

**平成27年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書**  
**〔追跡評価用〕**

平成27年 4月14日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	並木 章	<b>所属研究機関・ 部局・職 (研究期間終了時)</b>	九州工業大学・工学研究院・教授
<b>研究課題名</b>	水素—表面反応基礎過程；スピン効果、反応ダイナミクス、及び星間水素分子の起源		
<b>課題番号</b>	17002011		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 並木 章（九州工業大学・工学研究院・教授） 研究分担者 和泉 亮（九州工業大学・工学研究院・教授） 鶴巻 浩（九州工業大学・工学研究院・助教） 山内 貴志（九州工業大学・工学研究院・助教） 成田 克（山形大学・理工学研究院・助教）		

**【補助金交付額】**

年度	直接経費
平成17年度	86,000 千円
平成18年度	17,470 千円
平成19年度	11,700 千円
平成20年度	11,700 千円
平成21年度	11,700 千円
総計	138,570 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)~(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

研究期間は平成17年度から21年度までの5年間であった。研究代表者は研究プロジェクトの終了と同時に九州工業大学を定年退職となった。研究室の継続には外部資金の獲得が条件であったが、それはかなわなかった。課題の完遂にはなお数年の期間が必要であったが、研究室の閉鎖により実験的研究は断念した。研究期間終了後は、期間中に得ることの出来たシリコン表面からの水素熱脱離反応の実験結果を理論的に解釈することを行った。以下にはまず、水素熱脱離反応の研究背景と意義のあらましを述べる。

90年代、半導体産業の隆盛とあいまって、水素(分子と原子)とシリコン表面反応の応用的研究が爆発的に行われた。気相水素原子による吸着水素原子の引き抜き反応は直接衝突によるか又は表面拡散するホットアトムを介しての反応かの問題が提起され、そのキネテックスについて実験的理論的研究が活発に行われた。研究期間中我々は引き抜き分子の運動エネルギー測定に成功し、引き抜き反応のキネテックスとダイナミックスはほぼ完全に解明出来た。未だ解けていない大きな問題はSi(100)表面での水素分子(H<sub>2</sub>)の吸着と脱離のキネテックスとダイナミックスであった。それまで、Si(100)表面ではH<sub>2</sub>の熱脱離は水素被覆度について概ね1次反応であること、脱離の活性バリアーは2.5 eVであること、更には、吸着が入射エネルギーにより活性化されるのに対して脱離分子の運動エネルギーは表面温度程度でしかないことが正しい実験結果と信じられていた。後者の事実は、吸着のチャンネルにはエネルギーバリアが存在するが、脱離チャンネルにはバリアは存在しないこと、即ち、脱離ダイナミックスは吸着ダイナミックスの単純な時間反転ではないことを示している。この問題は”バリアパズル”と呼ばれ、大議論となった。1次反応を説明する素直なモデルはSi dimer (Si-Si)に吸着する水素原子がそのダイマー内で共奏的に会合し、脱離するといういわゆるintra-dimerモデルであった。このモデルに基づいて数多くの理論計算が行われた。脱離バリアー2.5 eVを再現できるかはモデル計算の一つの課題であった。多くの理論計算は実際それに成功したが、バリアパズルはintra-dimerモデルでは解けなかった。90年代も終わり頃、水素分子の吸着はHで部分的に終端された隣接するSi dimer対(2 x HSi-Si)上で無活性的に起こることがSTMの実験で示された。吸着の時間反転から、脱離はH終端された2個のHSi-SiH対で起こると予期された。事実、その後のSTM実験はそれを示唆した。隣接Si-dimer対で吸着と脱離が起こる反応モデルはinter-dimerモデルと呼ばれた。ドイツの理論や実験グループによって改良されたinter-dimerモデルによれば、脱離(吸着)は被覆度が低いときは隣接した2個のHSi-Si対(2個のSi-Si対)で、又被覆度が高いときは隣接するHSi-SiH対(HSi-Si対)で生じることになる。我々の被覆度に依存した脱離ダイナミックスの結果はinter-dimerモデルで説明できるかに見えた。この間の経緯は論文, “Desorption related to adsorption of hydrogen via detailed balance on the Si(100) surface”, A. Namiki, Prog. Surf. Sci. 81, 337(2006)に詳しい。Inter-dimerモデルによりシリコン表面での水素分子の吸着と脱離反応に“終止符”が打たれ、研究者は去った。しかし、この時、我々が拘ったのは被覆度に強く依存したキネテックスとダイナミックスの整合性であった。我々のダイナミックス測定の結果では、脱離分子は $\theta_{\text{H}}=0.8$  MLの高被覆度でも運動エネルギーは表面温度よりもかなり高い。このことは脱離はHSi-SiH/HSi-SiH対で起こるのではなく、むしろHSi-Si.H/Si-Si対で起こっていることを示唆している。しかし、高被覆度ではHSi-SiH/HSi-SiH対の数は圧倒的に多く、HSi-Si/HSi-Si対の数は少ない。ドイツのグループが提案するinter-dimerモデルでは脱離ダイナミックスの被覆度依存性を十分説明できない。過去の実験を疑った我々は、研究期間中、Si(100)表面に水素原子を照射し、その後脱離する水素分子の昇温脱離(TPD)スペクトルや等温脱離スペクトルを再測定した。測定は詳細を極めた。データの解析から得られた結果は脱離バリアは1.6-1.8 eVとかなり低くなり、又、TPDスペクトルからは1次反応に従う脱離成分が主ではあるが、同時に2次反応に従う脱離成分の存在が明らかになった(“Substantially low desorption barriers in recombinative desorption of deuterium from the Si(100) surface” Y. Narita, Y. Kihara, S. Inanaga, A. Namiki, Surf. Sci. 603, 1168(2009))。脱離バリアの値はポテンシャルエネルギー表面を担保する根幹的な基準であるが、それが約1 eVも低められたとき、脱離バリアを2.5 eVとしてきたこれまでの理論はその土台が根本から揺らぐことになった。

