

研究課題別評価書

1. 研究課題名

コインシデンス分光法による複合表面解析

2. 氏名

間瀬 一彦

3. 研究のねらい

現在、固体試料表面の組成・化学状態分析法として、X線光電子分光法、オージェ電子分光法が広く利用されている。また、表面水素の検出には脱離イオン測定が利用されている。これらの分析法において利用されている内殻光電子放出、オージェ過程、イオン脱離という3つの現象は100フェムト秒内に起きる一連の過程であり、その全体像を明らかにするにはオージェー光電子コインシデンス分光(APECS)と、光電子ー光イオンコインシデンス(PEPICO)分光、オージェ電子ー光イオンコインシデンス(AEPICO)分光が不可欠である。また、コインシデンス分光法を利用すると、試料表面の組成と化学状態ばかりでなく、局所電子状態や内殻励起に由来するイオン脱離機構などの情報も得ることができる。本研究のねらいは、APECSと、PEPICO分光、AEPICO分光を1台で行うことができる表面複合解析装置を開発することによって、ナノテクノロジー、材料科学、環境科学など幅広い分野の科学技術に貢献することである。

4. 研究成果

1) はじめに

固体表面に軟X線を照射すると、内殻電子励起、オージェ過程を経由してイオン脱離が起きる(オージェ刺激イオン脱離機構、図1)。内殻光電子とオージェ電子の運動エネルギーは元素固有の値を取り、化学的環境も反映するため、X線光電子分光(軟X線を試料表面に照射し、内殻準位から

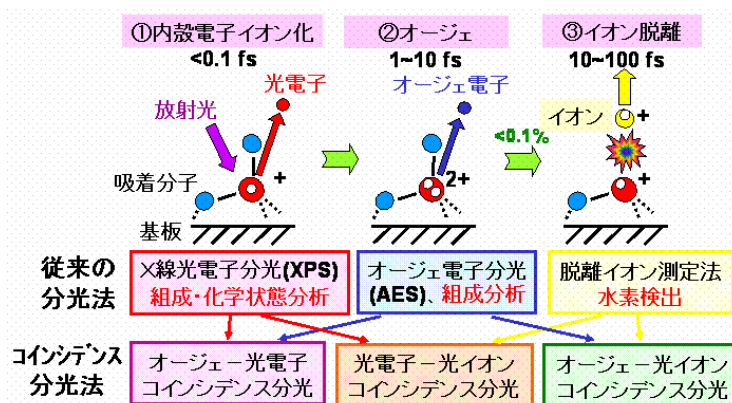


図1. オージェ刺激イオン脱離機構とコインシデンス分光法。

放出される光電子の運動エネルギーを測定する手法、X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、オージェ電子分光(電子線を試料表面に照射し、内殻正孔の緩和過程によって放出されるオージェ電子の運動エネルギーを測定する手法、Auger Electron Spectroscopy, AES)は試料表面の組成・化学状態分析法として広く利用されている。また、脱離イオン測定(軟X線あるいは電子線などを試料表面に照射し、脱離するイオンを測定する手法)は表面水素の検出に利用さ

れている。しかし、内殻電子イオン化、オージェ過程、イオン脱離という3つの現象は 100fsの時間内に起きる一連の過程であり、その全体像を明らかにするにはオージェ光電子コインシデンス分光(Auger photoelectron coincidence spectroscopy, APECS)と光電子-光イオンコインシデンス(Photoelectron photoion coincidence, PEPICO)分光、オージェ電子-光イオンコインシデンス(Auger-electron photoelectron coincidence, AEPICO)分光が不可欠である(図1参照)。さらに、コインシデンス分光法を利用すると、表面の組成と化学状態ばかりでなく、化学結合状態や局所電子状態などの情報も得られる。そこで我々は、ナノテクノロジー、材料科学、環境科学など幅広い分野の科学技術に貢献することを目的としてAPECSとPEPICO分光、AEPICO分光を1台で行うことができる表面複合解析装置の開発を行なった[1]。さらに、APECSを用いて水(H_2O)が解離吸着したシリコン単結晶表面のサイト選択的な $\text{Si L}_{23}\text{VV}$ オージェスペクトルの測定、凝縮 H_2O の $4a_1 \leftarrow \text{O } 1s$ 共鳴励起($\text{O } 1s$ 内殻準位から $4a_1$ 非占有軌道への共鳴励起)における O KVV 共鳴オージェ電子と H^+ 光イオンのコインシデンススペクトルの測定を行ない、本装置が期待通りの性能を発揮していることを確認した。

