は並進運動エネルギーが小さいほど小さくなる傾向がある。

今回の実験で用いた超音速酸素分子ビームの場合には、

$$E_t = 0.45 \text{ eV} \quad 7.08 \times 10^{13} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{酸素分圧 } P_{\text{O}_2} = 2.4 \times 10^{-5} \text{ Pa 相当}),$$

$$E_t = 2.25 \text{ eV} \quad 2.06 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{酸素分圧 } P_{\text{O}_2} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ Pa 相当}),$$

であった。

2.3 試料

試料には大きさが 7 mm × 7 mm × 1 mm (厚さ) のチタン単結晶を用いた。面方位は(0001)である。この単

結晶は熊本大学において高純度チタン原料(99.995%)から歪焼鈍法により作成された^{14, 15)}。試料表面を機械研磨した後に、室温で HNO_3 : $\text{HF} = 1 : 1.5$ の溶液を用いて化学研磨した。さらに、試料を表面クリーニング室に搬送後、

Ar ⁺ イオンスパッタリング	1 keV	1.5 μA	20 分間
アニーリング	873K		30 分間

を繰り返すことによって表面清浄化を行った。クリーニング終了後にLEED観察し、Ti(0001)1×1構造が観察されることから良好な清浄面であることを確認した¹⁶⁾。清浄なTi(0001)1×1表面のLEED像をFig. 4に示す。明るいスポットが六角形のパターンを構成し、それ以外のスポットが現れていないことから試料表面は確かに(0001)面であることがわかる。また、試料を7 mm角の範囲で動かしながらLEED観察を行なっても、この六角形以外のスポットパターンは現れなかった。このことから、この試料は7 mm×7 mmの表面全域で結晶粒界を含まない単結晶であると考えられる。

873Kまでの加熱処理の終了後に試料温度を室温まで低下させる間に表面反応分析室内の残留ガスが試料表面に吸着するため清浄性が失われる。ガス吸着量を極力抑えるために、液体窒素トラップを用いて残留ガスを予めできるだけ吸着しておき、また、液体窒素を試料マニピュレータにも入れて試料温度を室温まで迅速に下げた。これによって10分以内に試料温度を室温まで戻すことができた。このようにして得た清浄表面のX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)スペクトルをFig. 5に示す。チタン表面で一般的に問題となる塩素や硫黄¹⁷⁾は検出されないことから、光電子分光測定の検出感度以下の密度であると考えられる。わずかに酸素の光電子ピークが確認された。残留酸素は表面クリーニングを繰り返しても完全には除去できなかつた。ただし、全ての実験において残留量は微小でほぼ等しかったため、クリーニング後に表面に吸着した水分子または酸素分子によるものか、またはチタン試料そのものにもともと固溶している酸素であると考えられる¹⁸⁾。この初期に吸着している酸素は解析ではバックグラウンドとして扱った。

2.4 X線光電子分光測定

X線光電子分光測定におけるX線源としてはSPring-8の高輝度放射光($h\nu = 662.2$ eV)とMgの特性X線(K α 線: $h\nu = 1253.6$ eV)を用いた。使用した電子エネルギー分析器はオミクロン社製EA125-5MCD、X線源はオミクロン社製DAR400である。0-1sとTi-2p内殻準位の軌道エネルギーはそれぞれ約530 eVと約455 eVであるため、光電子の脱出深さは両者ともにほぼ同じで、放射光を使用したときは約1 nm、Mg-K α 線を使用したときは約2 nmと見積もられる。光電子の検出角度は表面に垂直方向とした。放射光を使用する場合にはリアルタイムでその場光電子分光が可能となる特長を活かして、超音速酸素分子ビームと放射光を同時に試料表面に照射して0-1sとTi-2p内殻準位の光電子スペクトルを交互に測定し、それを繰り返した。一方、X線管は酸素ガス雰囲気中では使用することができないため、超音速酸素分子ビームを一定時間照射した後、分子ビームを止めて 3×10^{-8} Pa程度まで真空排気してから、試料を電子エネルギー分析器方向に回転させて光電子分光測定を行った。0-1s光電子ピーク強度が十分に飽和するまで超音速酸素分子ビームの照射と光電子分光測定を交互に繰り返した。初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性の実験では分子ビームは表面に垂直に照射した($\theta = 90^\circ$)。また初期吸着係数の分子ビーム照射角度(θ)依存性の実験は $E_i = 2.25$ eVで行った。

3. 実験結果と考察

3.1 0-1s 光電子ピークと Ti-2p 光電子ピークの時間変化

超音速酸素分子ビームを用いて室温において Ti (0001) 表面を酸化させたときの 0-1s 光電子スペクトルと Ti-2p 光電子スペクトルの酸素照射量依存性を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。Fig. 6 は $E_t = 1.8$ eV の超音速酸素分子ビームを照射して酸化させ、Mg-K α 線を用いて光電子分光測定した結果を、Fig. 7 は $E_t = 2.25$ eV の超音速分子ビームを照射して酸化させ、放射光を用いて光電子分光測定した結果を示す。Ti-2p 光電子スペクトルでは、超音速酸素分子ビームの照射とともに金属チタンの 2p 準位の光電子ピークがわずかに低運動エネルギー側にシフトし、幅が広くなり、高さが減少していく。このようなピーク形状の変化は酸化膜の組成が TiO などの化学シフトの小さい酸化状態へ変化することに対応している⁶⁾。一方、これに対応して酸素の化学結合状態が変化する様子は、0-1s 光電子ピークが酸素照射量の増加とともに高運動エネルギー側にシフトしながら成長することに現れている。

3.2 0-1s 光電子ピークの面積強度

Fig. 6 と Fig. 7 の光電子スペクトルから求めた 0-1s 光電子ピークの面積強度の超音速酸素分子ビーム照射量依存性をそれぞれ Fig. 8 と Fig. 9 に示す。超音速酸素分子ビームの並進運動エネルギーが 1.8 eV のとき、0-1s 光電子ピーク強度は約 1700 L (L : Langmuir $\equiv 1.33 \times 10^{-4}$ Pa·s) まで急激に増加し、その後、約 4000 L まで緩やかに増加し続けた。4000 L を超えると 0-1s 光電子ピーク強度は一定となって酸化は飽和した。ところが、Fig. 6 の Ti-2p 光電子スペクトルは 4000 L 以降もスペクトルの形状が変化し、TiO₂ のピーク¹⁸⁾が大きくなり続けている。また、超音速酸素分子ビームの並進運動エネルギーが 2.25 eV のときは、0-1s 光電子ピーク強度は約 1000 L まで急増し、そこから 5000 L まで緩やかな増加ののちに酸化が飽和した。1.8 eV と 2.25 eV のどちらの場合も 0-1s 光電子ピーク強度が飽和したあとも、Ti-2p 光電子スペクトルの形状は変化し続けている。このスペクトルの形状変化は TiO などの酸化数の低い酸化状態から TiO₂ まで酸化が進行し続けていることを示している。これは、拡散により Ti 原子数が減少するために酸素量が一定のままでも TiO₂ まで酸化が進行すると考えられる。また、 $E_t = 2.25$ eV では 0-1s 光電子ピーク強度は飽和後わずかに減少した。これは試料表面が不動態効果の高い TiO₂ で覆われたために酸素分子の吸着確率が減少するとともに、吸着した酸素がチタン基板の内部に拡散したための変化と考えられる。

3.3 酸化膜厚

おおよその酸化膜厚は金属チタンの 2p 光電子ピーク強度から求めることができる。 $E_t = 2.25$ eV の超音速酸素分子ビームを 25000 L 照射した後の Ti-2p 光電子ピーク強度の金属チタン成分は清浄表面の 0.375 倍となっていた。ここで、清浄表面における Ti-2p 光電子強度を I_M 、酸化後の Ti-2p 光電子スペクトルの金属チタン成分の強度を I 、光電子の平均自由行程を λ 、酸化膜厚を d とすると以下の式が成り立つ。

$$\frac{I}{I_M} = \frac{I_0 \int_d^{\infty} e^{-x/\lambda} dx}{I_0 \int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = e^{-d/\lambda}$$

ここで I_0 は光イオン化断面積、装置応答関数、そして光強度からなる係数、 $\lambda = 2 \text{ nm}^{19)}$ 、 $I/I_M = 0.375$ より酸化膜厚 d は $d = 1.9 \text{ nm}$ と求まり、これは約 4 ML (ML : Monolayer) に相当する。酸素ガスを用いて

室温で酸化させると、60000 Lの酸素曝露で2~3 MLの極薄酸化膜が形成されることが知られている¹⁸⁾。このことから、超音速酸素分子ビームを用いて酸化させると、酸素ガスで形成される酸化膜以上の厚さをもつ酸化膜が形成されることがわかった。このことは0-1s光電子ピーク強度の飽和量からも知ることができる。酸素ガス ($E_k = 0.03$ eV) と超音速酸素分子ビーム ($E_k = 2.25$ eV) で酸化させたときの0-1s光電子ピークの積分強度の酸素照射量依存性をFig. 10に示す。超音速酸素分子ビームで酸化させた方が酸素ガスの場合よりも吸着した酸素の飽和量が多いことがわかる。一方、酸化の初期には酸素ガスの場合の方が酸化速度が明らかに大きい。これは後述するように酸素分子の解離吸着が物理吸着状態を経由して進行するため、並進運動エネルギーが小さい方が初期吸着係数が大きいからである。