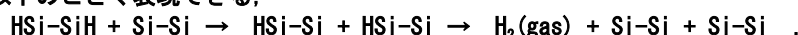
## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

論文 “Diffusion-promoted-desorption mechanism for D2 desorption from Si(100) surface” Y. Narita, S. Inanaga, G. Unoko, A. Namiki. Surf Sci. 605, 32(2011) の成果

研究終了後に我々が出来ることは intra-dimer でも inter-dimer モデルでもない正しい吸着脱離反応モデルを提案し、シミュレーションにより水素の吸着キネテックス及び脱離キネテックスを相互に矛盾なく再現することであった。我々の提案した水素脱離モデルは intra-dimer モデルと inter-dimer モデルが結合されたものである。即ち、1次反応脱離は Si dimer の2個のダングリングボンドが共に H 終端された HSi-SiH 上の2個の水素

原子の一つが隣接する無吸着の Si-Si に拡散移動し、部分的に水素終端された2個の HSi-Si/HSi-Si 対の形成を第一ステップとする。この隣り合う HSi-Si 対は H 移動前の完全終端 Si-dimer (HSi-SiH) よりも 0.3 eV ほどエネルギー的に不安定である。脱離の第2ステップはこの過渡的に生成された HSi-Si 対で inter-dimer モデルに従う機構で進むと考える。即ち、脱離反応式は以下のごとく表現できる、



水素の表面被覆度  $\theta_H$  に対しての水素脱離レートの評価には、脱離が生起するサイト数、即ち、HSi-SiH と Si-Si の対の数を知る必要がある。HSi-SiH は単独でいるよりもクラスターを形成する傾向を持つ。そのクラスタリングのエネルギーは -0.05 eV 程度である。  $3 \times 10^4$  個の Si dimer chain で  $2 \times 1$  Si(100) 表面を擬し、与えられた  $\theta_H$  での HSi-SiH のクラスターの熱統計的分布をモンテカルロ法にて評価した。結果は既に報告されている STM による実測結果に大変近いものとなった。このクラスター分布から、脱離レートの計算に必要な隣接する HSi-SiH と Si-Si 対の数を数え上げた。この手法により、Si(100) 表面での TPD スペクトルと等温熱脱離カーブをシュミレートした。この時、脱離バリアーを色々変化させた。その結果、脱離バリアーが 1.6 eV のとき、シミュレーションは実験での主要な1次反応脱離成分としての TPD スペクトル及び等温脱離カーブを最もよく再現した。このことは提案した脱離モデルの正当性と脱離バリアーが 1.6 eV であることを支持している。

