

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月13日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360021

研究課題名（和文）単一量子状態選別三重項酸素分子ビームによる表面反応スピン・立体効果の解明

研究課題名（英文）Development of a single spin-rotational state-selected O₂ beam and its application to the surface reaction analysis

研究代表者

倉橋 光紀（KURAHASHI MITSUNORI）

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主幹研究員

研究者番号：10354359

研究成果の概要（和文）：

基礎・応用の両面において重要な酸素分子は、不対電子に由来する電子スピンを持ち、直線分子という球でない形を持つ。我々は、六極磁子による磁場選別法により、スピン状態と回転状態の双方を良く定義できる酸素分子ビームを開発し、表面反応の分子軸方位依存性の検出に成功した。直接解離による Si(100)表面酸化では分子軸が表面平行に近い場合にのみ反応が起こることを明らかにした。また、Al(111)表面酸化でも顕著な立体効果を検出し、長年論争が続いた反応動的過程を解明した。

研究成果の概要（英文）：

O₂ is a magnetic molecule with an anisotropic shape, and its interaction with surfaces is important technologically. In this study, we prepared a state-selected O₂ beam, for which both the spin and the rotational angular momentum are well defined, by using magnetic hexapolar field technique. In O₂ sticking on Si(100), we have found that molecules parallel to surfaces are much more reactive than those perpendicular to the surface. We also clarified the dynamical process of O₂ adsorption on Al(111), which has been disputed for more than 20 years.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜表面・界面物性

キーワード：表面、酸素分子、立体効果、スピン

1. 研究開始当初の背景

酸素分子は、基礎・応用の両面において重要な基本分子であり、表面と O₂ 分子の相互作用は、触媒反応、腐食、ゲート絶縁膜形成、機能性酸化物生成等と深く関わる。これらのプロセスの理解と制御を目的として、表面反

応機構は詳しく研究されてきた。一方、酸素分子は、不対電子に由来する電子スピンを持ち、直線分子という球でない形を持つ。従って、表面に対するスピンや分子軸方位は、表面反応速度や反応生成物に影響を与えていると考えられる。これらの効果を実験計測す

るためには、酸素分子のスピンの軸方位を制御できる量子状態選別酸素分子ビームが必要となる。しかし、 O_2 分子は無極性分子であるため、極性分子の配向制御に使用される電場法やレーザー法は利用できず、分子衝突法による部分偏極ビームしか得られなかった。このような実験的制約のため、表面酸化反応におけるスピン・立体効果の実験研究は進んでいなかった。

一方、報告者らは六極磁子と超音速分子線技術を組み合わせ、スピン状態と回転状態の双方をよく定義できる大強度酸素分子ビームを 2009 年に世界に先駆けて生成し、表面反応スピン・立体効果研究に利用できる可能性を示した。しかし、反応研究に応用するには状態選別ビームの並進エネルギー制御が必須であり、また反応計測装置も整備する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、並進エネルギーを制御できる状態選別酸素分子ビーム源、および酸化反応のスピン・分子軸方位依存性分析装置を開発し、これを表面反応研究に応用することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 立体効果計測と状態選別ビームの生成

酸素分子のスピンの回転状態 $(J, M) = (2, 2)$ においては、回転状態とスピン状態の双方をよく定義できる。そしてこの量子状態における分子軸方位分布は球面調和関数 $|Y_{11}|^2$ で与えられ、酸素分子軸は量子化軸である定義磁場に対して主に垂直方向を向く [図 1(a)]。従って、磁場を表面法線方向に向ければ分子軸は主に表面平行となり (helicopter 配置)、試料平行に向ければ軸が表面平行と垂直の場合が混在する cartwheel 配置となる [図 1(b)]。このことを利用すると、表面反応確率の分子軸方位依存性を議論できる。

量子状態 $(J, M) = (2, 2)$ の分子のみから構成される酸素分子ビームは、磁気モーメントの差を利用し、六極磁子による磁場選別法を用いて生成した。状態選別ビームの並進エネルギーを制御するためには、通常、電磁石六極磁子を用い、その励磁電流を変化させる方式が採用される。しかし、本研究では永久磁石六極磁子の有効長を真空中で変化させる機構を独自に考案し、これにより状態選別ビームのエネルギーを数点調整できるシステムを開発した (特開 2013-020885 号)。本方式は、電磁石型に比べてサイズ・重量双方の点において大変有利であり、状態選別分子ビームの生成以外にも利用可能と考えられる。

(2) 吸着確率の分子軸方位依存性計測

吸着確率の測定には電離真空計による King & Wells 法を用いた。四重極質量分析計による分圧計測が通常採用されるが、本方式は検出効率の点で優れ、高い信号対雑音比が得られる (図 2)。なお、良く定義された試料表面を作製するため、超高真空下 (真空度 1×10^{-8} Pa 以下) で試料作製および分析するためのシステムを整えた。既存のオージェ電子分光器、および低速電子線回折装置を組み込み、表面組成と構造評価ができるようにした。

