

氏 名	せん が たけ ひと 千 賀 岳 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1978 号
学位授与の日付	平成 12 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Photodissociation dynamics of molecules on surfaces (表面における分子の光解離ダイナミクス)

論文調査委員 (主 査) 教授 川崎昌博 教授 横尾俊信 教授 中辻 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体表面上特に、半導体、金表面に吸着した単純分子と光との相互作用について、実験結果に基づき反応の機構を解明したものであって、四章がらなっている。

第一章では、化合物半導体ガリウム砒素表面における Cl_2 , HCl の表面光反応の系を調べている。このような反応は、光ドライエッチングとして、実際の半導体製造への応用を目指した開発研究が行われている。光ドライエッチングでは低温にて処理されるため既に形成されたドーパ領域や、銅配線の熱拡散によるデバイスの破壊が無く、プラズマエッチングに見られる物理的ダメージも無い。さらに、原子オーダーでのデジタルなエッチング制御の可能性から、将来のナノスケールでの超高微細化において必要になりうる技術である。表面での熱エッチング反応過程を調べ、吸着ガスによる表面生成物の違いと、熱エッチング反応機構を明らかにし、光による反応を表面状態の変化から調べた。半導体には紫外-可視光でホットキャリアを発生するバンドギャップが存在し、これらのホットキャリアが寄与する脱離反応は基板吸収が多く存在する波長で高まると思われたが、実際に脱離反応が観測された波長は 193nm だけであり、この波長では非常に多くの脱離反応が起こることは基板吸収では説明できず、脱離種たる塩化物の直接的な光吸収が対応しており、反応機構としては直接光励起反応で有ることが明らかにされた。

第二章では、金単結晶基板上での N_2O_4 分子の光分解反応の研究を行った。金表面では、化学吸着 NO_2 , 化学吸着 N_2O_4 , 物理吸着 N_2O_4 を生成する。この表面に、光照射を行うと、250~400nm の波長範囲では主に最表層に吸着している物理吸着 N_2O_4 の光分解により起こる NO と NO_2 の光脱離が観測された。 NO/NO_2 シグナル比は、基板温度により変化した。また、光脱離収率の波長分散を測定した結果、そのスペクトルは気相分子の光吸収スペクトルよりも長波長側に吸収が広がっており、吸収断面積は気相のものに近いオーダーの値が得られた。基板の上に氷の吸着層を形成し基板からのエネルギー移動を制限した結果、光脱離収率は著しく低下した。このことから、反応の主たるエネルギー発生場所は基板であると結論づけた。

第三章では、 N_2O_3 の吸着状態と、光脱離反応を調べた。その結果、 N_2O_3 は表面に対し、 NO_2 部分の二つの O を金に配向させた、分子軸がほぼ垂直な状態で吸着しており、飽和状態では、 NO とどの様にしても反応しない化学吸着した NO_2 と N_2O_3 が 1:1 の吸着層が一層のみ生成する事がわかった。このような表面に対し光照射を行った結果、 NO のみが表面から脱離してくることが判った 350nm 付近での N_2O_3 吸収断面積は N_2O_4 と比べ 1 オーダー高い。このことは、吸着種自身の吸収による脱離や、電子付着による脱離では説明できず、基板からの電子移動によって、吸着種の吸収断面積が異常に大きくなったとして説明した。

第四章では、 N_2O_4 の表面光反応のダイナミクスを、共鳴多光子イオン化法を用いて研究した。これにより、反応で生成した NO 分子や O 原子の運動エネルギーや内部エネルギーを調べることができ、光反応のエネルギー分配や、脱離反応機構についてより多くの情報を得ることができる。更に偏光を用いることにより、反応機構を明確にする事も行っている。分