論文 “Kinetics of hydrogen adsorption and desorption on Si(100) surfaces” ,

Y. Narita, S. Inanaga, A. Namiki J. Appl. Phys. 113, 234309(2013) の成果

しかしながら上の論文は以下の点において不完全であった；(1) 2次脱離成分が扱えていない、(2) 表面構成要素として HSi-SiH と Si-Si のみを考え、HSi-Si を無視している、(3) 有限の表面系である、(4) 表面欠陥による水素吸着効果の考察がかけられている、(5) 吸着反応と脱離反応の時間反転性と(6) 吸着熱と脱離バリアの関係が議論されていない。我々は先ず、主たる脱離は欠陥の無い理想的な  $2 \times 1$  Si(100) テラス上で起こり、他方、僅かな2次脱離は欠陥近傍で起こるとした。清浄テラス上で見かけ上対称 dimer をとる領域に2個の H 原子を吸着させると、安定な吸着構造は1個の Si dimer 内に2個の H が吸着した HSi-SiH である。他方、欠陥近傍の非対称 dimer をとる領域では H 原子は別々の Si dimer に孤立して吸着したほうが安定となる、即ち2個の H 吸着では2個の HSi-Si が出来る。このように表面の領域を2つに分けて、TPD スペクトルのシミュレーションを行った。モンテカルロ法の代わりに熱統計力学の法を採用した。この時、2個の HSi-SiH が隣り合う事で得をするクラスタリングエネルギー (0.05 eV 程度)、及び、HSi-SiH が2個の HSi-Si に解離するためのエネルギー (0.3 eV 程度) を考慮した格子ガスモデルに対してその分配関数を求め、脱離サイトである HSi-SiH と Si-Si の隣接対濃度を解析的に求めた。他方、付加的な2次反応脱離については、HSi-Si がランダムに分布するとし、全表面に対する2次脱離領域の面積比をパラメータとした。これにより、1次脱離と2次脱離を同時に取り込んだ TPD スペクトルのシミュレーションを行った。1次脱離の脱離バリアは 1.6 eV、2次脱離の脱離バリアは 1.8 eV、及び面積比 0.2 でもって、色々な初期水素被覆度で実験的に得られている TPD スペクトルは全て満足な精度で再現された。これにより、Si(100) 表面での水素脱離の物理は基本的に解明出来た。

さらに論文では、上の脱離キネテックスから吸着キネテックスを議論した。吸着モデルは、吸着が起こる場所は脱離と同じ HSi-SiH と Si-Si 対とし、過渡的に2個の HSi-Si 対が形成されたとき、 $\text{H}_2$  がそれをアタックしたとき吸着が起こるといものである。このモデルで水素解離吸着確率対被覆度のカーブをシミュレートすると、既に報告されている結果を見事に再現した。この結果により  $\text{H}_2/\text{Si}(100)$  系の吸着と脱離反応の物理が明らかにされた。被覆度の広い範囲で、主たる吸着チャンネルにはバリアーが無いが、脱離チャンネルにはバリアーは存在する。即ち、エネルギーを持たない分子がもっぱら吸着し、エネルギーリッチな分子となって戻ってくる という実験結果は合理的に説明できる。吸着と脱離反応の間に時間反転は成立しない。吸着レートと脱離レートを等しく揃えた反応系を実験的に実現しても、吸着と脱離は熱力学的平衡にはない。Si(111) 表面や多くの金属表面での水素反応では熱平衡論に基づく解釈が正当である。そこでは基盤原子は単に反応場を提供するだけで、反応の最中に動かない。これに対して Si(100) 表面での吸着と脱離に熱平衡論は適用出来ない。根幹は  $2 \times 1$  Si(100) の表面再構成を誘導する Si dimer ボンドの不安定性にある。水素の吸着で Si dimer ボンドは壊され、脱離で再形成される。即ち、基盤原子のダイナミックスが吸着脱離のキネテックスとダイナミックスに大きな影響を与える事になる。