3.4 LEED 像

酸化膜の結晶性を調べるために、 $E_k = 2.25$ eVの超音速酸素分子ビームを10000 L照射して酸化させたTi(0001)表面のLEED観察を行なった。このときのLEED像をFig. 11に示す。清浄表面に比べてバックグラウンドの輝度が高くなっているものの、清浄表面と同じ1×1構造を示すスポットが六角形に並んだパターンが観察された。このことは形成された酸化膜がアモルファスや多結晶ではなく、単結晶であることを示している。酸素ガスを用いた室温酸化において、酸化膜がエピタキシャル成長するということはこれまでも報告例がある¹⁹⁾。また酸化膜の表面近傍にはTiO₂などの酸化数の高い酸化物が、Ti基板近傍にはTiOなどの酸化数の低い酸化物が存在する事が報告されている¹⁶⁾。酸化数の低い酸化膜がバッファ層として存在しているためにTiとTiO₂は格子定数が違うにも関わらずエピタキシャル成長できると考えられる。今回の結果から超音速酸素分子ビームを用いた並進運動エネルギー誘起酸化反応の場合でも酸化膜がエピタキシャル成長することが明らかとなった。またLEEDパターンが清浄表面から変化していないことから、酸化膜表面にはTiと格子定数の近い酸化数の低い酸化物が存在している事が示唆される。

3.5 初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性

初期吸着係数 S_0 は酸素の吸着量がゼロのときの酸素分子の吸着確率として定義される。例えば、Si(001)表面の場合、室温から873Kの間では酸素分子の初期吸着係数は一定であることが知られている²⁰⁾。これはSi(001)表面上での酸素分子の吸着において、活性化エネルギーがゼロであることを示している。なぜならSi(001) 2×1構造の最表面にはシリコンダイマーのダングリングボンドが存在するので、この活性サイトで酸素分子が容易に解離吸着するからである。さらに、Si(001)表面に対する酸素分子の初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性から、並進運動エネルギーによってシリコンダイマーのバックボンドやサブサーフェイスのバックボンドでの直接的な解離吸着も確認されている⁹⁾。

本実験ではTi(0001)1×1清浄表面に超音速酸素分子ビームを30秒間照射したときの0-1s光電子ピーク強度を超音速酸素分子ビームの照射量で割り算した量を相対的な S_0 とした。この S_0 の温度依存性や並進運動エネルギー依存性を調べることによって、酸素分子が吸着する過程の反応機構について知ることができる。酸素分子の相対的初期吸着係数の並進運動エネルギー依存性をFig. 12に示す。○は放射光を用いて、●はMg-K α 線を用いて測定した結果である。並進運動エネルギーが大きくなるにつれて S_0 が単調に減少していく傾向が見られ、 $E_k = 2.25$ eVの場合の S_0 は $E_k = 0.03$ eVの場合の S_0 に比べて1/10まで減少した。Si(001)表面でも $E_k = 0.03$ eVから0.23 eVの間では E_k の増加にともなって S_0 が減少する傾向が見られた⁹⁾。このような S_0 の減少は、一般に、物理吸着状態を経由した解離吸着(Trapping-mediated dissociative

adsorption) の機構で反応が進行するためと解釈される。この吸着様式の模式図を Fig. 13 に示す。並進運動エネルギー E_t をもって入射した酸素分子は点線のポテンシャル障壁に衝突する。多くの場合は反応せずに弾性散乱するのみである。接近した酸素分子が点線のポテンシャル障壁に衝突する際にその並進運動エネルギーを表面フォノンの励起という形で表面に移行させると表面に吸着する可能性が増す。一般に物理吸着の安定サイトは化学吸着の安定サイトよりも遠距離に存在するため、いきなり化学吸着の安定サイトには行き着かずにはまず物理吸着状態を取る。点線のポテンシャル曲線と実線のポテンシャル曲線の交差点で相互作用が大きいと活性化エネルギーが小さくなるため、熱エネルギー程度でも物理吸着の安定サイトから化学吸着の安定サイトへ移行しやすくなり、化学吸着状態を取れるようになる。一般には並進運動エネルギーが大きいほど物理吸着状態のポテンシャル井戸の影響を受けにくいいため、物理吸着状態での表面滞在時間は短くなる。従って、化学吸着状態に移行する頻度も小さくなる。そのために初期吸着係数が減少すると考えられる。

3.6 初期吸着係数の酸素分子ビーム入射角度依存性

Ti (0001) 表面上での酸素分子の解離吸着過程が Trapping-mediated dissociative adsorption 機構で進行するのであれば、全ての吸着酸素は物理吸着状態を経由しなければならないため、 S_0 は酸素分子ビームの入射角度に依存しないことが予想される。そこで、 E_t を本研究では最高の 2.25 eV に固定して超音速酸素分子ビームの入射角度 θ を表面から計って 10° から 90° まで変化させて S_0 を測定した。超音速酸素分子ビームを傾けると超音速分子ビームのスポット形状が円から楕円に変化する。その長軸は $1/\sin \theta$ 倍になる。従って、スポット面積も $1/\sin \theta$ 倍になるために粒子束密度は $\sin \theta$ 倍になる。そこで入射角度 θ での 0-1s 光電子ピーク強度を $1/\sin \theta$ 倍して粒子束密度の変化を補正した。 S_0 の入射角度依存性を Fig. 14 に示す。もし垂直方向の並進運動エネルギー成分のみで吸着酸素量が支配されると仮定すると、垂直方向の運動量は θ 傾けると $\sin \theta$ 倍になるので並進運動エネルギーは $\sin^2 \theta$ 倍になって酸素吸着量に入射角依存性が現れるはずであるが、実際には S_0 は θ に依存せずに一定であった。このことは並進運動エネルギーの垂直方向成分も水平方向成分も解離吸着過程には寄与していないことを表している。つまり、Trapping-mediated dissociative adsorption 機構を支持した結果と言える。

ところで、 S_0 に入射角度依存性が見られないということは、特定の入射角度に大きなポテンシャルエネルギー障壁が存在しないことを示している。もし特定の角度に大きなポテンシャル障壁が存在すると、その障壁を乗り越えるために並進運動エネルギーが必要であり、分子ビームの入射がその角度のときに初期吸着係数が小さくなるはずである。 E_t が 2.25 eV ではそのようなポテンシャルの異方性は見られなかった。

4. 結論

Ti (0001) 表面における酸素分子の初期解離吸着過程を明らかにするために、超音速酸素分子ビームを用いて Ti (0001) 表面を酸化させ、初期吸着係数 S_0 の並進運動エネルギー依存性と入射角度依存性を調べた。高輝度放射光と Mg-K α 線を用いて、0-1s と Ti-2p 光電子スペクトルを測定し、0-1s 光電子ピーク強度の酸素照射量依存性から、相対的な初期吸着係数 S_0 を求めた。酸素分子の並進運動エネルギーが大きくなると初期吸着係数が小さくなることが明らかとなった。また、 $E_t = 2.25$ eV で超音速酸素分子ビームの入射角度を変えて S_0 を測定したところ、 S_0 に入射角依存性がないことが明らかとなった。これらの結果から Ti (0001) 表面上での酸素分子の吸着過程は物理吸着状態を経由した解離吸着 (Trapping-mediated dissociative

adsorption) 機構で進行することがわかった。

謝辞

本研究は大型放射光施設 (SPring-8) の原研軟X線ビームライン (BL23SU) に既設の表面化学実験ステーションを活用して行われた。原研および財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) のスタッフの皆様感謝いたします。また、成果の一部は放射光科学研究センターの表面化学研究グループにおける夏期休暇実習「分子を用いたナノ絶縁膜形成とその光電子分光解析」として得られたものである。さらに、他の成果は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「極薄金属酸化膜の形成とその放射光光電子分光解析」の一環として行われた「Ti 表面酸化による極薄不動態膜形成過程の解明：2003A0602-NS1-np」の成果の一部として得られたものである。

参考文献

- 1) Oviedo C.: J. Phys. Condens. Matter, 5, A153 (1993).
- 2) Steven G. L., Bernasek L. and Schwartz J.: Surf. Sci., 45, 880 (2000).
- 3) Roman E., Sánchez-Avedillo M. and de Segovia J. L.: Appl. Phys. A, 35, 35 (1984).
- 4) Azoulay A., Shamir N., Fromm E. and Mintz M. H.: Surf. Sci., 370, 1 (1997).
- 5) Eastman D. E.: Solid State Commun., 10, 933 (1972).
- 6) Johansson L. I., Hagström A. L., Platau A. and Karlsson S. E.: Phys. Stat. Sol. (b), 83, 77 (1977).
- 7) STOUT V. L. and Gibons M. D.: J. Appl. Phys., 261, 488 (1955).
- 8) 水野善之, 本間禎一: 真空, 45, 409 (2002).
- 9) 寺岡有殿, 吉越章隆: 応用物理, 71, 1523 (2002).
- 10) Nakatani T., Saitoh Y., Teraoka Y., Okane T. and Yokoya A.: J. Synchr. Rad., 5, 536 (1998).
- 11) Teraoka Y. and Yoshigoe A.: Jpn. J. Appl. Phys. 38, Suppl. 38-1, 642 (1999).
- 12) 寺岡有殿, 吉越章隆: 放射光, 15, 27 (2002)
- 13) 正嶋宏祐: "実験化学講座 分光Ⅲ", 日本化学会編, 丸善, 東京, 107 (1999); 正嶋宏祐, 篠原久典: 分光研究, 39, 187 (1990).
- 14) Mizuno Y., Tanaka A., Takakuwa Y., Ishida F., Takahiro K., Tonda H., Ishikawa K., Takano T., Ikeuchi T., Okada T., Yamaguchi S. and Homma T.: Mater. High Temp., 17, 13 (2000).
- 15) Mizuno Y., King F.K., Yamauchi Y., Homma T., Tanaka A., Takakuwa Y. and Momose T.: J. Vac. Sci. Technol. A, 20, 1716 (2002).
- 16) 高桑雄二, 石塚眞治, 寺岡有殿, 吉越章隆, 水野善之, 頓田英樹, 本間禎一: 表面科学, 24, 500 (2003).
- 17) Wilde M., 松本益明, 福谷克之, 岡野達雄, 水野善之, 本間禎一: 真空, 45, 458 (2002).
- 18) Frikkel D.P., Kuznetsov M.V. and Shalaeva E.V.: Phys. Met. Metallogr. 85, 452 (1998).
- 19) Tamura S., Powell C. J., Penn D. R.: Surf. Interface. Anal. 11, 57 (1988); 17, 911 (1988).
- 20) Enta Y., Takegawa Y., Suemitsu M. and Miyamoto N.: Appl. Surf. Sci. 100, 449 (1996).