4. 研究成果

(1) シリコン (100) 表面酸化反応の分子軸方位依存性

シリコン酸化反応は、熱酸化によるゲート絶縁膜生成過程の理解を目的として、実験、理論両面から詳しく研究されてきた。半導体デバイスの微細化に伴い、近年の MOSFET では数原子層レベルの緻密で絶縁性が高く膜厚の均一性も良好なシリコン酸化膜が求められている。しかし絶縁膜作製には 1000°C 程度の高温酸化条件が用いられ、シリコン基板に導入した不純物の再拡散、欠陥の導入、応力の発生などの問題が発生しやすく、今なお、より低温での絶縁膜形成法の研究が続けられている。高温酸化が必要な背景として、酸素分子がシリコン表面で解離する過程が大変非効率である点が上げられる。この非効率性の要因については現在においても不明であり、その解明が望まれてきた。

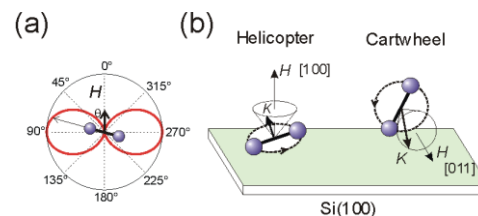


図 1: (a) 酸素分子軸の方位分布関数、(b) 磁場による分子軸方位の制御

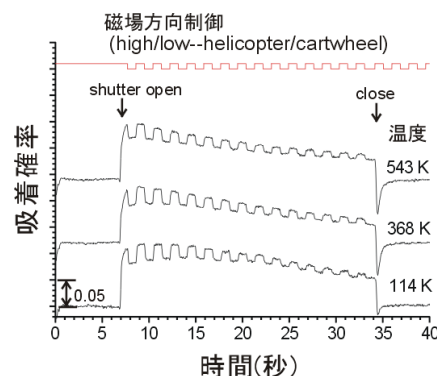


図 2. Si(100) 表面への酸素分子吸着確率の立体配置依存性。

このビームを用い、シリコン表面への酸素分子吸着確率を計測した結果を図 2 に示す。図 1 (b)に示した helicopter/cartwheel 配置を制御信号に従って切り替えると、吸着確率が 40%以上変化している様子が示されている。各配置における分子軸の方位分布から逆算すると、シリコン(100)表面に飛来する分子のうち、分子軸がほとんど表面平行なもののみが解離吸着していることが示される。このようにシリコン表面酸化では酸素の分子軸の向きに対する制約が強く、角度条件を満たす一部の酸素分子しか反応できないために、酸化反応が進みにくいことが示された。

(2)アルミニウム(111)表面酸化反応ダイナミクスの解明

アルミニウムは酸素に対して高い活性を持つ金属であるが、表面に形成される緻密な酸化膜が空気中の酸素等による腐食の進行を防止するため、腐食に強い軽量金属材料として広く利用されている。一方、アルミニウム表面酸化は、表面科学で最初に解決すべき基本問題として長年詳しく研究されてきた。しかし、酸素分子が表面に吸着する際、原子レベルではどのような過程をたどるのか、未だに解決されていなかった。そして、この問題の解決は表面科学分野の重要な宿題であった。

1992 年に報告された走査型トンネル顕微鏡 (STM) による研究において、吸着酸素の STM 像に含まれる原子数は一個と結論された。その後、吸着の際に表面から真空側に飛び出る酸素原子が別グループによって観測された。そしてこれらの結果は、分子軸を表面垂直にして酸素分子は吸着し、一個の原子が吸着、片方の原子は表面側に飛び出るという“引き抜き”機構によると説明され、多くの支持を集めた。しかし、STM 像解釈を巡って論争もあり、矛盾する理論研究もあることから、この反応機構の正当性は専門家からは疑問視されてきた。一方、アルミニウムは酸素に対して大変活性が高いにもかかわらず、酸素ガスとの反応では表面に飛来する酸素分子の 1/10 も反応しない。この低い吸着確率の起源も理解されていなかった。

我々は、反応機構に決着をつけるため、吸着確率の分子軸方位依存性に着目した。提案された引き抜き過程は、分子軸が表面垂直の場合に起きる。もしこの過程が起きていれば、表面反応確率は分子軸が表面垂直の場合に高いはずである。しかし、吸着確率の軸方位依存性を測定したところ、運動エネルギー 0.2eV 以下の分子は、軸が表面平行に近い場合にのみ反応することが判明した (図 3)。過去の STM 実験で用いられた酸素ガスの場合、分子の運動エネルギーは 0.1eV 以下である。このような低エネルギー条件では、表面平行

に近い酸素分子が反応し、隣接する 2 個の吸着原子を表面に生成するという反応機構が正しいことを本研究は結論づける。低エネルギー条件で酸素分子の吸着確率が低いことも謎の一つであったが、軸方位が表面平行に近い一部の分子しか表面と反応できないためである、と説明できる。