2) 電子-電子-イオンコインシデンス分光装置

我々が開発したAPECSとPEPICO分光、AEPICO分光を1台で行うことができる電子-電子-イオンコインシデンス(Electron electron ion coincidence, EEICO)分光装置を図2に示す。本装置は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (Coaxially symmetric mirror analyzer, ASMA、エネルギー分解能($E/\Delta E$) ~ 80)と円筒鏡型電子エネルギー

分析器 (Cylindrical mirror analyzer, CMA、 $E/\Delta E \sim 20$)、飛行時間型イオン質量分析器 (Time-of-flight ion mass spectrometer, TOF-MS) などから構成されている。本装置を用いて測定した H_2O が解離吸着した $\text{Si}(111)$ 表面 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(111)$) の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ APECSスペクトルと、

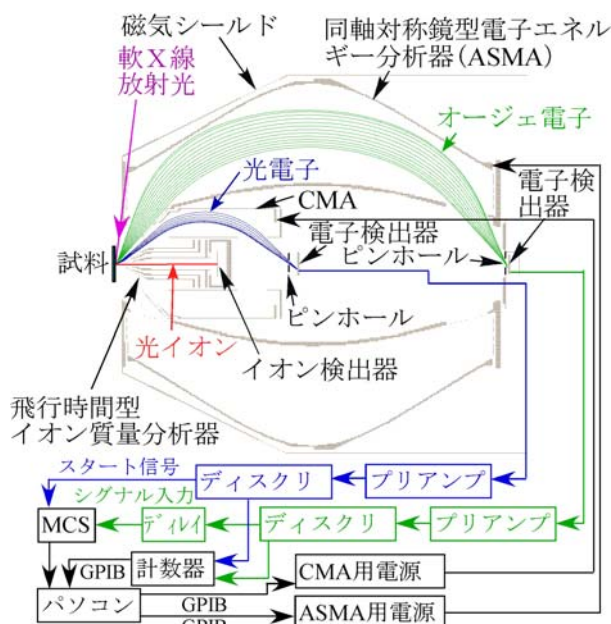


図2. 電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置。

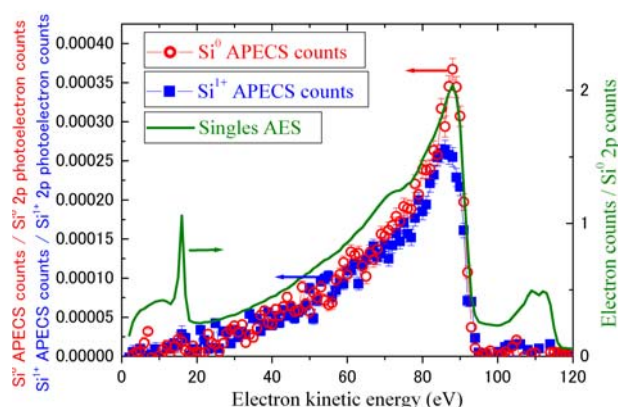


図3. H_2O が解離吸着した $\text{Si}(111)$ 表面の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^0\text{-2p}$ APECSスペクトルと $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{1+}\text{-2p}$ APECSスペクトル。

Si-L₂₃VV-Si¹⁺-2p APECSスペクトルを図3に示す。それぞれ、H₂O/Si(111)表面のSi 0価サイトとSi 1価サイト近傍の価電子状態を反映したSi⁰ L₂₃VV、Si¹⁺ L₂₃VVオージェ電子スペクトルに対応する。