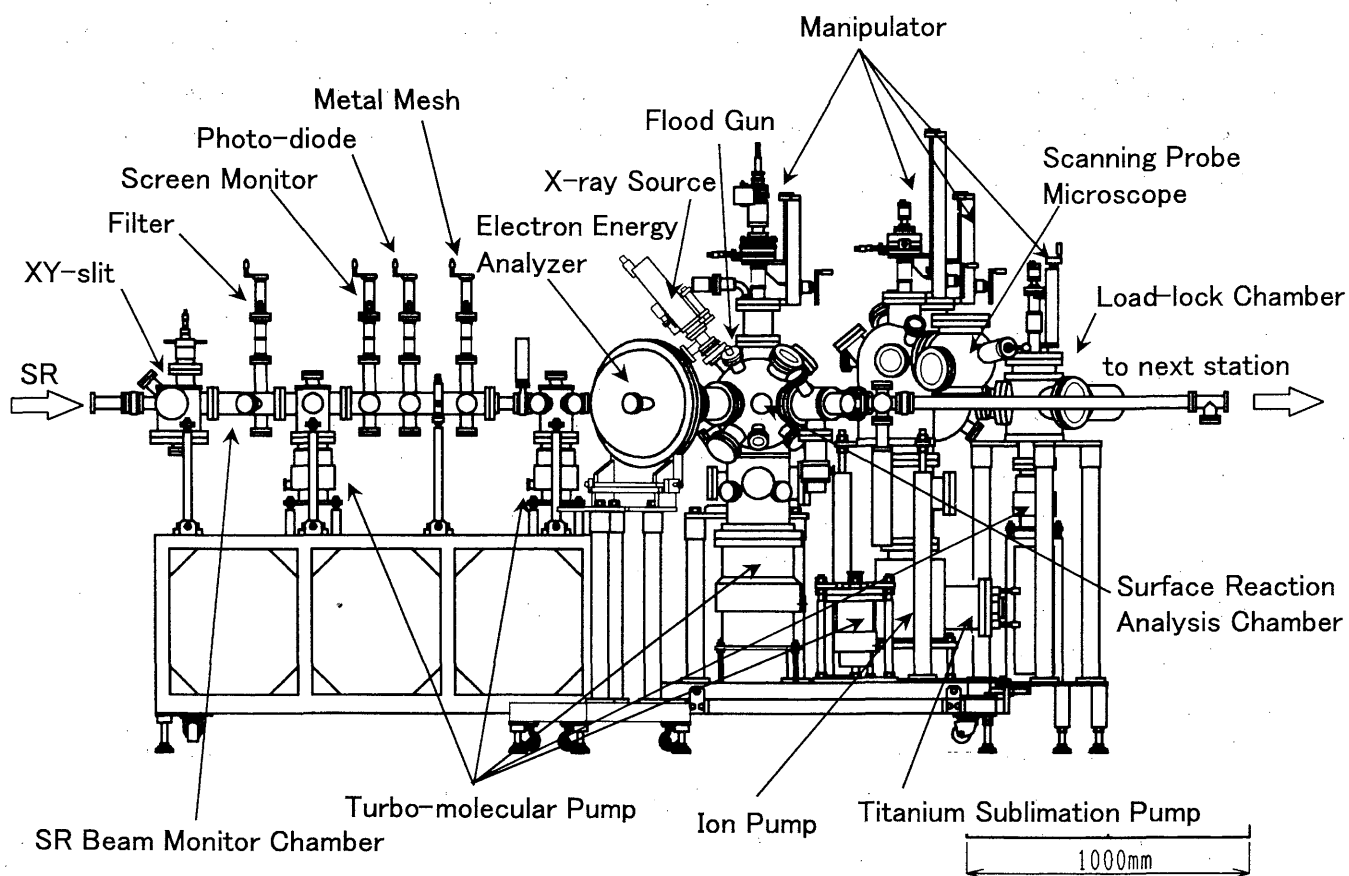


Fig.1
 A top view of the surface reaction analysis apparatus
 (SUREAC2000) used in this study

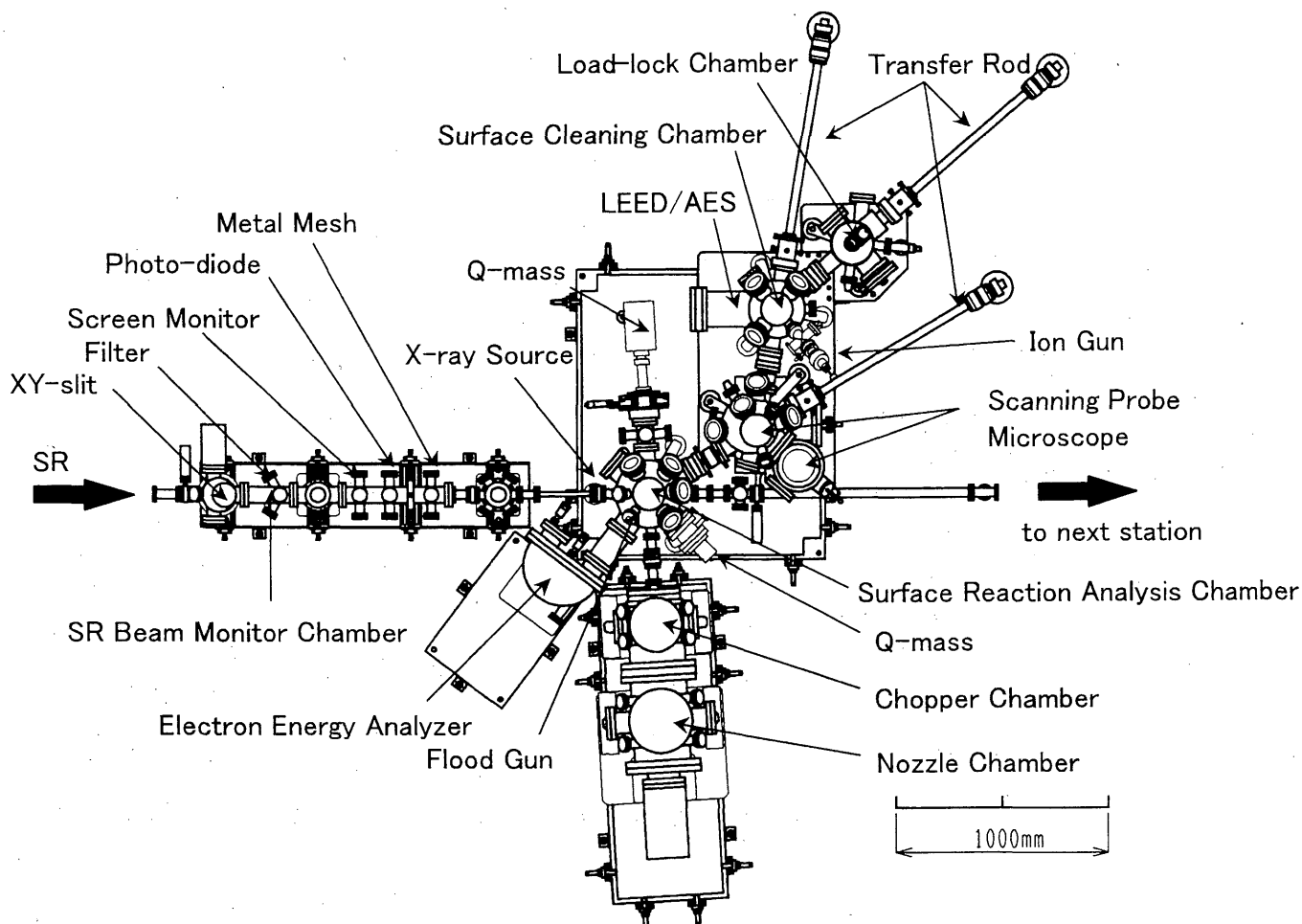


Fig.2
 A side view of the surface reaction analysis apparatus
 (SUREAC2000) used in this study

