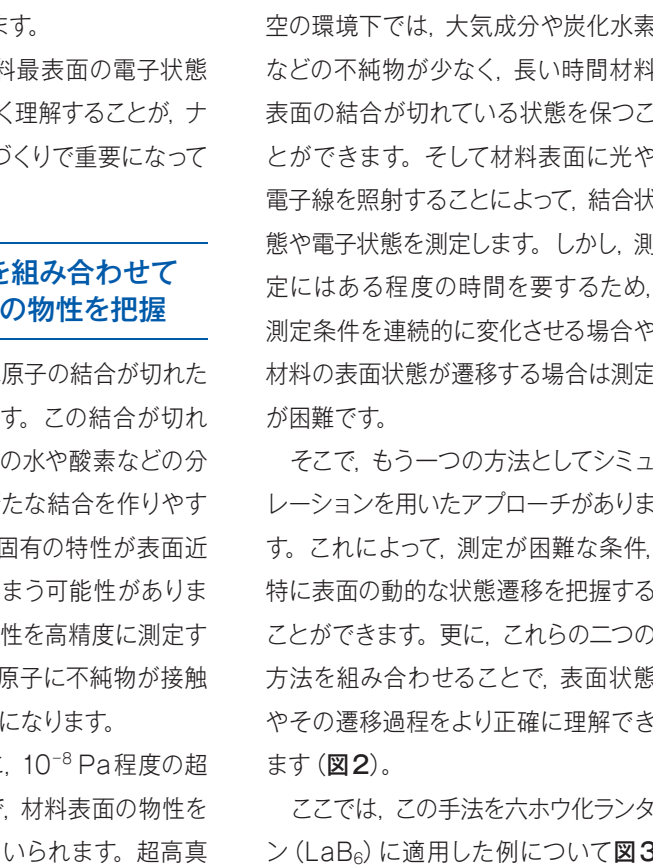
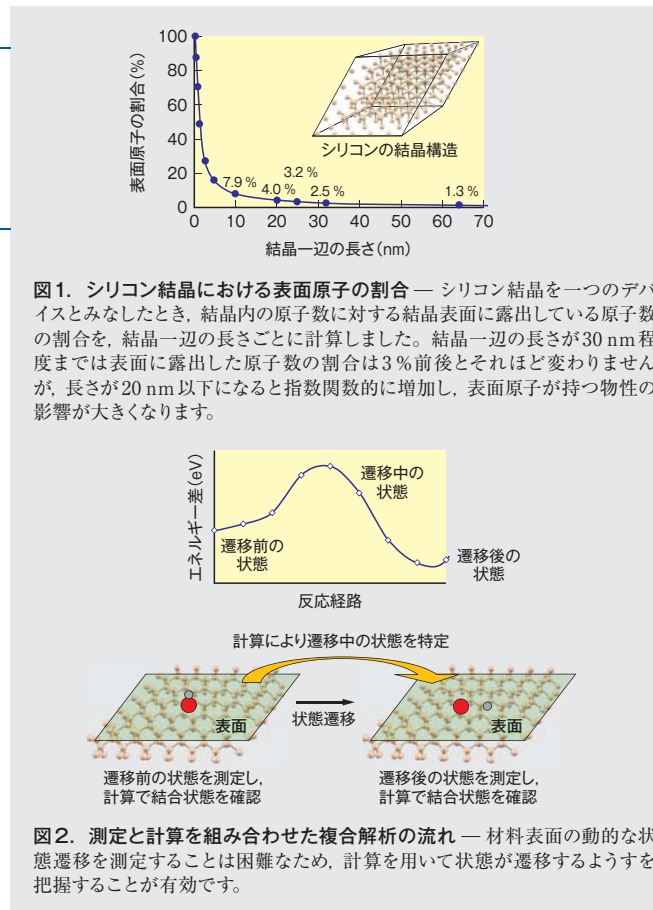


物質の最表面における分子の挙動解析技術

測定と計算を組み合わせた複合解析でナノデバイス性能を支配する表面物性を解明

ナノメートルスケール（以下、ナノスケールと略記）のモノづくりでは、材料の最表面に存在する原子の物性がデバイス性能に大きな影響を与えます。そのため、材料の表面物性を正しく理解することが、電子デバイスの特性を制御したり電子源材料や電池材料の性能を十分に引き出したりするうえで不可欠になります。