本装置で測定した凝縮H₂Oの4a₁ ← O 1s共鳴励起(hν = 532.9 eV)におけるO-KVV-H⁺ AEPICOスペクトルを図4に示す。

このスペクトルは、前にPEPICO、AEPICO分光専用の電子-イオンコインシデンス(Electron ion coincidence,

EICO)分光装置で測定した結果[2]を再現している。この共鳴AEPICOスペクトルのピーク位置とピークの強度比が傍観型共鳴オージェスペクトル(4a₁軌道の電子が参与しない型のオージェ過程)の形状に類似していることから、H⁺の脱離機構として、1)表面H₂O分子の4a₁ ← O 1s共鳴励起、2)O 1s正孔寿命内におけるO-H結合伸張、3)傍観型オージェ過程、4)H⁺脱離、というイオン脱離機構が提案されている[3]。

3) ミニチュア電子-イオンコインシデンス分光装置の開発

2)で述べた EEICO 分光装置は高性能であるが、専用超高真空装置が必要である。そこで、汎用超高真空装置にも取付け可能なICF114 マウントミニチュア電子-イオンコインシデンス(EICO)分光装置(図5)も開発した[4]。

参考文献

- [1] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 161 (2007) 164.
- [2] A. Nambu, E. Kobayashi, M. Mori, K. K. Okudaira, N. Ueno and K. Mase, Surf. Sci. 593 (2005) 269.
- [3] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani and S. Nagaoka, Fizika Nizkikh Temperatur 29 (2003) 321.
- [4] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K. K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka and K. Mase, Anal. Sci. 24 (2008) 87.