$\text{H}_2/\text{Si}(100)$  系で提起されたいわゆる“バリアーパズル”をめぐる繰り広げられた長い議論の歴史の中で、世界の研究者（代表者も含めて）の共通の過ちは、間違った実験結果を土台にし、熱平衡論を前提にしたことにあった。おおよそ全ての研究者がこの分野から去った後、20年来の問題は正しい実験結果により解くことが出来た。論文は出版後2年になろうとしているが未だ引用数はゼロである。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

## (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

無し

## (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

特別推進研究期間中に Si (100) 表面から熱脱離する水素分子の昇温脱離スペクトルについて正確な実験データを得て、それまで広く信じられていた水素脱離キネテックスの知見が根本的に間違っていたことを指摘した。研究期間終了後には、その実験結果を土台に、20 年来の課題であった Si (100) 表面での水素吸着・脱離反応でのバリアーパズルについて最終的な解を与えた。Si (100) 表面での水素の吸着・脱離は水素で終端された Si dimer (HSi-SiH) と終端されていない Si dimer (Si-Si) が隣り合う場所で起こる。吸着反応は、まず、HSi-SiH の一つの H が隣の Si-Si に移動することで吸着サイトが確保され、次に H<sub>2</sub> が隣り合う 2 個の HSi-Si/HSi-Si サイトをアタックしたとき、無活性的に（すなわち吸着バリアは無い）解離吸着を起こす。他方、水素は隣り合う 2 個の H/Si-Si/HSi-Si サイトにて再結合し、十分な高さのバリアを越えることで脱離する。これは、吸着と脱離は異なるポテンシャルエネルギー表面にて進行し、熱平衡論が成立しないことを意味する。Cu などの金属表面では水素の吸着と脱離ですらに吸着している H の役割は無く、吸着と脱離は単一のポテンシャルエネルギー表面で起こることで記述できる。この時、表面原子はあくまでもスペクテーターでしかない。上での述べた Si (100) 表面での水素反応の新規性は本来なら吸着サイトをブロックしてしまうはずの吸着水素が吸着反応を促進しているということにある。それを掘り下げれば、表面 Si 原子は反応の最中もはやスペクテーターではなく、反応の活性バリアを制御する役目を担っていると指摘できる。表面での分子の解離吸着と再結合脱離は表面科学の基本的問題であるが、H<sub>2</sub>/Si (100) 系は理論的に解明されるべき課題を有していて、いまだ終わってはいない。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

(1) スピン偏極水素原子を用いた表面反応の研究は世界でも例がなく、大変挑戦的な試みであった。我々は、六重極電磁石を用いたスピン偏極H原子線の発生、偏極ビームの空間プロファイルの測定、高磁場超高真空表面反応容器の完成、レーザ倍波発生法による表面水素被覆度の測定系を完備して、プロジェクトの終了時点では清浄シリコンに偏極水素ビームを照射し、表面吸着水素の時間変化の様子が測定出来るまで進んだ(下図参照)。その進展状況は応用物理学会や物理学会などの全国大会で逐次発表してきた。その都度、多くの質問を受けた。しかし、残念ながら、最終目標の極低温で充分磁化された表面へのスピン偏極H原子の吸着実験までは届かなかった。期間中、代表者はドイツのフィリップス大学の物理教室にて水素—表面反応について1時間の招待講演を行った。その中で、本装置と研究目標を紹介したところ、大変大きな注目を浴びた。日本においても、我々の研究終了後、スピン偏極水素原子と表面反応に興味を持つ研究グループ（東大生産研）が現れ、装置の製作が着手された。その際、装置作成上のノウハウについて相談にのった。