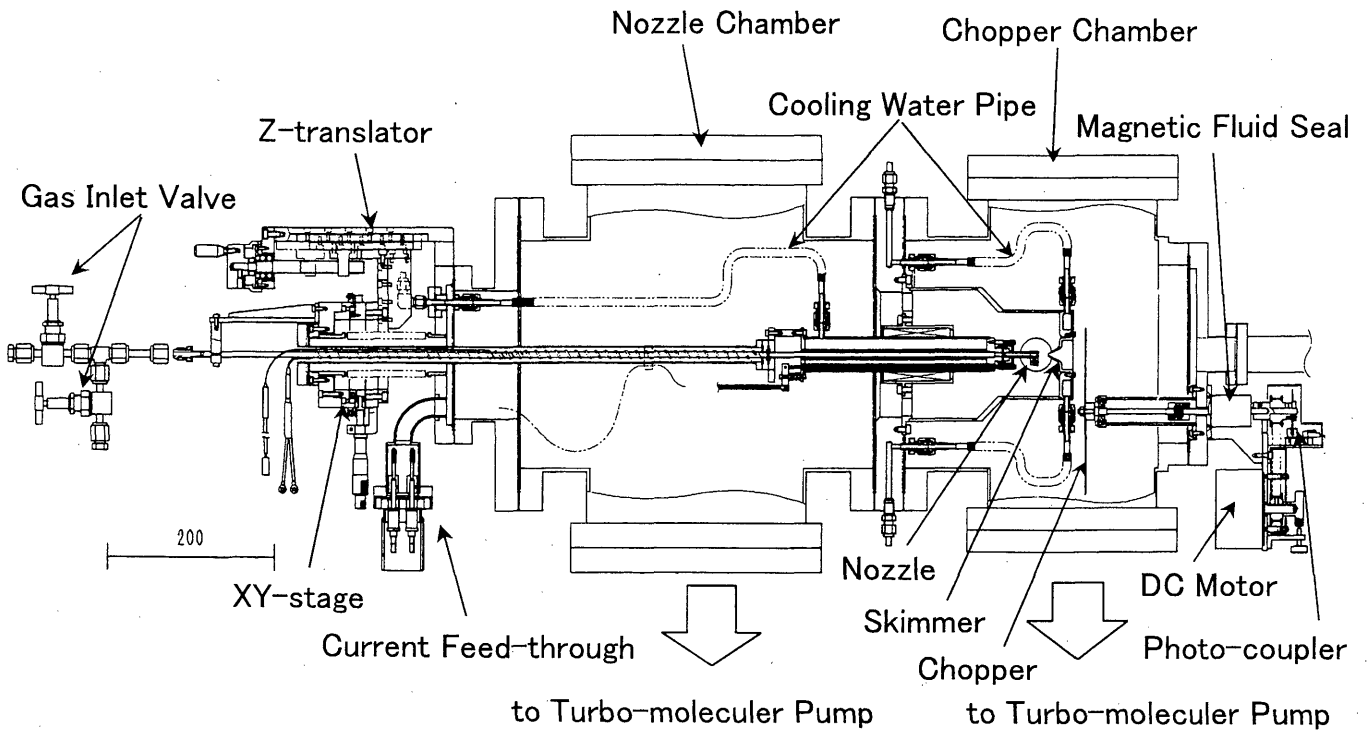


Fig.3
 A side cross-sectional view of the supersonic molecular beam generator used in this study

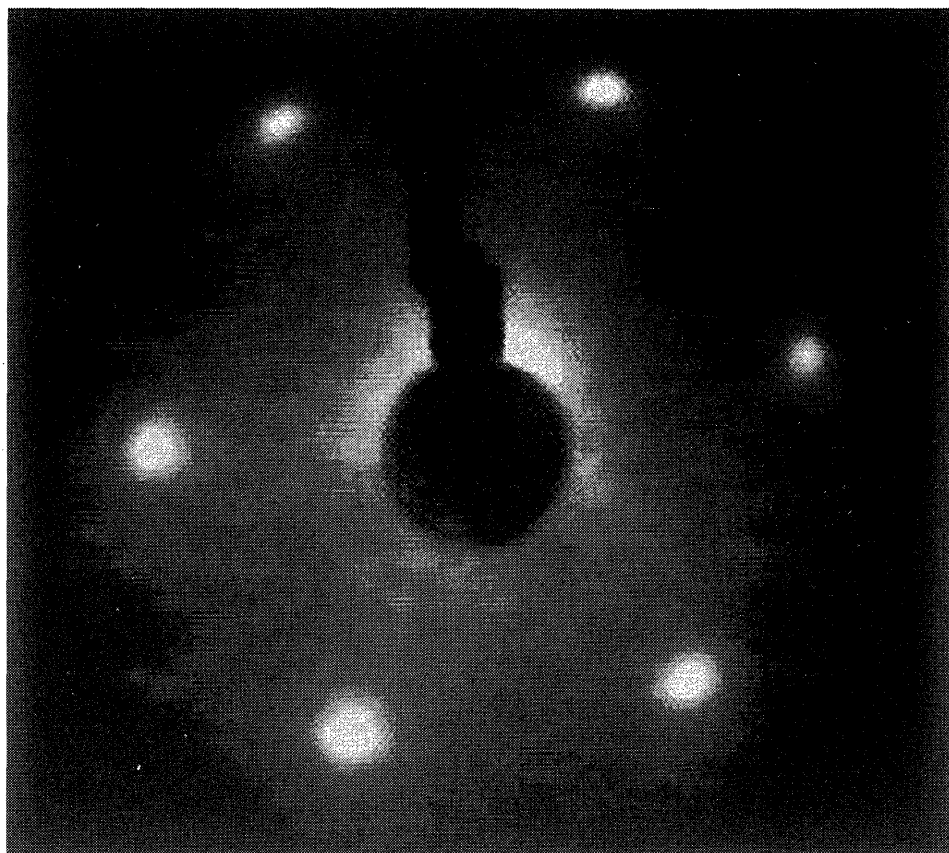


Fig.4

A low-energy electron diffraction (LEED) pattern of the clean Ti(0001) surface. It was cleaned by Ar⁺-ion sputtering (1 keV, ~1.5 μ A, 20 min) and annealing (873K, 30min). A hexagonal LEED pattern with 1×1 spots is observed.

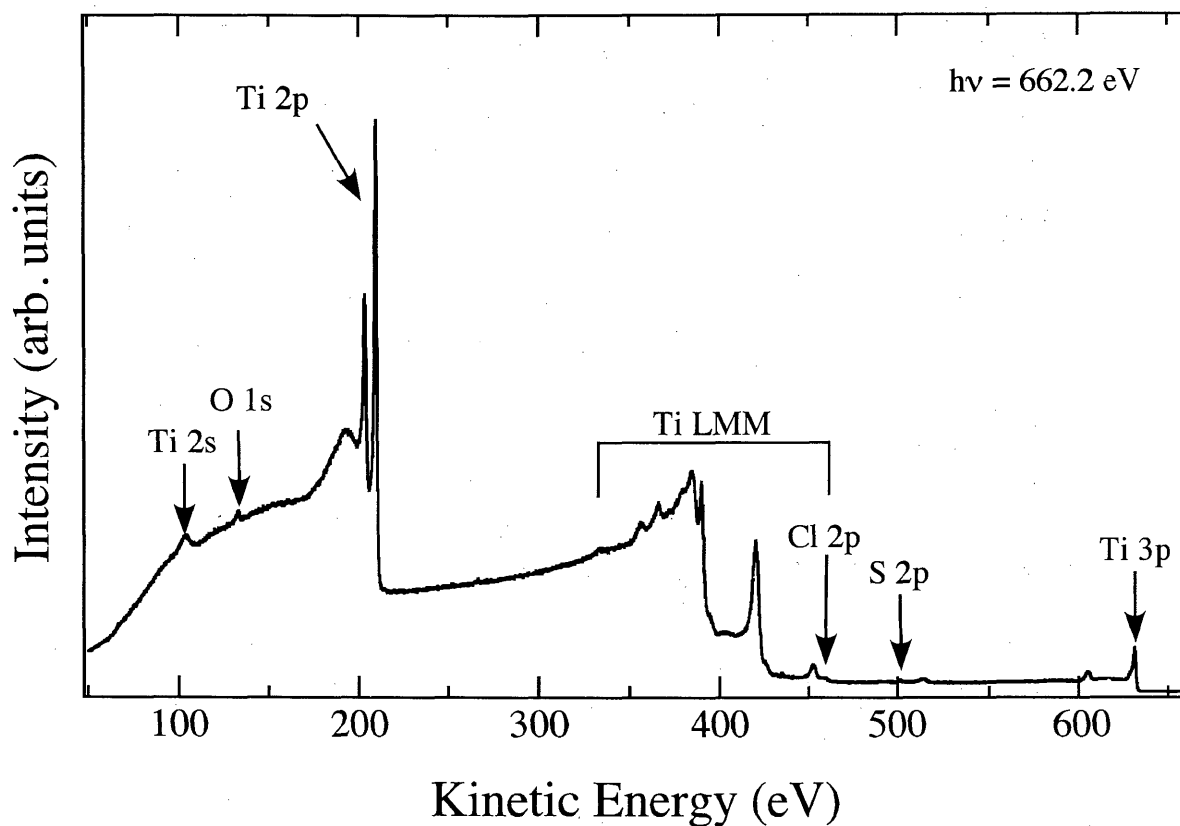


Fig.5

A wide scan of x-ray photoelectron spectrum, taken by using Synchrotron Radiation ($h\nu = 662.2 \text{ eV}$) on the clean Ti(0001) surface. Although the O-1s peaks were slightly observed, any other peaks for Cl and S were not observed.