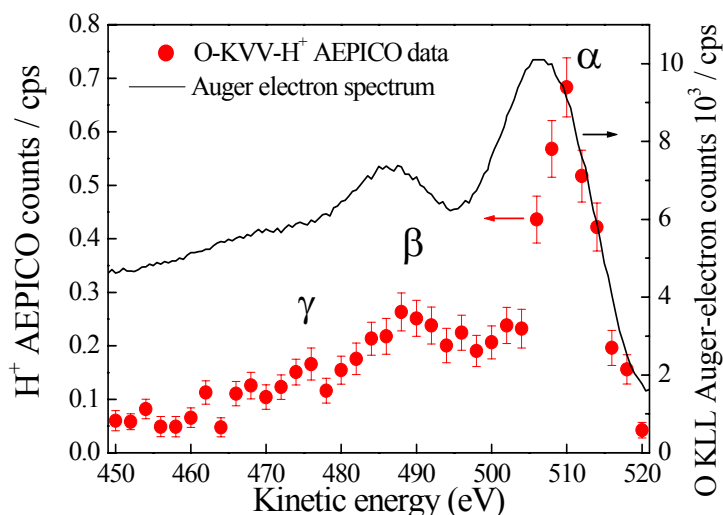


図4. 4a₁←O 1s 共鳴励起(hν=532.9 eV)におけるO-KVV-H⁺ AEPICOスペクトル(赤丸)と通常のオージェ電子スペクトル(実線)。

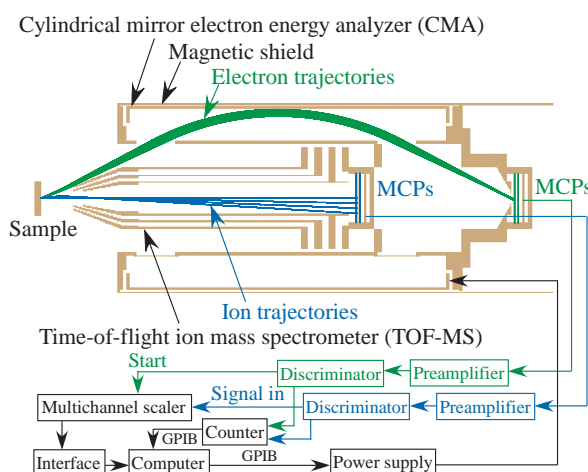


図5. ミニチュア電子-イオンコインシデンス(EICO)分光装置。

5. 自己評価

本研究において、ねらいとしていたオージェー光電子コインシデンス分光(APECS)と、光電子ー光イオンコインシデンス(PEPICO)分光、オージェ電子ー光イオンコインシデンス(AEPICO)分光を1台で行なうことができる電子ー電子ーイオンコインシデンス分光装置の開発に成功した。また、汎用超高真空装置に設置できるミニチュア電子ーイオンコインシデンス分光装置も開発した。さらに、APECSによってSiO₂/Si界面とSiO₂超薄膜表面の局所価電子状態研究、PEPICO、APECS、AEPICOの組み合わせによって、凝縮SiF₃CH₂CD₂Si(CH₃)₃のサイト選択的イオン脱離の研究を行ない、本研究手法が試料表面の組成と化学状態ばかりでなく、局所電子状態や内殻励起に由来するイオン脱離機構の解明に非常に有用であることを示した。このため、当初の目的はほぼ達成することができた。

6. 研究総括の見解

固体表面への X 線照射により生成する光電子、オージェ電子、イオンを同時に測定し、表面機能性サイトの電子状態を解明するコインシデンス分光技術の開発に挑戦した。汎用性の高い表面計測複合解析装置の実現を狙う。主たる成果は次の2点である。

①2つのエネルギー分析器と質量分析器を搭載した光電子ーオージェ電子ー脱離イオンの同時計測が可能なコインシデンス分光器を完成した。

②SiO₂/Si界面、SiO₂超薄膜表面の局所価電子状態、Si表面に凝縮した有機シリコン化合物のサイト選択的イオン脱離解離などを解明し、本装置の有用な応用例を示した。

極めて難しい実験技術を追求し、光電子、オージェ電子、イオンの分光法を統合したコインシデンス分光装置を完成したことは高く評価できる。データ解析法と実験室内用装置の開発もあわせて進め、この方法を一般に普及させるための強い努力も感じる。

研究成果は 17 篇の原著論文、6 件の学会招待講演にまとめられている。この研究成果に基づく特許 5 件を出願している。また平成 16 年度には「第 29 回真空技術賞」を受賞している。

コインシデンス分光法ならではの新しい情報が得られつつあり、固体の評価法の新分野を切り開いている。今後は、分解能と感度の更なる改良により、この方法の特性を利用した応用例をさらに拡大し、一般化を進めていくことが期待される。材料科学、ナノテクノロジー、環境科学など幅広い分野の科学技術、産業への貢献は極めて大きいものと予想する。

7. 主な論文等

(A)さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

- ・ A. Nambu, E. Kobayshi, M. Mori, K.K. Okudaira, N. Ueno and K. Mase, “Isotope effects in H⁺ (D⁺) desorption induced by 4a₁ ← O 1s resonant transition of condensed H₂O (D₂O)”, Surface Science, 593 巻、1-3 号、269-275 ページ、2005 年。

- ・ E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K.K. Okudaira, S. Nagaoka and M. Tanaka, “Recent progress in coincidence studies on ion desorption induced by core excitation”, Journal of Physics: Condensed Matter, 18 巻、30 号、S1389–S1408 ページ、2006 年。
- ・ T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K.K. Okudaira and K. Mase, “Development of an electron electron ion coincidence analyzer for Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron ion coincidence (EICO) spectroscopy”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 161 巻、1–3 号、164–171 ページ、2007 年。
- ・ E. Kobayashi, J. Seo, A. Nambu and K. Mase, “Development of a miniature double-pass cylindrical mirror electron energy analyzer (DPCMA), and its application to Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS)”, Surface Science, 601 巻、1–3 号、3589–3592 ページ、2007 年。
- ・ T. Kakiuchi, E. Kobayashi, K.K. Okudaira, N. Fujita, M. Tanaka and K. Mase, “Construction and Evaluation of a Miniature Electron Ion Coincidence Analyzer Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 114 mm”, Analytical Sciences, 24 巻、1 号、87–92 ページ、2008 年。