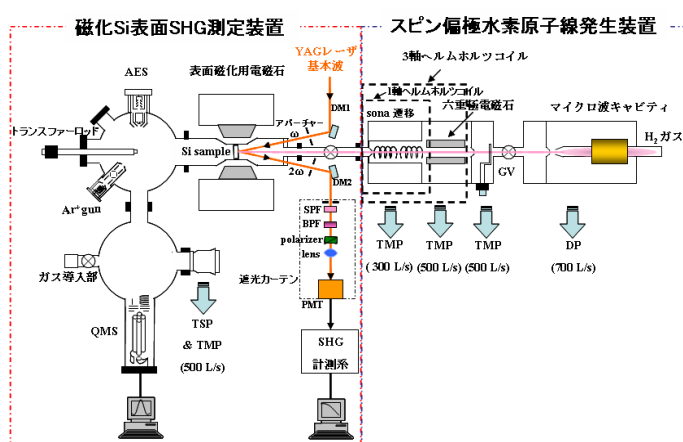


図1. スピン偏極H原子/磁化表面反応装置

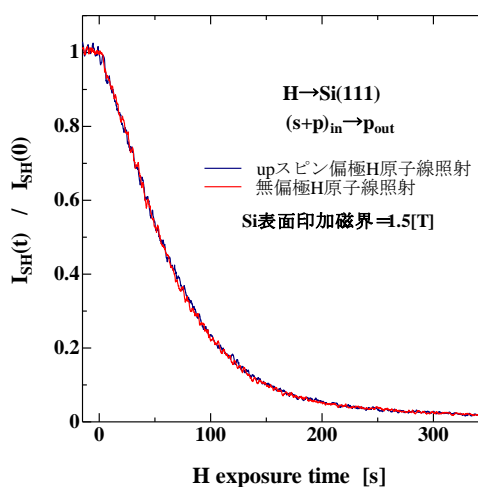


図2. 偏極及び無偏極H原子のSi(111)表面への取り込み、温度130K、磁場1.5T、縦軸はSHG強度

(2) 水素原子によるSi表面での吸着と引き抜き反応はa-Si膜のプラズマCVDにおいて大変重要である。我々の研究成果はその分野でも認められるようになってきた。例えば論文“Rate equation analysis of hydrogen uptake on Si(100) surfaces”, S. Inanaga, F. Rahman, F. Khanom, A. Namiki, J. Vac. Sci. Technol. A 23, 1471 (2005)は、プラズマCVDプロセスの理論解析について Phys. Rev. Lett. 誌に載った論文でも引用されている。又、雑誌表面科学が特集した「プラズマが誘起する表面反応」ではa-SiのプラズマCVDの基礎について研究紹介の依頼をうけ、「水素ラジカルが誘起するSi表面反応」並木章, 表面科学 Vol. 31, pp. 124-130 (2010)を公表した。その後、プラズマCVDの分野の研究者から研究の相談や質問を何度か受けた。

