

機関番号：82110

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360024

研究課題名 (和文) 分子ビーム誘起表面反応の立体制御と超高速高分解能光電子分光分析

研究課題名 (英文) Steric control of molecular beam induced surface reactions and its ultra-high speed and high energy resolution photoemission spectroscopic analysis

研究代表者

寺岡 有殿 (TERAOKA YUDEN)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：10343922

研究成果の概要 (和文)：連続噴射型の超音速分子ビーム源等を製作して、分子ビームの強度不足を克服した。また、高速原子・分子 (イオン) ビーム装置では、プラズマイオン源を改造してイオン電流を増大させた。さらに、超高速光電子分光システムでは、5 チャンネル検出器に対応した新型の測定システムを導入して高速測定を実施した。これらの装置を活用して、多数の外部機関と共同して分子ビーム誘起表面反応とその高速光電子分光観察を実施し、多数の表面反応機構を解明した。

研究成果の概要 (英文)：A continuous expansion type supersonic molecular beam source and related devices were fabricated to overwhelm insufficient beam flux density. Ion current of a high speed atomic and molecular (ion) beam apparatus was enhanced by reconstruction of the plasma ion source. High speed measurements of photoemission spectra were improved by replacing a measurement system to new one which is corresponding to a 5 channels detector. Various kinds of surface reaction mechanisms of many molecular beam induced surface reactions were clarified by high speed photoemission spectroscopy using newly developed experimental devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2009 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：放射光表面化学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：放射光、表面反応、分子ビーム、光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

原子力機構では 2000 年に大型放射光施設 (SPring-8) の専用ビームラインに「表面化学実験ステーション」を設置した。これを利用して超音速 O<sub>2</sub> 分子ビームによる Si (001) 表面での極薄酸化膜形成過程の制御とリアルタイムその場光電子分光観察を実現した。さらに、この装置は文科省ナノテク総合支援プロジェクトに供され、東北大、東大、京大、阪大等の外部ユーザーにも開放されて、光触

媒/真空材料、燃料電池材料、触媒材料、電子デバイス配線/太陽電池材料などの表面酸化 (窒化) の反応素過程が解明された。我国と米国の放射光施設に類似の装置はないものの、ドイツでは最新放射光施設 BESSY II で、イタリアでは第三代放射光施設 ELETTRA で類似の装置が供されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子デバイス材料 (主に Si、

Ge、SiC等)、および、産業上重要な金属材料 (Al、Ni、Cu、Ti等)を対象にして、超音速 (配向)分子ビーム ( $O_2$ 、 $N_2$ 、NO)および高速中性原子・分子ビーム ( $O$ 、N、 $O_2$ 、 $N_2$ )を用いて室温で表面反応を誘起し、極薄酸化膜・窒化膜・酸窒化膜を0.1nmレベルで高精度に制御して形成する。さらに、大型放射光施設 (SPring-8)の高輝度・高分解能軟X線放射光を活用して、その反応過程を1秒以下の周期で高速且つ連続的にリアルタイムその場光電子分光観察することによって、成膜過程における入射原子・分子の運動エネルギーや分子配向の影響を明らかにすることを当初の目的とした。

### 3. 研究の方法

(1)シリコン超高集積回路の電界効果トランジスタにおけるゲート絶縁膜の表面ナノプロセス化学を例にして研究方法を説明する。現用のシリコン熱酸化膜を1nm以下にすることは非現実的であるため、シリコン酸窒化膜、さらに誘電率の大きな希土類元素、あるいは、そのシリサイドの酸化物薄膜の開発が求められている。本研究ではNO、 $N_2$ 、 $O_2$ 等のガス分子に超熱エネルギー領域の運動エネルギーを付与し、分子の配向を制御し、また、N原子ビームやO原子ビームを最大10keVまで加速する。そのような原子・分子ビームの大きな運動エネルギーの作用で表面化学反応が誘起されるために、室温でも0.1nmレベルで原子層単位の反応制御が可能となる。また、同時に表面の化学組成や化学結合状態が時々刻々変化する様子を1秒以下の時間分解能でリアルタイムその場光電子分光観察を行う。それによって反応素過程を詳細に解析し、0.1nmの精度で1nm前後の酸化膜厚、および、窒化膜厚の制御にフィードバックする。それを実現するために、平成20年度には主要な要素技術である超音速配向分子ビーム装置における連続噴射型超音速分子ビーム源の開発に重点を置いた。