東芝は、超高真空装置を用いた表面分子の振動測定とコンピュータシミュレーションを組み合わせて、材料最表面の特性を複合的に解析する技術を開発しました。これによって、材料表面における分子の反応をナノスケールで把握することができるようになりました。



ナノスケールのモノづくりと表面物性

近年、電子デバイス分野では微細加工技術の進歩により、デバイスをナノスケールで作製できるようになってきました。デバイスが小さくなると、材料内部の原子数に比べて、表面原子の割合が大きくなります（図1）。このため、ナノデバイスでは、表面物性がデバイスの電気特性に及ぼす影響が大きくなります。また、電子源材料や電池材料の分野では、表面から数層にある原子の特性をうまく利用しています。

材料の電気的な特性は、原子の電子状態によって決まり、この電子状態は隣接する原子の影響を受けます。材料の内部ではどの原子にも隣接する原子が存在しますが、材料の表面では隣接する原子が存在しません。そのため、材料の内部と表面では、その電子状態が

大きく異なっています。

したがって、材料最表面の電子状態や結合状態を正しく理解することが、ナノスケールのモノづくりで重要になっています。

測定と計算を組み合わせて物質最表面の物性を把握

材料の表面では原子の結合が切れた状態になっています。この結合が切れた部分は、空気中の水や酸素などの分子が接触すると新たな結合を作りやすく、その結果材料固有の特性が表面近傍では失われてしまう可能性があります。材料表面の物性を高精度に測定するには、最表面の原子に不純物が接触しない環境が必要になります。

そのため一般に、 10^{-8} Pa程度の超高真空の環境下で、材料表面の物性を測定する方法が用いられます。超高真

空の環境下では、大気成分や炭化水素などの不純物が少なく、長い時間材料表面の結合が切れている状態を保つことができます。そして材料表面に光や電子線を照射することによって、結合状態や電子状態を測定します。しかし、測定にはある程度の時間を要するため、測定条件を連続的に変化させる場合や材料の表面状態が遷移する場合は測定が困難です。

そこで、もう一つの方法としてシミュレーションを用いたアプローチがあります。これによって、測定が困難な条件、特に表面の動的な状態遷移を把握することができます。更に、これらの二つの方法を組み合わせることで、表面状態やその遷移過程をより正確に理解できます（図2）。

ここでは、この手法を六ホウ化ランタン（LaB₆）に適用した例について図3

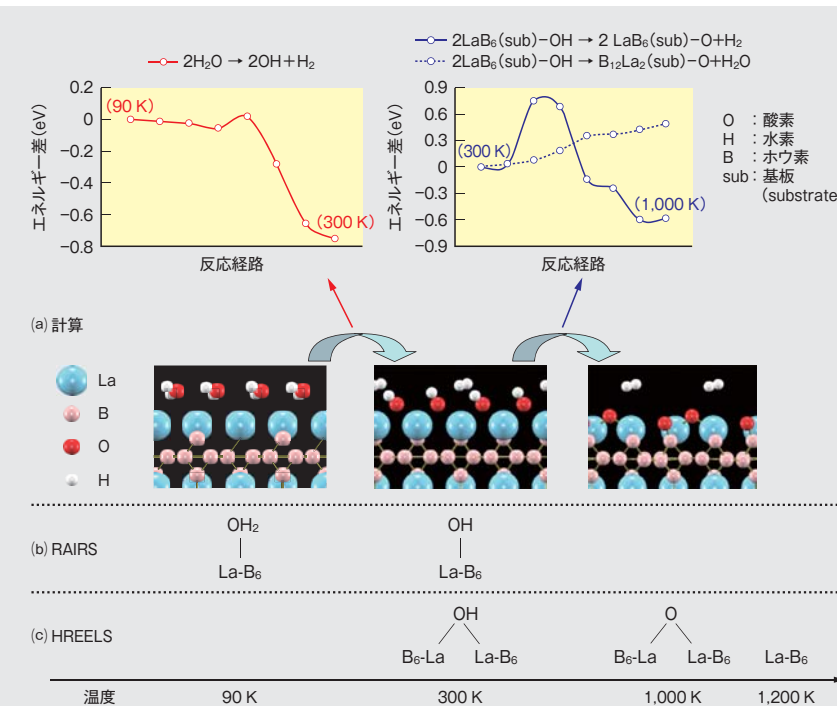


図3. LaB₆(100)表面での水の吸着状態の温度依存性 — LaB₆(100)表面に水分子を吸着させ、温度を変化させたときの解析結果です。(a)は各温度での測定結果に基づいて、第一原理計算で構造最適化した原子配置から、表面状態が変化する過程でのエネルギー遷移図です。また(b)と(c)は、各温度におけるRAIRSとHREELSによる測定結果から求めた、LaB₆(100)表面における水分子の状態を示す簡易図です。測定と計算の複合解析から、LaB₆(100)表面で水分子は、表面のLa原子上に90 Kで分子吸着、300 Kでヒドロキシル基へ解離し、1,000 Kでは更に酸素原子へ解離することがわかりました。

を用いて述べます。

LaB₆最表面における水吸着反応の解析例

LaB₆(100)面は、電子放出のしやすさを表す仕事関数の値が小さいことから、電子銃の材料として広い温度範囲でデバイスの微細加工や分析に使われています。この(100)表面ではLa原子とB₆の八面体が交互に並んだ構造になっており、La原子がもっとも表面に近い位置にあります。そのため、La原子がLaB₆の仕事関数を低くしていると考えられます。実際、LaB₆を用いた電子線源は超高真空の環境下でも数時間程度で表面に不純物が吸着し、仕事関数が増加することが知られています。超高真空下において、主な不純物成分としては水、酸素、及び窒素が考えられますが、水については今まで詳細

な研究が行われていませんでした。

そこで、低温(90 K)、室温(300 K)、及び高温(1,000 K以上)の三つの温度条件で、LaB₆(100)最表面が水分子とどのような反応をするのか測定をしました。更に、直接測定できない温度変化中のLaB₆表面上で、水分子の状態遷移の過程をシミュレーションして、水分子の挙動を特定しました（図3）。

測定には赤外反射吸収分光法（RAIRS: Reflection Absorption Infra-Red Spectroscopy）と高分解能電子エネルギー損失分光法（HREELS: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy）を用いました。RAIRSは赤外光を、HREELSは電子線をそれぞれ試料表面で反射させ、反射前後のエネルギー変化を分光測定することで、最表面にある分子固有の電子状態を分析する装置です。また、シミュ

レーションには、密度汎関数法と呼ばれる電子状態を計算する手法を用いました。これにより、LaB₆(100)表面のエネルギーと各温度でもっとも安定な分子構造を計算し、それぞれの構造間の活性化エネルギーを比較することで吸着水分子の反応経路を特定しました。

RAIRS測定からは、90 KでH-O-Hの水分子による吸収ピーク、300 KでO-Hのヒドロキシル基による吸収ピークが得られました。300 K以上のHREELS測定からは、水分子中の酸素原子が各温度でLa原子に吸着しており、1,200 K以上になると表面から消失することがわかりました。

また、反応経路のシミュレーション結果から、低温で水分子がLa原子に吸着し、温度が上昇すると水分子が分解してヒドロキシル基に、更に温度が上昇すると酸素原子となってLa原子と結合することが明らかになりました。更に、分子の解離過程で表面から水素が放出されていることもわかりました。

今回、電子線源のLaB₆(100)表面に低温で吸着した水分子は、熱エネルギーを得てLa原子上で水素を放出しながら、ヒドロキシル基を経て酸素原子に解離することを、初めて明らかにしました。

今後の展開

ナノテクノロジーの進歩とともに材料表面の物性をいち早く把握して応用することが、今後の微細デバイス開発ではますます重要になっています。

今後も、測定と計算を組み合わせた複合解析で、より効率的な研究開発を進めていきます。

寄崎 理真

生産技術センター
プロセス研究センター