(3) 水素のSi(100)表面表からの脱離に関する論文, “Substantially low desorption barriers in recombinative desorption of deuterium from the Si(100) surface” Y. Narita, Y. Kihara, S. Inanaga, A. Namiki, Surf. Sci. 603, 1168 (2009) について、日本真空学会の雑誌「真空」より解説論文の投稿を依頼され、「Si(100)表面での水素解離の活性障壁と脱離エネルギー：バリアーパズルはどこまでわかったか」並木章, J. Vsc. Soc. Jpn. 53, pp. 254-264 (2010)を公表した。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	“Coverage dependent desorption dynamics of deuterium on Si(100) surfaces: Interpretation with a diffusion-promoted desorption model”, T. Matsuno, T. Niida, H. Tsurumaki, A. Namiki. J. Chem. Phys. 122, 024702(2005)	D被覆 Si(100)表面から熱脱離する重水素分子 D <sub>2</sub> の TOF 分布を色々な初期 D 被覆度で測定した。脱離分子の平均並進エネルギーは 0.8 ML 以下では約 0.4eV であるが、0.80ML を越えると 0.2eV まで低下した。2H, 3H, 4H inter-dimermodel で速度分布を解析した。	13
2	“Reduction of oxide layer on Ru surface by atomic-hydrogen treatment”, I. Nishiyama, H. Oizumi, K. Motai, A. Izumi, T. Ueno, H. Akiyama, A. Namiki. J. Vac. Sci. Technol. B23, 3129(2005)	極端紫外光 (EUV) フォトリソ用の光学系材料である Si/Ru 多層膜を酸化し、そこに水素原子を照射することで吸着酸素を除去出来る事を証明した。除去後の多層膜は依然光学材として充分な機能を保持した。	33
3	“Desorption related to adsorption of hydrogen via detailed balance on the Si(100) surface”, A. Namiki, Prog. Surf. Sci., 81, 337(2006)	シリコン表面での水素脱離と吸着に関する研究の歴史を概説、表面より熱脱離する水素分子の飛行時間分布測定の方法、脱離/吸着での詳細釣り合いの法則の意義を論じた。また、Si(100)からの熱脱離分子の並進エネルギー分布が3成分からなることを示し、その解釈として、2H, 3H, 4H inter-dimer 機構で解釈した。又、dihydride-表面からの脱離水素の TOF 分布について考察した。	16
4	“Angular distribution of H-induced HD and D <sub>2</sub> desorptions from the Si(100) surfaces”, S. Inanaga, T. Kiyonaga, F. Rahman, F. Khanom, A. Namiki, J. Lee, J. Chem. Phys. 124 054715(2006)	D/Si(100)表面に H 原子の照射により誘起された HD 及び D <sub>2</sub> の脱離の角度分布を測定した結果、表面垂直方向にピークを示した。気相 H 原子と吸着 D 原子の衝突の結果生ずる HD 分子の様子を分子動力学法の法で計算し、実験結果を説明した。	7
5	“Desorption dynamics of deuterium molecules from the Si(100)-(3x1) dideuteride surface”, T. Niida, H. Tsurumaki, A. Namiki, J. Chem. Phys. 124, 024715(2006)	D/Si(100)系にて、1ML 以上の表面被覆度を準備し、2 水素化相からの熱脱離 D <sub>2</sub> 分子の TOF 分布を測定した。その結果脱離角度に鈍感な平均並進運動エネルギーは約 0.25 eV となった。これは、脱離表面温度 650 K よりはかなり大きい。詳細釣り合いの法則を利用して、1 水素化 Si 表面への水素解離吸着には約 2.0eV もの高い吸着バリアーの存在を予想された。	4
6	“Adsorption and abstraction of atomic hydrogen on the Si(110) surfaces”, A. R. Khan, Y. Narita, A. Namiki, A. Kato, M. Suemitsu Surf. Sci. 602 1979(2008)	Si(110)表面での水素吸着構造を赤外吸収スペクトルから予想した。又、吸着 D 原子の H 原子による引き抜き反応キネテックスを調べた。概ね Si(100)での傾向と同じであった。	3
7	“Time-of-flight distributions of HD molecules abstracted at a Si(100) surface”, S. Sato, Y. Narita, A. R. Khan, A. Namiki Surf. Sci. 603, 2607 (2009)	D/Si(100)から H 原子による引き抜き分子 HD の TOF 分布を測定し、並進エネルギー分布を求めた。その結果、約 1.2V の高いエネルギーで脱離する成分と、約 0.33eV の低いエネルギーを持つ成分の存在が示された。前者は直接衝突による引き抜き、後者は吸着 H と吸着 D の再結合脱離と判断された。	0
8	"D abstraction by H at a D-saturated Ru (001) surface" T. Yamauchi, Y. Nakashima, T. Misumi, K. Mine and A. Namiki Surf. Sci. 603 2333 (2009)	D/Ru(0001)表面にて H 原子による吸着 D 原子引き抜き反応キネテックスを測定した。HD 脱離次数は約 1.7, 他方 D <sub>2</sub> は約 2.5 となった。脱離レート対表面被覆率カーブをキスリュークモデルで解析し、hot-complex モデルを提唱した。	1
9	“Crystalization of D <sub>2</sub> O thin films on Ru(001) surfaces”, T. Yamauchi, K. Mine, Y. Nakashima, A. Izumi, A. Namiki Appl. Surf. Sci. 256, 1124(2009)	84K の Ru(001)表面に D <sub>2</sub> O アモルファス氷を蒸着し、その後、色々な温度での結晶化過程を反射型赤外吸収分光法にて追跡した。その結果、アモルファス膜が 50 ML 以下では、結晶化は表面平行に 2 次元成長することを突き止めた。	1
10	“Substantially low desorption barriers in recombinative desorption of deuterium from the Si(100) surface” Y. Narita, Y. Kihara, S. Inanaga, A. Namiki, Surf. Sci. 603, 1168(2009)	1990 年代の報告に報告された Si(100)表面からの水素熱脱離キネテックスについて再実験を行った。TPD スペクトルからは 3 つの熱脱離成分が存在することを初めて明らかにした。また、水素の脱離バリアは 1.6-1.8eV であり、これまで信じて疑われなかった 2.5 eV よりもかなり低くなることを示した。	10