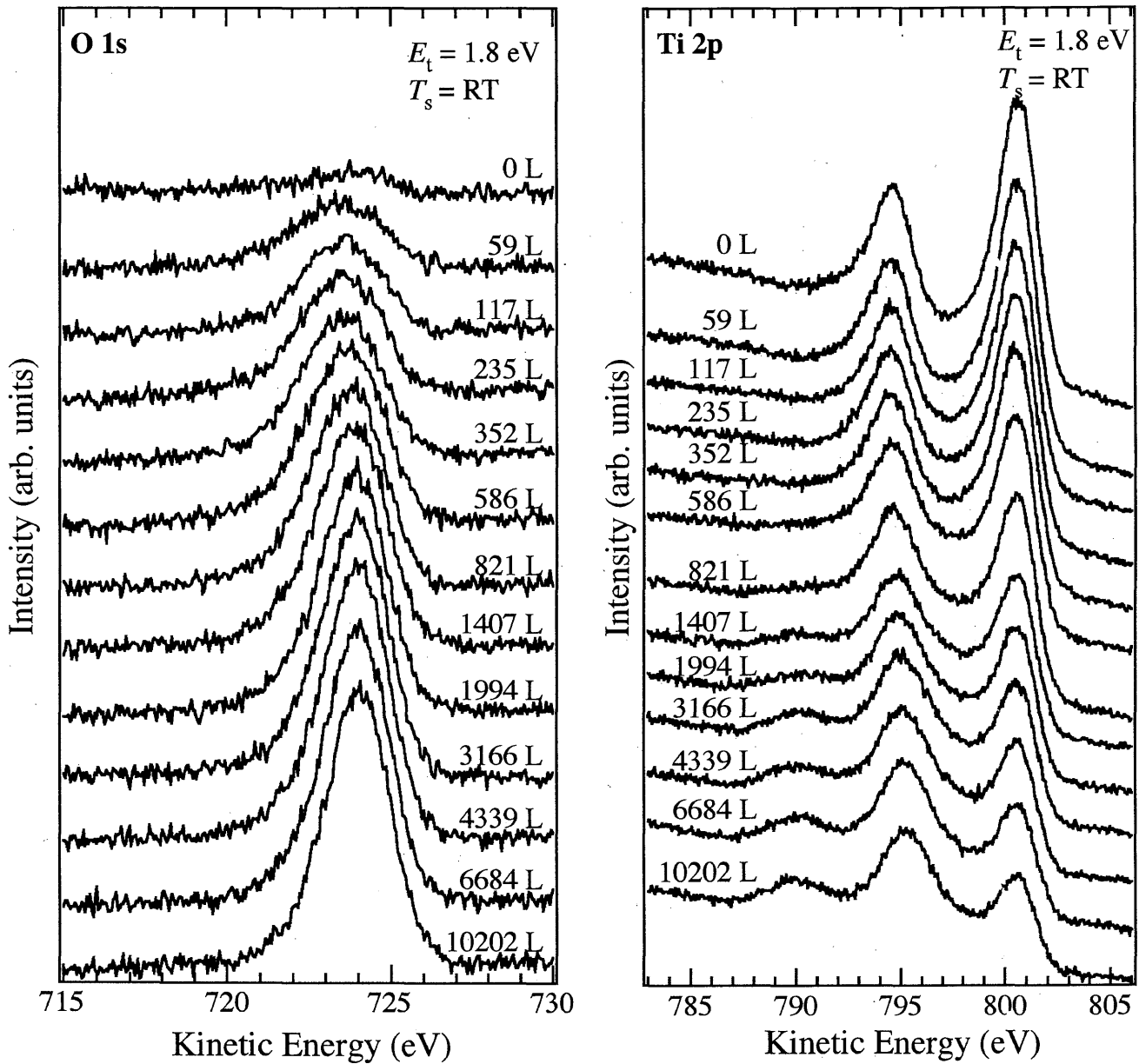


Fig.6

Time evolutions of O-1s and Ti-2p photoelectron spectra. These spectra were obtained by using Mg-K α x-ray ($h\nu = 1253.6$ eV) in the O₂ transitional kinetic energy of 1.8 eV at room temperature. Incident angle of the O₂ molecular beams was surface normal.

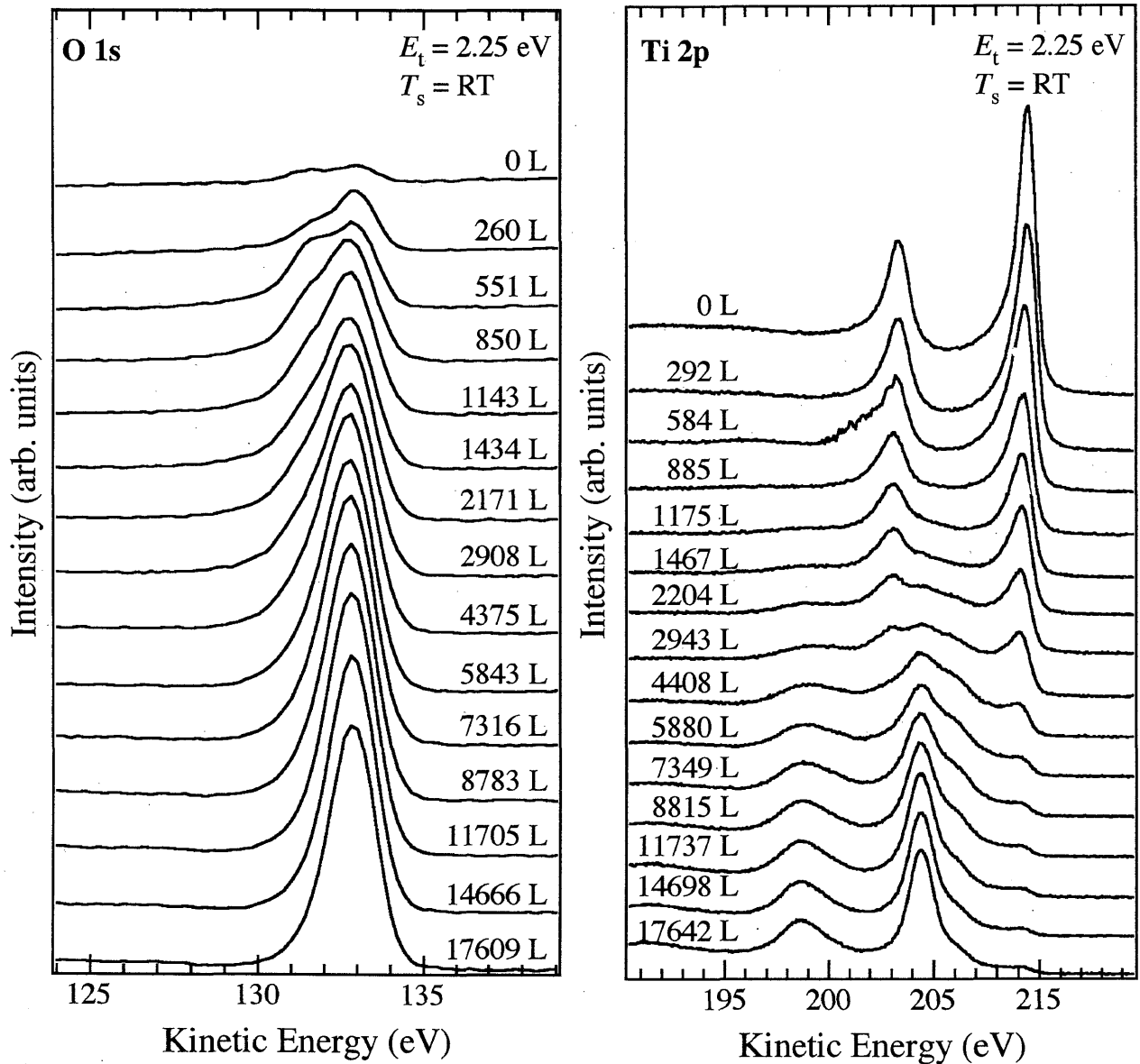


Fig.7

Time evolutions of O-1s and Ti-2p photoelectron spectra. These spectra were obtained by using monochromatic synchrotron radiation ($h\nu = 662.2 \text{ eV}$) during oxidation on the Ti(0001) surface in the O_2 translational kinetic energy of 2.25 eV at room temperature. Incident angle of the O_2 molecular beams was surface normal.