(2)平成20年度に実施した超音速配向分子ビーム装置の整備に引き続いて、平成21年度には高速中性原子・分子ビーム装置におけるフィラメント型イオン源の開発、平成22年度には超高速光電子分光システムの改良を行うことで、超音速配向分子ビームと高速中性原子・分子ビームという複合ビームを具備した表面ナノプロセス化学装置の性能を向上させることを意図した。さらに、産業上重要な材料表面に極薄酸化膜や窒化膜を形成する表面ナノプロセス化学の実験を実施した。

### 4. 研究成果

(1)超音速配向分子ビーム装置における連続噴射型超音速分子ビーム源の開発：超音速配向分子ビーム装置では、平成19年度までに超音速NO分子ビームの状態選択と配向制御を実現していたが、分子ビーム源がパルス型であるために試料表面に供給する分子の量が不足する難点があった。そこで平成20年度には連続噴射型の超音速分子ビーム源を新たに開発・製作して分子ビームを大強度化した。平成21年度には、ガス導入機構接続チェンバを設計・製作して、平成20年度に製作した連続噴射型超音速分子ビーム源を装着し、それらを既存のX線光電子分光装置に接続して、同一試料に対して超音速分子ビーム照射と高速原子・分子 (イオン) ビーム照射を可能とし、さらに照射面のX線光電子分光観察を可能とした。本開発を配向分子ビーム発生に応用した場合、大強度の配向分子ビームが得られるため、通常は信号強度の少ない配向分子ビーム実験の信頼性を大幅に改善できる利点がある。連続噴射型配向分子ビームを備えた表面反応の光電子分光実験装置は国内外に唯一である。

(2)高速原子・分子 (イオン) ビーム装置におけるフィラメント型イオン源の開発：既存の高速中性原子・分子ビーム装置を用いて数keV領域での高速窒素原子・分子イオンビームを核融合炉内壁用材料として期待されるタングステン表面に照射して、放射光を用いて深さ方向の窒素原子分布とその化学結合状態を分析した。さらに、イオンの初期エネルギーを数eV程度に低減することを意図して、現用のコールドカソード型プラズマイオン源をフィラメント型イオン源に交換する装置の改造・改良を検討した。実際にはイオンの初期エネルギー化よりもイオン電流の増大を優先させることにし、現用のコールドカソードを新型カソードに更新してイオン電流増大を実現した。このイオン源は耐久性に非常に優れているため、実験条件を維持して長期間にわたって実験を継続できる利点がある。国内外に類似の装置は存在するが、特別仕様で製作したものであるため、十分に特長がある。

(3)超高速光電子分光システムの改良：64チャンネル光電子検出器を用いた光電子分光の超高速化では、10eV程度の光電子の運動エネルギー領域を電圧挿引せず一括データ収集する試作システムを使用しながら総合的な試験を行い、ハードウェアの改造、さらに、制御ソフトウェアの操作性を改善するための改良に向けて問題点を抽出した。現行

の装置のノイズレベルは低いながらも、表面反応を低被覆率から光電子分光観察するためにはさらに低レベル化を図る必要があることがわかった。そこで電圧を挿引する方式の5チャンネル光電子検出器に対応した新型の測定システムの導入を優先し、解析プログラムを改造して高速測定を実施した。5チャンネル光電子検出器を使用する限り、高速性には限界がある。64チャンネル光電子検出器で1秒以下の周期での高速測定を実現した。その点では先行するイタリアの放射光施設のスーパー-ESCAに匹敵するが、反応初期の低被覆率表面を低ノイズで観察するためには更なる改造が必要である。