(2)特許出願

発 明 者：間瀬一彦、小林英一、南部英

発明の名称：電子－電子－イオンコインシデンス分光器、電子－電子－イオンコインシデンス分光法、電子－電子コインシデンス分光法、及び電子－イオンコインシデンス分光法

出 願 人：高エネルギー加速器研究機構

出 願 日：2005.06.01

出 願 番 号：特願 2005-161509

発 明 者：間瀬一彦、小林英一、南部英

発明の名称：液体窒素溜め付ホルダー

出 願 人：高エネルギー加速器研究機構

出 願 日：2005.5.11

出 願 番 号：実願 2005-003111

発 明 者：間瀬一彦、小林英一

発明の名称：電子－イオンコインシデンス分光器、及び電子－イオンコインシデンス分光法

出 願 人：高エネルギー加速器研究機構

出 願 日：2006.03.24

出 願 番 号：特願 2006-082329

発 明 者: 間瀬一彦、藤田斉彦
 発明の名称: 電子・イオン・軟 X 線検出器
 出 願 人: 高エネルギー加速器研究機構
 出 願 日: 2007.3.28
 出 願 番 号: 実願 2007-002120

発 明 者: 間瀬一彦、垣内拓大
 発明の名称: 真空装置用加熱冷却機構付き試料ホルダー
 出 願 人: 高エネルギー加速器研究機構
 出 願 日: 2007.11.28
 出 願 番 号: 実願 2007-009159

(3)受賞

・ 平成 16 年 10 月 第 29 回真空技術賞(平成 16 年度)

(4)学会発表

口頭発表(国内)

- ・ 垣内拓大、小林英一、岡田直之、小山田健、奥沢誠、奥平幸司、間瀬一彦、“電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発、性能評価、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ のサイト選択的 Si LVV オージェ過程研究への応用”、第 47 回 真空に関する連合講演会、2006 年。
- ・ 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、“オージェ-光電子コインシデンス分光法による二酸化チタン($\text{TiO}_2(110)$) 清浄表面と欠陥表面の Ti 2p 内殻電子励起に由来した Coster-Kronig 遷移の研究”、第 48 回 真空に関する連合講演会講演、2007。
- ・ 藤田斉彦、垣内拓大、間瀬一彦、田中正俊、“オージェ-光電子コインシデンス分光法(APECS)による凝縮四塩化シラン(SiCl_4) 及び Cl/Si(111) のサイト選択的オージェ過程の研究”、第 48 回 真空に関する連合講演会講演、2007 年。
- ・ 垣内拓大、藤田斉彦、間瀬一彦、“オージェ-光電子コインシデンス分光法を用いた酸化シリコン(SiO_2/Si) 超薄膜の表面界面のサイト選択的オージェ電子スペクトルの測定による局所価電子状態の研究”、第 21 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2008 年。

ポスター発表(国際)

- ・ 間瀬一彦、小林英一、奥平幸司、“Development of a Miniature Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) Involving a Time-of-Flight Ion Mass Spectrometer and Its Application for Ion Desorption Induced by Core-Electronic Transitions”、第 9 回放射光装置に関する国際会議(The ninth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2006)、2006 年。

(5) 招待講演

招待講演(国際)

- ・ 間瀬一彦、“Auger decay and ion desorption studied with Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron-ion coincidence (EICO) spectroscopy”、International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4)、2005 年。
- ・ 間瀬一彦、“Core excitations, Auger decays, and ion desorption of surface molecules studied by Auger-photoelectron and electron-ion coincidence spectroscopy”、原子、分子、表面の多粒子分光法に関する国際会議(the International Conference on “Many particle spectroscopy of atoms, molecules , clusters and surfaces”、2006 年。
- ・ 小林英一・間瀬一彦、“Ion desorption dynamics induced by core-excitations of surface molecules using electron angle-resolved-photoion coincidence spectroscopy”、The 11th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation 、2007 年。

招待講演(国内)

- ・ 漁 剛志、上野信雄、奥平幸司、小林英一、下條竜夫、田中健一郎、長岡伸一、間瀬一彦、森 正信、吉田啓晃、“電子-イオンコインシデンス分光装置の開発”、第 45 回真空に関する連合講演会、2004 年 10 月、2004 年。
- ・ 間瀬一彦、“放射光励起によるナノプロセス”、2006 年春季 第 53 回応用物理学関係連合講演会、2006 年。

(B) その他の主な成果

なし