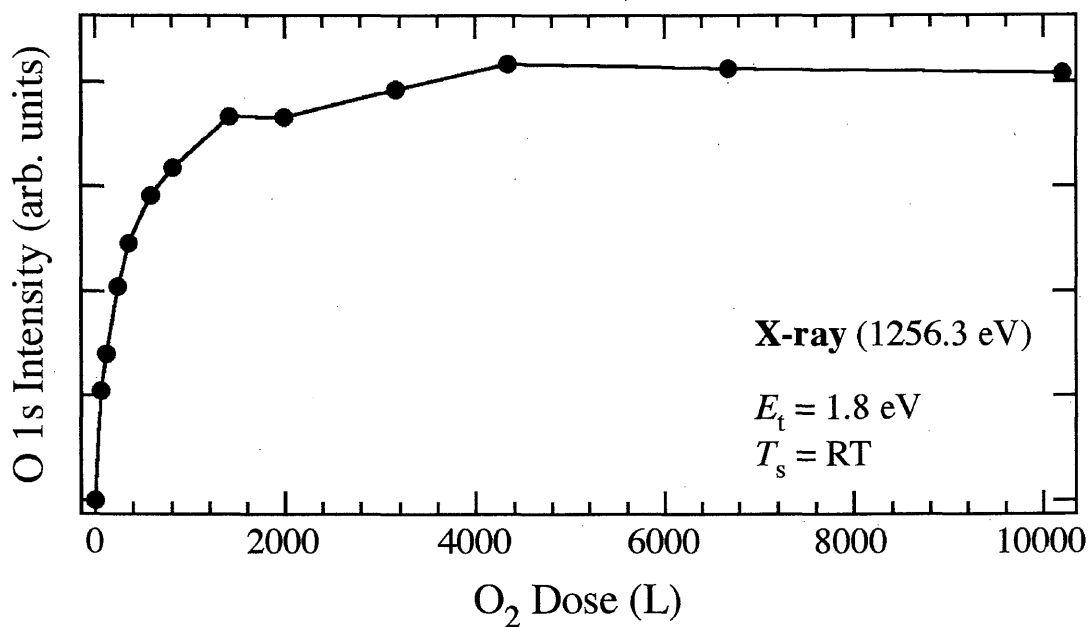


Fig.8

Time evolution of O-1s photoelectron peak intensity. The O-1s photoelectron peaks were observed by using Mg-K α x-ray ($h\nu = 1253.6$ eV) in the O₂ translational kinetic energy of 1.8 eV at room temperature. Incident angle of the O₂ molecular beams was surface normal.

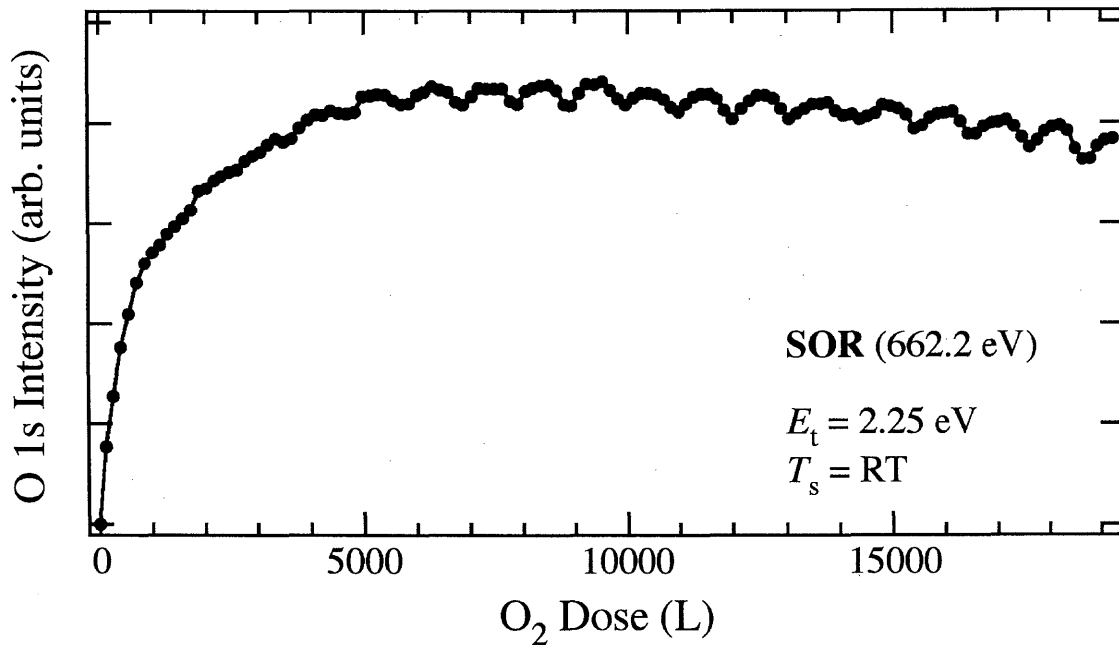


Fig.9

Time evolution of O-1s photoelectron peak intensity. The O-1s photoelectron peaks were observed by using monochromatic synchrotron radiation ($h\nu = 662.2$ eV) during oxidation on the Ti(0001) surface in the O₂ translational kinetic energy of 2.25 eV at room temperature. Incident angle of the O₂ molecular beams was surface normal.

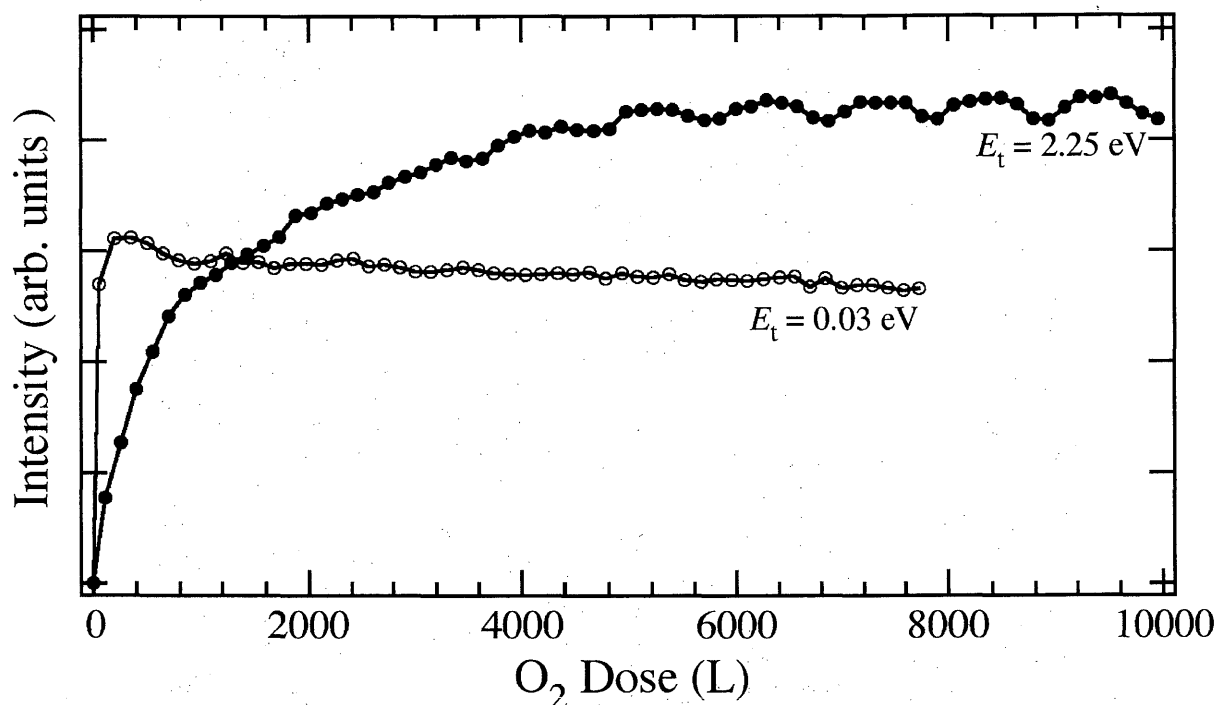


Fig.10

Time evolutions of O-1s photoelectron peak intensity. The O-1s photoelectron peaks were observed by using monochromatic synchrotron radiation ($h\nu = 662.2$ eV) during oxidation on the Ti(0001) surface at room temperature in the O₂ transitional kinetic energy of 2.25 eV (●) and 0.03 eV(○), respectively. Incident angle of the O₂ molecular beams was surface normal.

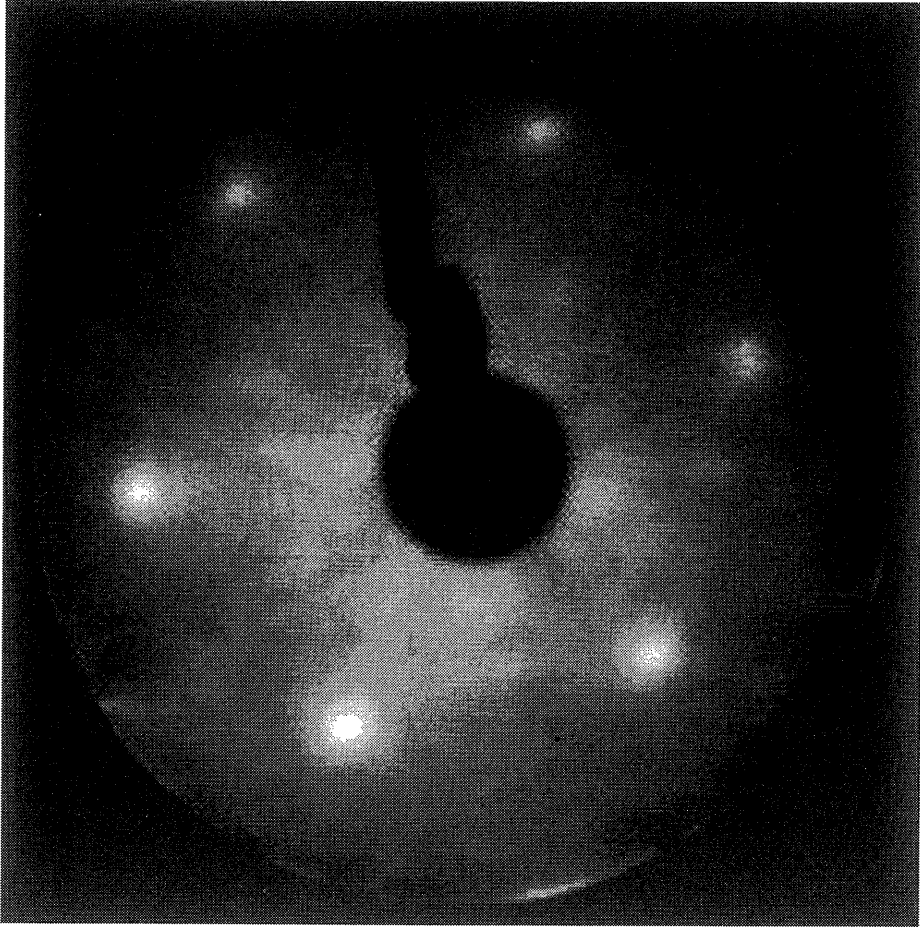


Fig.11

A low-energy electron diffraction (LEED) pattern observed after oxidation on the Ti(0001) surface at room temperature in the O_2 transitional kinetic energy of 2.25 eV and the O_2 dose of 10000 L. Although background is higher than that of clean surface, 1×1 spots are clearly observed. It reveals that epitaxial growth of the oxide film takes place on the Ti (0001) surface.