(4) 表面ナノプロセス化学の実験：東北大学通研、東北大学多元研、京都大学理学部/コベルコ科研、横浜国立大学工学部、大阪府立大学、大阪大学理学部、大阪大学工学部、大阪大学科学教育機器リノベーションセンターと共同研究を実施して、シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、ルテニウム、銅の酸化反応、タングステンの炭化反応などの分子ビーム誘起表面反応に対して、それらの表面の高速光電子分光観察を実施して、多数の表面反応機構を明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① M. Okada, M. Souwa, T. Kasai, Y. Teraoka, Oxidation of TiNi surface with hyperthermal oxygen molecular beams, Applied Surface Science, 査読有, 257, 2011, 4257-4263
- ② A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Immediate product after exposing Si(111)-7×7 surface to O<sub>2</sub> at 300 K, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 49, 2010, 115704-1~6
- ③ A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Adsorption dynamics on Si(111)-7×7 surface induced by supersonic O<sub>2</sub> beam studied using real-time photoelectron spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 114, 2010, 22539-22545
- ④ M. Tagawa, K. Yokota, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, K. Kanda, M. Niibe, Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure study on oxidative etching of diamond-like carbon films by hyperthermal atomic oxygen, Applied Surface Science, 査読有, 256, 2010, 7678-7683
- ⑤ M. Okada, Y. Teraoka, Active oxidation of Cu<sub>3</sub>Au(110) using hyperthermal O<sub>2</sub> molecular beam, Applied Surface Science, 査読有, 256, 2010, 5676-5680
- ⑥ 井上敬介、寺岡有殿、放射光光電子分光によるSiO<sub>2</sub>薄膜の有効減衰長の実験的決定、電気学会論文誌 C、査読有、130、2010、1817-1818
- ⑦ 橋之口道宏、角本雄一、戸出真由美、James Harries、岡田美智雄、寺岡有殿、笠井俊夫、TiAl 表面酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究、電気学会論文誌 C、査読有、130、2010、1723-1729
- ⑧ 戸出真由美、James Harries、寺岡有殿、角本雄一、井上敬介、吉越章隆、放射光光電子分光による重水素イオン注入 V<sub>25</sub>Cr<sub>40</sub>Ti<sub>35</sub> 表面の熱変性分析、電気学会論文誌 C、査読有、130、2010、1819-1820
- ⑨ K. Moritani, M. Okada, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, T. Kasai, Kinetics of oxygen adsorption and initial oxidation on Cu(110) by hyperthermal oxygen molecular beams, J. Phys. Chem. A, 査読有, 113, 2009, 15217-15222
- ⑩ M. Tagawa, K. Yokota, K. Maeda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Atomic layer fluorination of highly oriented pyrolytic graphite using hyperthermal atomic fluorine beam, Applied Physics Express, 査読有, 2, 2009, 066002-1~3
- ⑪ K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Hydrogen desorption from a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures, Applied Surface Science, 査読有, 255, 2009, 6710-6714
- ⑫ Y. Teraoka, A. Yoshigoe, J. Harries, Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy for Native Oxide Layer on Vanadium and VCrTa, Journal of Surface Analysis, 査読有, 15, 2009, 303-306
- ⑬ K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, J. Fontaine, M. Belin, Si-doping for the protection of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in low earth orbit, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, 査読有, 7 (ists26), 2009, Pc\_37-Pc\_42
- ⑭ M. Suemitsu, Y. Yamamoto, H. Togashi, Y. Enta, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Initial oxidation of Si(110) as studied by