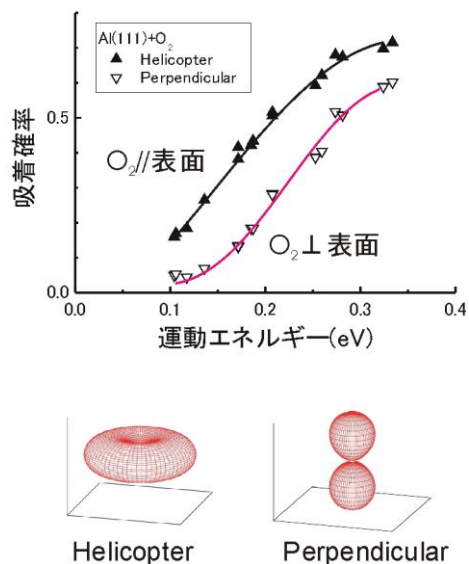


図 2：アルミニウム(111)表面への酸素分子吸着確率の立体配向依存性。Helicopter 配置では分子軸は主に表面平行、Perpendicular 配置では主に垂直となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① **M. Kurahashi** and Y. Yamauchi, “Steric Effect in O₂ Sticking on Al(111): Preference for Parallel Geometry”, *Phys. Rev. Lett.*, 110, 246102 (2013) [4 pages] (査読有)
- ② **M. Kurahashi** and Y. Yamauchi : “Huge steric effects in surface oxidation of Si(100)” *Phys. Rev. B* **85**[16] (2012) 161302R [4 pages] (査読有)
- ③ **M. Kurahashi**, X. Sun, Y. Yamauchi “Magnetic properties of O₂ adsorbed on Cu(100): A spin-polarized metastable He beam study” *Phys. Rev. B* **86**[24] (2012) 245421 [6 pages] (査読有)
- ④ **M. Kurahashi**, A. Pratt, Y. Yamauchi, Spin polarization of the Si(111)-7 x 7 surface: A study with a spin-polarized metastable helium atom beam, *Surf. Sci.* 605, 612-615 (2011) (査読有).

- ⑤A. Pratt, M. Kurahashi, Y. Yamauchi,
Spin-polarized metastable He study of
surface magnetic order in Ho thin films,
J. Appl. Phys. 109, 07C111 (2011) [3 pages]
(査読有).
- ⑥倉橋光紀、山内泰：六極磁子による酸素分子の
単一スピン・回転状態選別、J. Vac. Soc. of
Japan, 53, 681-685 (2010)[解説記事] (査読有).

[学会発表] (計 10 件)

- ①倉橋光紀、山内泰：Al(111)表面初期酸化
における立体効果の観測、日本物理学会
第 68 回年次大会、2013/03/26-29、広島大
学
- ②倉橋光紀、山内泰：Si(100)表面酸化にお
ける立体異方性：面内方位依存性の観測、
日本物理学会秋季大会 2012/09/18-21、横
浜国立大学
- ③M. Kurahashi, Y. Yamauchi:
"Observation of a large steric effect in the
initial oxidation of Si(100)" The 24th
conference of the EPS condensed matter
division、2012/09/02-07、Edinburgh
convention center, Edinburgh, UK
- ④M. Kurahashi, State-selected O₂ beam and
steric effects in the initial oxidation of
Si(100), Seminar at FOM institute DIFFER,
Nieuwegein, the Netherlands. 2012/08/27,
[依頼講演]
- ⑤倉橋光紀、山内泰: Observation of large
steric effects in O₂ adsorption on Si(100),
第 28 回化学反応討論会、九州大学
2012/06/06-08
- ⑥倉橋光紀、山内泰: Si(100)表面初期酸化
における立体効果の観測、2012 年春季第
59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大
学 2012/03/15-18 :
- ⑦倉橋光紀、山内泰: 状態選別酸素分子ビー
ムによる表面反応立体異方性の観測、2011
年日本物理学会秋季大会、富山大学
2011/09/21-24 :
- ⑧M. Kurahashi : Production of a single
spin-rotational-state-selected O₂ beam
by a hexapole magnet" special seminar
in Department of Chemistry, National
Taiwan University, Taipei, Taiwan
2011/06/23-24 (依頼講演)
- ⑨倉橋光紀、山内泰: Development of a
velocity variable state-selected O₂ beam、
第 27 回化学反応討論会、東京工業大学
2011/06/08-10
- ⑩倉橋光紀、山内泰：速度可変単一スピン・
回転状態選別酸素分子ビームの開発(I)、応
用物理学会春季大会、神奈川工科大学、
2011/3/24-27 (震災のため中止)

[産業財産権]
○出願状況 (計 1 件)

名称：永久磁石型多段六極磁子装置及び六極
磁子焦点距離可変方法
発明者：倉橋光紀、山内泰
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特開 2013-020855 号
出願年月日：2011/7/13
国内外の別：国内

[その他]
ホームページ等
[http://samurai.nims.go.jp/KURAHASHI_Mit
sunori-j.html](http://samurai.nims.go.jp/KURAHASHI_Mitsunori-j.html)

6. 研究組織
(1) 研究代表者
倉橋 光紀 (KURAHASHI MITSUNORI)
独立行政法人物質・材料研究機構・極限計
測ユニット・主幹研究員
研究者番号：10354359

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし