

研究課題名 励起中性粒子線による表面脱離計測技術に関する研究

所属研究機関名 独立行政法人物質・材料研究機構

研究者氏名 鈴木 拓

・研究計画の概要

研究の趣旨・目的

昇温脱離法(TDS)、電子刺激脱離(ESD)、光刺激脱離(PSD)等の脱離計測は、積層過程や表面反応に関わる吸着エネルギー等の評価に欠かせない計測法である。しかしながら、これら、温度、電子線や光による励起では、表面層あるいは試料全体を励起することになる。従って、表面吸着を議論するには、検出されたものが表面から脱離したものであることの吟味が必要になり、手法に工夫がこらされてきたが、それでもなお、最表面以外の深い原子層からの脱離の寄与が議論されている。これに対し、熱エネルギーレベルの低速準安定原子は、表面から 0.1~1nm 程度真空側で反射されてしまうため、最表面の原子にのみを選択的に励起できる理想的なプローブである。本研究は、準安定励起原子による表面脱離、MSD (Metastable-atom Stimulated Desorption) を計測する技術を開発し、表面第1層を形成する吸着原子や分子の分析および脱離過程の解明を目指した表面計測法の確立を目的とした。全く新しい高い性能・機能をもつ材料の開発には、ミクロスコピックな視点に立ち材料を原子・分子レベルで制御して物質を合成するとともに物質の微視的状态を原子レベルで計測・評価する必要がある。この技術は、原子観察・操作、表面状態の評価などの基礎分野をはじめ、燃料電池、MHD発電、太陽電池などのエネルギー関連研究、あるいは高移動度半導体や量子素子などの電子工学などの応用分野まで、将来の社会活動を支える上で重要な役割を果たすものである。

研究計画の概要

励起中性粒子線を照射した表面から脱離し、真空中に飛び出してくる原子・分子には、電荷を持つイオンが混入している。このイオンの比電荷(電気量と質量の比)を計測できれば、元素を特定することができ、最表面の第一原子層を構成している原子の組成を正確に分析することができる。そこで、極めて量が少ないと予想される脱離イオンの比電荷を高感度で計測するため、次の方式を試みた。

励起中性粒子線をパルス化して表面に照射すると、パルスの照射の瞬間に脱離したイオンの集団が、ある一定の初速をもって真空中を進む。このイオンの集団が一定距離隔てた場所に設置した適切なイオン検出器に到着する時刻を計測すれば、励起中性粒子線のパルス発生時刻との差からイオンが一定距離を飛行するのに要する時間が分かる。この飛行時間の違いによって脱離イオンの比電荷を高感度で測定するための技術ならびに励起中性粒子線を連続して表面に照射し、連続して表面から脱離するイオンの比電荷を特定する技術を確立する。さらに、水素終端シリコン表面や磁化した吸着表面表面など実際の吸着表面への適用を行った。

研究計画の詳細報告

(単位：百万円)

研究項目	所要経費					
	12年度	13年度	14年度	年度	年度	合計
1.パルス法による脱離粒子検出技術	12		15			27
(1)中性粒子励起脱離に関する研究	←→		←→			
(2)極薄レジストの損傷に関する研究			←→			
2.連続法による脱離粒子検出技術の開発	2	16				18
(1)中性粒子励起脱離に関する研究	←→					
(2)スピン偏極中性粒子線に関する研究		←→				
(3)中性粒子線発生技術に関する研究	←→					
所要経費(合計) (管理費を含む)	14	16	15			45