- real-time synchrotron-radiation x-ray photoemission spectroscopy, *J. Vac. Sci. and Technol. B*, 査読有, 27, 2009, 547-550
- ⑮岡田美智雄, 寺岡有殿, 超熱酸素分子線による銅ならびに銅合金表面の酸化反応研究(解説), *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 査読有, 52, 2009, 80-84
- ⑯宗和誠, 山崎大地, 岡田美智雄, 吉越章隆, 寺岡有殿, 笠井俊夫, Cu<sub>3</sub>Au 表面自然酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究, *電気学会論文誌 C*, 査読有, 129, 2009, 229-232
- [学会発表] (計 146 件)
- ①T. Kirino, Y. Kagei, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Energy band structure of thermally grown SiO<sub>2</sub>/4H-SiC interfaces and its modulation induced by post-oxidation treatments, 41<sup>st</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, 2010.12.2, San Diego (USA)
- ②Y. Teraoka, M. Tode, J. Harries, A. Yoshigoe, Influence of oxide over-layers formed by supersonic O<sub>2</sub> beam on deuterium desorption from V(001), Nano and Surface Science Approaches to Production and Storage of Hydrogen, 2010.11.14, Noordwijkerhout (The Netherlands)
- ③H. Hozumi, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, J. R. Harries, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, Oxidation kinetics of SiGe alloy layer studied by real-time XPS, 5<sup>th</sup> International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-10), 2010.10.3, Gyeongju (Korea)
- ④M. Suemitsu, H. Fukidome, R. Takahashi, K. Imaizumi, H. Handa, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, 【Invited】 Orientation-mediated control of interfacial structure in epitaxial graphene on silicon substrates, 2<sup>nd</sup> International Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene, 2010.9.14, Amelia Island (Florida, USA)
- ⑤A. Yoshigoe, Y. Teraoka, In-situ STM observation after exposing Si(111)-7x7 surface to supersonic O<sub>2</sub> beam at 300 K, 27<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, 2010.8.29, Groningen (The Netherlands)
- ⑥M. Tode, J. R. Harries, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Thermal degradation analysis of deuterium ion implanted hydrogen storage materials (TiFe and V<sub>25</sub>Cr<sub>40</sub>Ti<sub>35</sub>) using synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010, 2010.7.19, Moscow (Russia)
- ⑦J. R. Harries, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, AlN thin film formed by exposing Al(111) to 2.0 eV N<sub>2</sub> molecules and studied in real time and in situ using synchrotron XPS, 37<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010), 2010.7.11, Vancouver (Canada)
- ⑧H. Fukidome, R. Takahashi, Y. Miyamoto, H. Handa, H.-C. Kang, H. Karasawa, T. Suemitsu, T. Otsuji, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Suemitsu, 【Invited】 Viability of graphene-on-silicon technology toward fusion of graphene with advanced Si-CMOS technologies, 8<sup>th</sup> International Workshop on Epitaxial Semiconductors on Patterned Substrates and Novel Index Surfaces, 2010.6.14, Como (Italy)
- ⑨H. Watanabe, G. Okamoto, K. Kutsuki, J. Harries, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Hosoi, T. Shimura, 【Invited】 Interface engineering of ZrO<sub>2</sub>/Ge gate stacks by post-deposition annealing and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capping layers, International Symposium on Technology Evolution for Silicon Nano-Electronics, 2010.6.3, Tokyo Tech Front (Tokyo)
- ⑩H. Fukidome, R. Takahashi, K. Imaizumi, H. Handa, M. Suemitsu, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Controlling the interface between graphene and SiC by use of graphene-on-silicon technology, 2010 Material Research Society Spring Meeting, 2010.4.5, San Francisco (USA)
- ⑪H. Hozumi, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, J. Harries, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, Real-time photoelectron spectroscopy study of 3C-SiC nucleation and growth on Si(001) surface by carbonization with ethylene, 7<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices' 09, 2009.12.6, Hawaii (USA)
- ⑫Y. Teraoka, J. Harries, A. Yoshigoe, Photoemission spectroscopic analysis with synchrotron radiation of direct nitridation of Al(111) by supersonic N<sub>2</sub> molecular beam, 22<sup>nd</sup> International Microprocesses and Nanotechnology

Conference, 2009.11.16, Sheraton Sapporo Hotel (Hokkaido)

- ⑬ J. R. Harries, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Tode, In-situ XPS depth-profiling of hydrogen storage material VCrTi during thermal annealing, AVS 56<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition, 2009.11.8, San Jose (USA)
- ⑭ A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Real-time observation of oxidation of Si(111)-7x7 surface at 300K by using synchrotron radiation XPS, LEED and STM, International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces, 2009.10.12, Hotel Matsushima Taikanso (Miyagi)
- ⑮ Y. Teraoka, Y. Kawakami, A. Yoshigoe, J. Harries, A. Hiraya, Induced oxidation on Ni(111) by kinetic energy of O<sub>2</sub> molecular beams, 11<sup>th</sup> International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, 2009.10.6, Nara Prefectural New Public Hall (Nara)
- ⑯ Y. Teraoka, J. Harries, M. Tode, A. Yoshigoe, Synchrotron radiation photoemission study on native oxides of VCrTi alloy and its modification by deuterium ion implantation, 10<sup>th</sup> Atomically Controlled Surface, Interface and Nanostructures, 2009.9.21, Granada (Spain)
- ⑰ A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Role of translational kinetic energy of O<sub>2</sub> in adsorption process on Si(111)-7x7 surface at room temperature, 26<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, 2009.8.30, Parma (Italy)

[図書] (計1件)

- ① M. Okada, K. Moritani, L. Vattuone, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, M. Rocca, American Scientific Publishers, Fabrication of Cu oxides on single crystal Cu surfaces using hyperthermal O<sub>2</sub> molecular beams, eds. Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn, Vol. 1, Chapter 6, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, 2010, 33

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：グラフェンの形成方法およびグラフェンの形成装置

発明者：寺岡有殿、吉越章隆、吹留博一、末光眞希、今泉京

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人東北大学

種類：特許

番号：特願 2010-45842

出願年月日：平成 22 年 3 月 2 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺岡 有殿 (TERAOKA YUDEN)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

研究主幹

研究者番号：10343922

(2) 研究分担者

吉越 章隆 (YOSHIGOE AKITAKA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

研究副主幹

研究者番号：00283490

(3) 連携研究者

なし