## 【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	「水素ラジカルが誘起する Si 表面反応」 並木 章, 表面科学 Vol. 31, pp. 124-130 (2010)	水素原子 H が Si (100) に証された時, 表面吸着水素の時間変化をシミュレートするレート式を提案した. レート式は表面吸着水素の引き抜き反応による引き抜きロス, 熱脱離によるロス過程を含むが, その素過程はこれまでの研究結果が総動員された. A-Si プラズマ CVD 過程の表面吸着水素の膜質特性に与える効果を議論した.	0
2	「Si (100) 表面での水素解離の活性障壁と脱離エネルギー: バリアーパズルはどこまでわかったか」 並木 章, J. Vac. Soc. Jpn. 53, 254 (2010)	Si (100) 表面での水素吸着脱離反応におけるバリアーパズルに関する歴史的経緯を概観した. Inter-dimer モデルでパズルは解けたかに見えるが, 最近の我々の研究では脱離バリアーは 1.6 eV と大変低く, 脱離キネテクス機構に関しては再検討が必用である事を述べた.	0
3	“Diffusion-promoted-desorption mechanism for D <sub>2</sub> desorption from Si(100) surface” Y.Narita, S. Inanaga, C. Unoko, A. Namiki Surf.Sci. 605, 32 (2011)	Si (100) 表面からの水素熱脱離について新しい反応モデルを提案した. 終端された HSi-SiH ダイマーの片方の H 原子が隣の裸の Si-Si に拡散移動し, 隣り合う HSi-Si 対を過渡的に形成, その状態から inter-dimer 機構にしたがって H <sub>2</sub> が脱離する. このモデルで TPD スペクトルをシミュレートし, 実験結果を再現した. 脱離バリアーは 1.6 eV が妥当であることを示した.	4
4	“Kinetics of hydrogen adsorption and desorption on Si(100) surfaces”, Y. Narita, S. Inanaga, A. Namiki, J. Appl. Phys. 113, 234309 (2013)	上記の論文の成果を受けて, Si (100) 表面からの水素脱離を熱統計力学を用いて表面構成要素の分布を求めながら, TPD スペクトルをシミュレートした. 結果は実験結果と一致した. 又, 表面吸着水素が 触媒として働く水素吸着反応を脱離モデルを適用することで説明した. 20年以上もの長きにわたって議論されてきた水素吸着脱離反応の問題に最終的な解を与えた.	0
5			
6			
7			
8			
9			
10			

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

(1) 代表者は水素—Si 表面反応の分野では水素引き抜き反応や脱離反応での成果が認められるようになり、期間中 Science, Physical Review (B), Surface Science 誌の論文査読員に任ぜられ、これらの雑誌に投稿された論文の査読を行った。

#### (2) ASET と MIRAI

水素原子は表面吸着物と反応し、反応物はガス分子として脱離する。このことは、表面のクリーニング技術として活用できる。そのような趣旨で行ったのが、次の論文である。

“Reduction of oxide layer on Ru surface by atomic-hydrogen treatment” ,

I. Nishiyama, H. Oizumi, K. Motai, A. Izumi, T. Ueno, H. Akiyama, A. Namiki.

J. Vac. Sci. Technol. B23, 3129 (2005)

超微細構造の IC 製作に極端紫外光 (EUV) を用いたフォトリソグラフィーが検討されている。ここでの問題は、真空紫外光導入時持ち込まれる不純物が Ru/Si 多層膜ミラーからなる光学系を汚す事である。その汚染物除去を光学系の配置を壊すことなく、かつ熱処理を伴わないで行う方法として水素原子は有用である事を実証した。技術研究組合超先端電子技術開発機構 (ASET) から研究協力の依頼を受け、共同研究を行った。又、同じ趣旨で、Millennium Research for Advanced Information Technology Project (MIRAI) (代表 渡辺久恒) より研究協力の依頼があり、水素原子を用いた EUV フォトリソグラフィー技術の開発に参画した。この共同研究の中で社会人ドクター学生を受け入れ、博士論文作成の指導を行った。



### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助教やポストドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

本研究では3名の若手研究者と多くの博士および修士学生の協力を得た。博士学生は表面科学や超高真空技術が認められ、現在国立大学の准教授に採用されている。修士学生は電気系企業に就職した。また、3名の若手研究者（A, B, C）の成長とその後の動向は以下のとおりである。

(A) プロジェクト期間中初期の2年間、ポストドクとして研究に参画していただき、Si(100)表面での水素引き抜き反応、水素分子熱脱離反応などを担当して頂いた。大学院生の研究指導も熱心に行っていただき、学生の信任も大いに厚かった。彼が面倒をみてくれたグループはまとまりがよく、研究は大いに進んだ。期間中、国立大学から声がかかり、助教として採用された。地方大学のポストドクが国立大学のパーマナントポストを得るのは近年至難の業である事を考えると、助教としての栄転は快挙である。移動後も重要なメンバーとしてプロジェクト研究を支援して頂き、引き抜き反応ダイナミクスの成果を出された。又、プロジェクト終了後も共同研究は続き、Si(100)表面からの水素熱脱離に関して、シミュレーションを担当して頂いた。プロジェクトで使用していた多くの表面反応装置は、プロジェクト終了氏のもとに後移管し、研究装置として活躍している。現在、氏はSi表面での水素反応の研究が認知されて、外国雑誌の査読を依頼されるようになっている。

(B) 氏はプロジェクト期間中、学長裁量により特別推進研究に従事する助教として採用された。採用にあたっては、その期間は厳密に5年であることが条件として課せられた。氏には水氷表面での水素反応のテーマを担当していただき、水素原子線発生装置や極低温表面反応装置の設計製作からその立ち上げ、さらに、赤外吸収分光装置の立ち上げを行った。超高真空表面反応に必用な技術を短期間の内にマスターし、金属表面での吸着水素引き抜き反応、アモルファス水氷薄膜の結晶過程、極低温水氷膜上での吸着水素の水素引き抜き反応、金属表面上の吸着酸素の水素による引き抜き反応などで成果を出し手くれた。プロジェクト終了後助教の身分は解かれた。代表者は大学当局に氏のために任期無しの助教に変えていただくようお願いしたがかなわなかった。その後、氏は表面科学や真空技術の知識が買われ、宇宙開発グループでポストドクとして雇われ、プラズマ・表面相互作用の仕事に従事、その後は別の大学のポストドクとして採用され、STMを用いたデバイス材料開発に従事している。

(C) 氏はプロジェクト期間中H原子の表面吸着へのスピン効果の課題を担当した。六重極電磁石を用いたスピン偏極H原子の発生、YAGレーザーの倍波発生(SHG)による吸着水素被覆率測定、高磁場印加可能な極低温表面反応チャンバーの製作を行った。シュテルンゲルラッハ磁石によるスピン偏極Hビームの空間プロファイル測定、Sonaスピン遷移法によるup-spin偏極 → up/down混合無偏極化 などは大変高度な理論と実験技術を必用とするが、これを乗り越えH原子spinを意のままに制御出来るようになった。終了年度には完成した装置を用い、磁場1.5T、温度130Kの清浄Si(111)表面に偏極H原子、及び無偏極H原子を照射し、H吸着のキネテクスをレーザーSHG法で追跡した。完成させた装置の全体とスピン効果の実験結果は前記3-1で紹介した。ここでは、この条件ではSiダングリングボンドのspin偏極が充分でなく、水素の吸着確率に有意の差が現れなかった。もう2、3年の期間があり、He温度程度までの冷却、より高い磁場がかけられたらなにかがしかの結果がでていたと悔やまれる。氏が5年の間にここまで到達させたことで、彼は実験家として大きく成長したといえる。