・研究成果の概要

研究成果の概要

パルス法による中性粒子励起脱離に関する技術開発を進めるとともに極薄レジストの損傷に関する研究を行った。リソグラフィーのレジストは薄いほど感度や分解能が高いと予想され、シリコンの水素終端面の水素原子をレジストとして、準安定原子線を照射し、エッチングによるパターン転写が行われている。露光過程は、準安定原子の脱励起で放出される 10eV 以上のエネルギーにより終端水素原子とシリコンの結合が切れ、そこへ雰囲気酸素が結合するものと考えられる。そこで、水素終端面からの準安定原子刺激脱離(MSD)によるイオン放出の検出を試みた。シリコンウェハー(111)を HF 水溶液に浸漬し、水素終端面の試料とした。作成後直ちに測定用超高真空槽にロードロック経由で導入した試料にパルス準安定 He 原子線を照射し、角度分解型半球形エネルギー分析器で、脱離イオンの飛行時間分布(TOF)とエネルギー分布を測定した。TOF より、低速の準安定 He の原子線パルスに対応する時刻に正イオンが検出され、終端水素がイオン脱離することが分かった。また、原子源で同時に発生する高速 He 原子でスパッタされた二次イオンのエネルギー分布と比較して MSD イオンは分布が狭く、DIET 特有の振る舞いを示した。

連続法の高感度化を図るのに重要な準安定原子線の強度を増強するための中性粒子線発生技術に関する研究を行った。ノズル・スキマー放電型原子線源を用いて、励起中性粒子線の効率的な発生法について検討した。ノズル内に備える陰極を円筒構造とし、いわゆる中空陰極による放電を試みたところ、針状陰極に比して安定動作範囲がガス圧、放電電流ともに拡大した。連続法による脱離計測をさらに発展させてスピン偏極中性粒子線に関する研究を行った。スピン偏極励起中性粒子線を用いて、脱離過程に電子スピンの関与する可能性(スピン偏極 MSD)について検討した。ナトリウムと水を吸着した鉄薄膜にスピン偏極ヘリウム原子線を照射した際に脱離する水素イオンの強度が鉄薄膜の自発磁化の向きと原子線のスピンの向きによって異なることを見いだした。3年にわたる本プロジェクトにより、MSD による最表面脱離計測法を確立できた。

波及効果、発展方向、改善点等

本研究では、準安定ヘリウム原子刺激による水素不活性化 Si(111)表面からの H⁺脱離をパルスビーム法により観測した。表面から放出される粒子のエネルギー分布や飛行時間分布の解析から、この脱離が、準安定ヘリウム原子のオージェ型脱励起によってシリコン水素化物新しいバンドから電子が引き抜かれることをきっかけにして生ずることが分かった。ただし、中性水素原子の脱離もまたリソグラフィー応用には効果があるはずである。従って、準安定原子リソグラフィーに関連する MSD 現象を完全に理解するには、本研究で取り扱ったイオン脱離だけでなく中性原子の脱離についても研究が必要である。本研究で得られたスピン偏極 MSD の結果は、表面脱離現象にスピン依存があること示す初めてのものである。表面反応における電子スピンの関与を明らかにする端緒となり、表面科学の新しい展開につながることを期待される。

. 研究成果の公表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	4件	0件	21件	25件
国際	11件	0件	5件	16件
合計	15件	0件	26件	41件

(2) 特許等出願件数

0件

(3) 受賞等

0件

(4) 主な原著論文による発表の内訳

国内誌（国内英文誌を含む）

- 1 X. Ju, M. Kurahashi, T. Suzuki, Y. Yamauchi : 「Nanolithography with Metastable Helium Atoms: Patterning of Gold Film Coated with Self-Assembled Monolayers on Mica」, Jpn. J. Appl. Phys. 42 4767 (2003).
- 2 Y. Yamauchi, M. Kurahashi and T. Suzuki,: 「Spin-Polarized Metastable Deexcitation Spectroscopy Study of Potassium and Oxygen Adsorbed Iron Surfaces」, Jpn. J. Appl. Phys. 41 4675, (2002)
- 3 山内泰 鈴木拓 倉橋光紀 石川岳志 野呂武司: 「低速準安定原子線による H₂/Na/Fe 表面からの H⁺イオンのスピン選択脱離」, 第 12 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム プロシーディングス, 133-136, (2001)
- 4 Y. Yamauchi, M. Kurahashi, T. Suzuki: 「Metastable atom stimulated desorption study of self-assembled monolayer resists for nanolithography」,, Proceedings of 7th international symposium on advanced physical fields, 388, (2001)