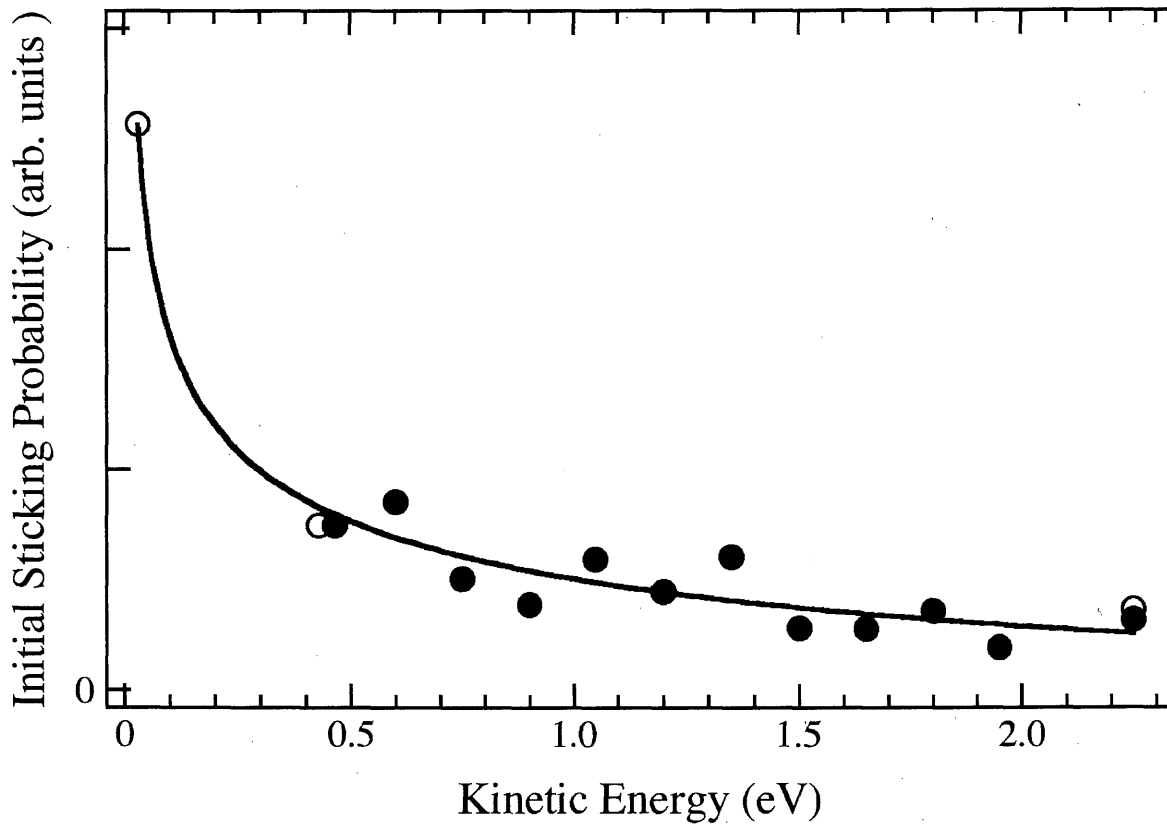


Fig.12

Correlation between initial sticking coefficient of O_2 molecules on the Ti(0001) surface and the O_2 translational kinetic energy. The initial sticking coefficient decreases with increasing the translational kinetic energy. This fact reveals that the dissociative adsorption of O_2 molecules takes place on the Ti(0001) surface via a trapping-mediated adsorption mechanism.