子の吸着状態を変化させることにより脱離反応機構に違いが生じ、特徴的な三つの分子の並進エネルギーを生じることが判った。また、回転分布も並進エネルギーに対応して高い回転温度を持つことを確認した。分解光の波長を変化させ実験を行った結果、193nmではTOFスペクトルに、先に述べた三つの成分が観測されたのに対し、351nmでは遅い一成分のみが観測された。また、193nmでは振動励起したNO($v=3$)が観測されるのに対し、351nmでは、 $v=3$ は観測されず、 N_2O_4 光分解で生成するO原子も、193, 248nmで観測されるのに、351nmでは観測されないことが明らかになった。これにより193, 248nmでは反応が入射光と反射光の干渉によって生じる表面電場による励起過程であり、351nmでは、基板吸収によるものであることが判った。つまり、反応は193nmでは直接励起であり、351nmでは間接励起である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体表面上特に、半導体、金表面に吸着した単純分子と光との相互作用について、実験結果に基づき反応の機構を解明したものである。主な成果は以下の通りである。

1. 光電子分光法を用いて、化合物半導体GaAs表面上に吸着したハロゲン化合物(HCl , Cl_2)の吸着状態を規定し、可視～紫外に及ぶ幅広い波長領域でエッチング反応が促進されるかを調べた。反応機構を詳しく考察し、その結果、エッチング反応は、 Cl_2 の方が Cl よりも反応速度が大きい事、パルスレーザでの193nmの光照射では、エッチング反応の促進が見られた事、基板と吸着分子の吸収スペクトルから判断して、吸着種の光反応機構が直接的な吸着種の光励起によるものである事を明らかにした。半導体製造に関し低温化、反応制御について、可能性を示す結果である。
2. 金表面に吸着した N_2O_4 分子の吸着状態と光分解反応について反射赤外分光法、昇温脱離法、質量分析法を用いて、反応機構について研究している。その結果、 NO_2 を暴露した表面に形成された吸着層には、化学吸着 NO_2 、化学吸着 N_2O_4 、物理吸着 N_2O_4 が存在し、化学吸着 NO_2 、物理吸着 N_2O_4 は分子軸を基板に対しほぼ垂直に配向しており、化学吸着 N_2O_4 はランダムに配向している事が判った。この様な表面に紫外域の光照射を行った結果、主に物理吸着 N_2O_4 から NO 、 NO_2 が分解脱離してくる事が判った。光脱離スペクトルを測定した結果、光吸収スペクトルが気相のものより低エネルギーの波長域から吸収が発生する事がわかった。
3. 金表面に吸着した N_2O_3 分子の吸着状態と光分解反応について、2.と同様な方法で研究している。 N_2O_3 は化学吸着した NO_2 の上に NO が吸着される事によって生成し、この吸着層に紫外域の光照射を行った場合、 N_2O よりもはるかに大きい反応断面積で分解が起こった。この反応断面積は報告されている、いかなる表面吸着物質の吸収断面積よりも大きい値であることを明らかにした。
4. N_2O_4 の紫外光分解で脱離した NO 分子及びO原子の並進エネルギー及び内部エネルギー状態をレーザ分光法を用いて研究している。更に偏光を用いることにより、直接光励起と間接光励起の区分を明確にする試みも行われた。193nmではTOFスペクトルに、三つの成分が観測されたのに対し、351nmでは遅い一成分のみが観測された。また、193nmでは振動励起した NO ($v=3$)が観測されるのに対し、351nmでは、 $v=3$ は観測されず、 N_2O_4 光分解で生成するO原子も、193, 248nmで観測されるのに、351nmでは観測されないことが明らかになった。これにより193, 248nmでは反応が入射光と反射光の干渉によって生じる表面電場による励起過程であり、351nmでは、基板吸収によるものであることが判った。つまり、反応は193nmでは直接励起であり、351nmでは間接励起である。

以上、本論文は、固体表面に吸着した分子の光との相互作用を理解する上で、有用な基礎知見を与えるものであり、工学的な意義も大きい。よって本論文は、博士(工学)の論文として価値有るものとして認める。また、平成12年4月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。