国外誌

- 1 X. Ju, M. Kurahashi, T. Suzuki, Y. Yamauchi : 「Characterization of Nanoscale Patterns Prepared by Helium Metastable Atom Lithography」, THIN SOLID FILMS 438-439, 121 (2003).
- 2 Y. Yamauchi, T. Suzuki, M. Kurahashi, X. Ju: 「Metastable-Atom-Induced Dissociation of Dodecanethiolate Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates」, J. Phys. Chem. B 107, 4107, (2003)
- 3 Y. Yamauchi, X. Ju, T. Suzuki, M. Kurahashi: 「Metastable-atom-stimulated desorption from hydrogen-passivated silicon surfaces」, Surf. Sci. 528, 91, (2003)
- 4 Y. Yamauchi, M. Kurahashi, T. Suzuki: 「Influence of submonolayers of sodium on spin polarization of iron outmost surfaces」, X. Ju, J. Appl. Phys. 93, 8734, (2003)
- 5 M. Kurahashi, T. Suzuki, X. Ju, Y. Yamauchi: 「Spin-polarized metastable-atom deexcitation spectroscopy of Fe/Cu(100) surfaces with perpendicular magnetization」, Phys. Rev. B 67,

024407, (2003)

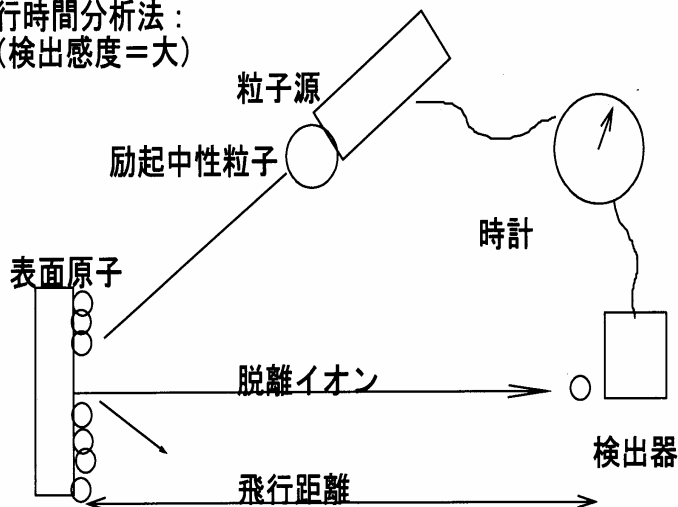
- 6 T. Suzuki, M. Kurahashi and Y. Yamauchi: 「Spin polarization of metal(Mn,Fe,Cu,Mg) and metal-free phthalocyanines on an Fe(100) substrate」, J. Phys. Chem. B 106, 11553, (2002)
- 7 T. Suzuki, M. Kurahashi and Y. Yamauchi: 「Spin Polarization in Molecular Orbitals of Copper-Phthalocyanine Deposited on a Magnetized Fe(100) Substrate」, J. Phys. Chem. B 106, 7643, (2002)
- 8 T. Suzuki, M. Kurahashi and Y. Yamauchi: 「The electronic structure and magnetism of NO adsorbed on Fe(100) surfaces」, Surf. Sci. 507-510, 181, (2002)
- 9 T. Suzuki, M. Kurahashi, Y. Yamauchi, T. Ishikawa and T. Noro: 「Spin Polarized Metastable He*(23S, 1s2s) Stimulated Desorption of H+ Ions」, Physical Review Letters 86, 3654, (2001)
- 10 T. Suzuki, M. Kurahashi and Y. Yamauchi: 「Spin-resolved electronic structure of the outermost surface in the H₂O/Na/Fe(001) coadsorption system: spin-polarized metastable deexcitation spectroscopy study」, Surface Science 476, 63, (2001)
- 11 Y. Yamauchi, M. Kurahashi, T. Suzuki,: 「Ion emission induced by deexcitation of metastable atoms from self-assembled monolayers」, Proceedings of 3rd International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, (2001)

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Physical Review Letters	7.323
Physical Review B	3.327
Journal of Physical Chemistry B	3.611
Journal of Applied physics	2.281
Surface Science	2.140
Thin Solid Films	1.443
Japanese Journal of Applied Physics	1.280

励起中性粒子線による表面脱離計測技術に関する研究

(1) 飛行時間分析法：
(検出感度=大)



(2) 4重極質量分析法：
(質量分解能=大)