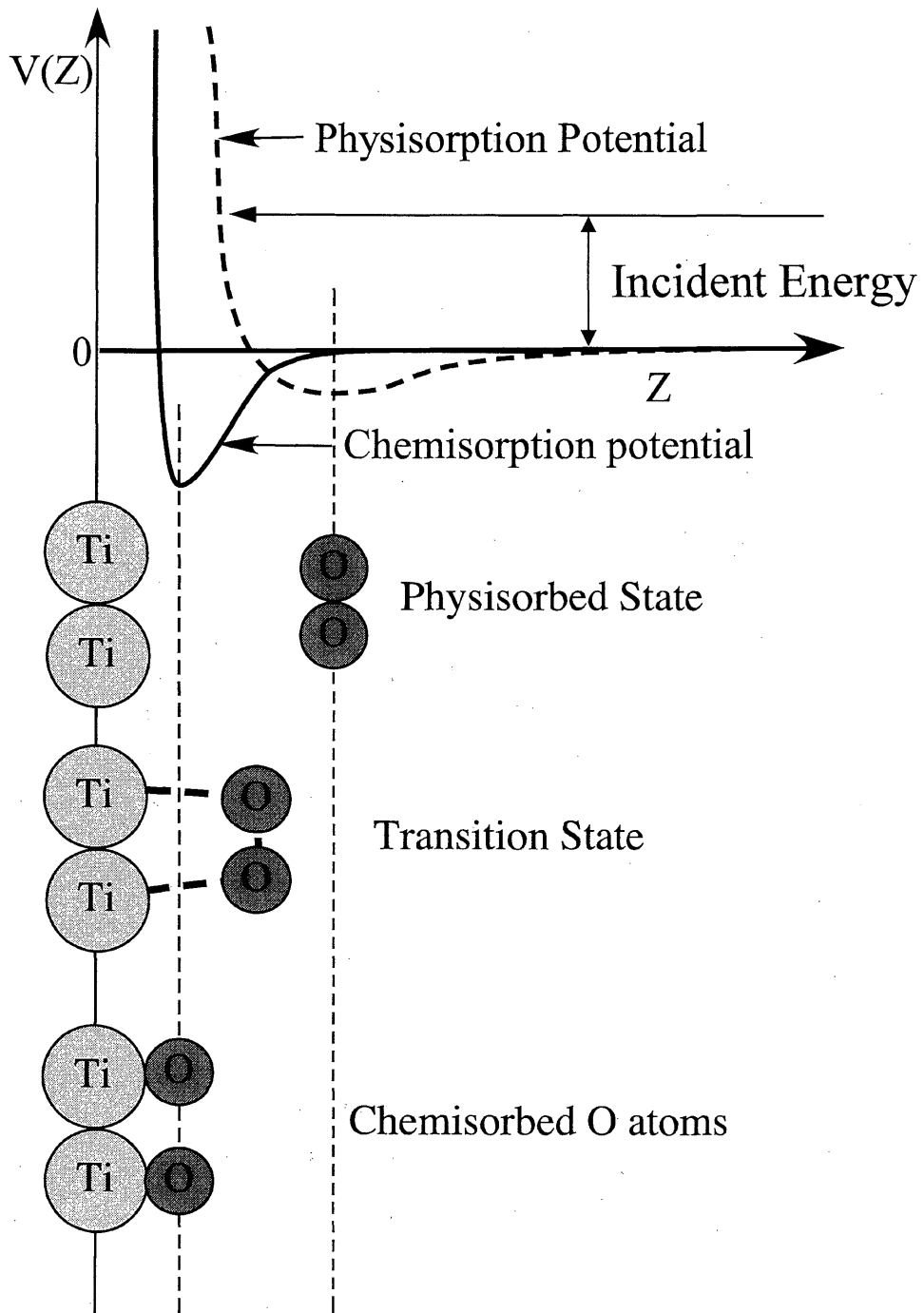


Fig.13
 A schematic of the trapping-mediated dissociative adsorption model

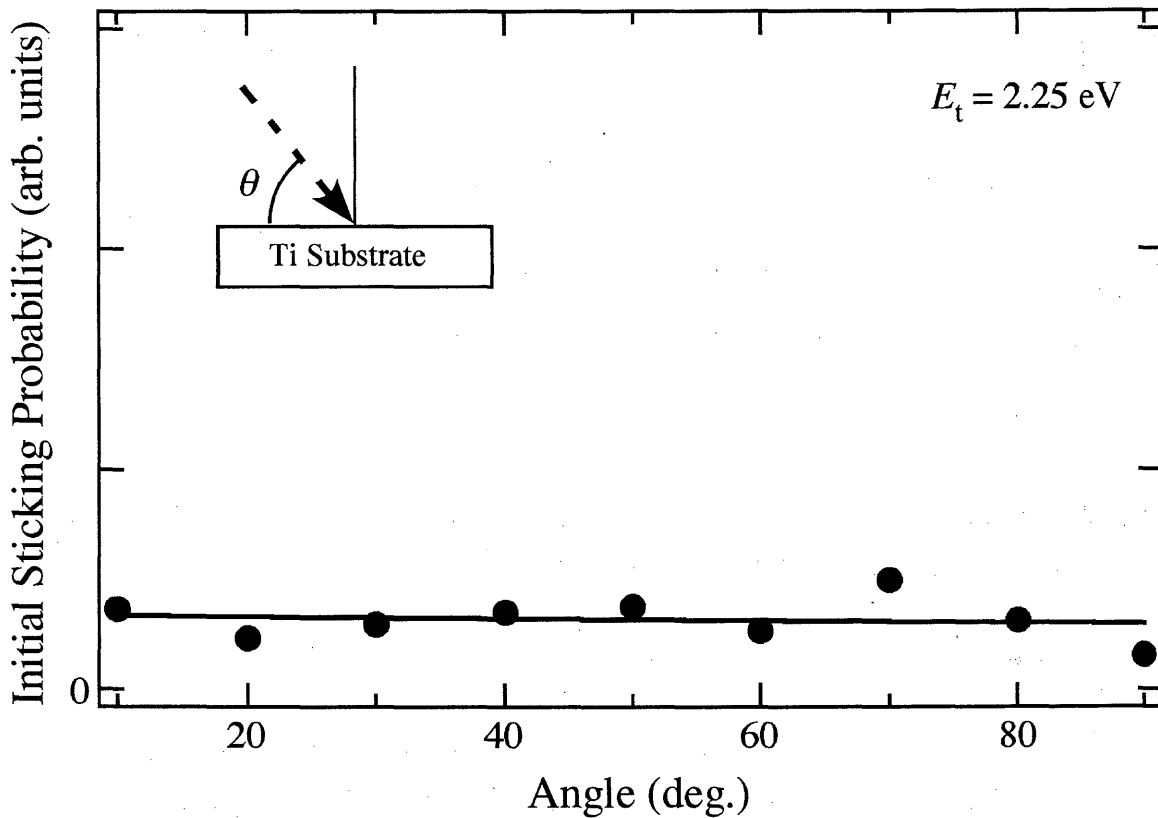


Fig.14

Correlation between initial sticking coefficient of O_2 molecules on the Ti(0001) surface and incident angle of the O_2 molecules in the incident energy of 2.25 eV. In spite of increase of incident angle, the initial sticking coefficient was independent of the incident angle. This fact also suggest the trapping-mediated adsorption mechanism.

付録 1

超音速分子ビームの並進運動エネルギーの簡便な計算方法

超音速分子ビームを得るためには、ノズル内のガスの平均自由行程がオリフィスの直径よりも十分小さいことが条件である。このとき、温度 T_0 、圧力 P_0 のノズル内部から真空中にガスが断熱膨張して噴出し、圧力 P 、温度 T 、流れの速度 u になるとする。断熱膨張の前後でエンタルピーが保存されるので次式が成り立つ。

$$C_p \cdot T_0 = C_p \cdot T + m \cdot u^2 / 2 \quad (1)$$

断熱膨張によってガスは極低温に冷えるため、 $T_0 \gg T$ が成り立つ。従って、次式のように初めに持っていたエンタルピーが断熱膨張後にはほぼ並進運動エネルギーに変わる。

$$C_p \cdot T_0 \cong m \cdot u^2 / 2 \quad (2)$$

微小濃度の試料ガスを混入した混合ガスのエンタルピーと純粋なキャリアガスのそれとが等しいと仮定する（例えば純粋な He と酸素濃度 1% と He99% の混合ガス）。

$$m_p \cdot u_p^2 / 2 = m_s \cdot u_s^2 / 2 \quad (3)$$

ここで、 m_p はキャリアガスの分子量、 m_s は混合ガスの平均分子量、 u_p はキャリアガスの流れの速度、 u_s は混合ガスの流れの速度である。微量混合した試料ガスの並進運動エネルギー E_{SG} はその分子量を m_{SG} とすると、速度が混合ガスの流れの速度と等しいので、

$$E_{SG} = m_{SG} \cdot u_s^2 / 2 \quad (4)$$

となる。(3)式と(4)式から、

$$E_{SG} = m_{SG} \cdot m_p \cdot u_p^2 / 2 m_s \quad (5)$$

となる。ところでキャリアガスの流れの速度 u_p とノズル中の最速速度 v_{mp} との関係は、

$$u_p = S \cdot v_{mp} \quad (6)$$

である。ここで、 M をマッハ数、 γ を比熱比 ($\equiv C_p / C_v$) とすると S は次式で表される。ちなみに、 γ は単原子分子で $5/3$ 、二原子分子で $7/5$ 、三原子分子で $4/3$ である。

$$S \equiv M[\gamma / \{2 + (\gamma - 1) M^2\}]^{1/2} \quad (7)$$

また、

$$v_p = [2R \cdot T_0 / m_p]^{1/2} \quad (8)$$

である。(5)式、(6)式、(7)式、(8)式から、微量混合した試料ガスの並進運動エネルギーは

$$E_{sg} = S^2 \cdot R \cdot T_0 \cdot m_{sg} / m_s \quad (9)$$

となる。すなわち、重い試料ガス分子の並進運動エネルギー E_{sg} はノズル温度 T_0 に比例して混合ガスの平均分子量 m_s に反比例する。つまり、大きな並進運動エネルギーの超音速分子ビームを得るためには、できるだけノズル温度を高温にしてHeのような軽いキャリアガスに試料ガスをできるだけ少量混合するとよい。マッハ数を10と仮定するとHeやArをキャリアガスとして使用した場合には $S = 1.557$ となる。 $R = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ として E_{sg} を計算する。

付録 2

超音速分子ビームの粒子束密度の実測方法

電離真空ゲージでは、成分ガスの真の圧力（分圧）を p_i (Pa) とすると、相対感度 R_i ($\equiv S_i/S_0$) を用い窒素ガス換算での全圧 P は次式で表される。

$$P = \sum R_i \cdot p_i \quad (1)$$

$O_2/He/Ar$ の混合ガスが超音速原子分子ビームとして表面反応分析室に入るとき、ビーム中の不純物ガスや真空の残留ガスが無視できるほど少量であれば次式が成り立つ。

$$P = R_{O_2} \cdot p_{O_2} + R_{He} \cdot p_{He} + R_{Ar} \cdot p_{Ar} \quad (2)$$

ここで、 $p_{He} = \alpha p_{O_2}$ 、 $p_{Ar} = \beta p_{O_2}$ とすると次式が成り立つ。

$$P = (R_{O_2} + \alpha \cdot R_{He} + \beta \cdot R_{Ar}) p_{O_2} \quad (3)$$

分子ビームを表面反応分析室に導入する前後での全圧の差分を ΔP とすると次式が成り立つ。

$$\Delta P = (R_{O_2} + \alpha \cdot R_{He} + \beta \cdot R_{Ar}) p_{O_2} - p_{BASE} \quad (4)$$

分子ビームを表面反応分析室に導入する前の圧力 p_{BASE} が無視できるほど小さければ O_2 分圧の変化量 Δp_{O_2} は p_{O_2} そのものであるので次式で近似できる。

$$\Delta p_{O_2} \approx \Delta P / [R_{O_2} + \alpha \cdot R_{He} + \beta \cdot R_{Ar}] \quad (5)$$

表面反応分析室への O_2 ガスの流入量を Q_{O_2} ($Pa \cdot l \cdot s^{-1}$) とすると、

$$Q_{O_2} = \Delta p_{O_2} \times S \quad (6)$$

である。ここで S は混合ガスの実効排気速度 ($l \cdot s^{-1}$) である。超音速分子ビームの断面積を A (cm^2)、粒子束密度を F ($molecules \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) とすると、

$$F = Q_{O_2} / A \quad (7)$$

であるから、(5)式、(6)式、(7)式から、

$$F = \Delta P \cdot S / [A \{ R_{O_2} + \alpha \cdot R_{He} + \beta \cdot R_{Ar} \}] \quad (8)$$

となる。ここで、 ΔP (Pa) は表面反応分析室の電離真空ゲージで実測する。 R_i は使用する電離真空ゲージに固有の相対感度であるので取り扱い説明書の値を用いる ($R_{O_2} = 0.975$ 、 $R_{He} = 0.145$ 、 $R_{Ar} = 1.125$)。 α と β は分子ビーム用質量分析器で実測する。ビーム断面積 A (cm^2) は実測値を用いる (スポット直径 9 mm であるので $0.636 cm^2$)。各成分ガスの実効排気速度 S ($l \cdot s^{-1}$) は測定値を用いる ($S_{O_2} = 1020$ 、 $S_{He} = 153$ 、 $S_{Ar} = 886$)。

This is a blank page.

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å=0.1 nm=10⁻¹⁰m
1 b=100 fm²=10⁻²⁸m²
1 bar=0.1 MPa=10⁵Pa
1 Gal=1 cm/s²=10⁻²m/s²
1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
1 R=2.58×10⁻⁴C/kg
1 rad=1 cGy=10⁻²Gy
1 rem=1 cSv=10⁻²Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻⁴	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
	1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889	9.47813×10 ⁻⁴	0.737562	6.24150×10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹	= 4.1855 J(15°C)
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218×10 ⁻¹⁹	1.63377×10 ⁻²⁰	4.45050×10 ⁻²⁶	3.82743×10 ⁻²⁰	1.51857×10 ⁻²²	1.18171×10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10 ⁻¹¹
	3.7×10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58×10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

ニ (001) 表面における超音速酸素分子ビーム誘起初期酸化反応



古紙配合率100%
白色度70%の再生紙を使用しています