黒田固体表面プロジェクトの研究成果

目次

1. X 線ガス用比例計数管・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2

2. 新イオン修飾装置・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4

3. 荷電粒子検出器の低雑音化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6

4. 超格子光磁気記録材料・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

5. 金属高温相および準安定相の安定化法・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

6. 金属酸化物薄膜の形成（Si 基板上への $LiNbO_3$ 単結晶膜の形成を目指して）・・・ １１

7. 超微粒子の衝突による構造変換・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ １３

8. 粘土鉱物のカードハウス構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ １５

9. 有機金属化合物と表面官能基の光化学反応による固体表面修飾法・・・・ １７

10. シリコン固体の表面清浄化法(UV/HF 法)・・・・・・・・・・・・・・・ １９

11. 高配向性有機超薄膜の形成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ ２２

1. X線ガス用比例計数管

超高真空下で測定可能な X 線検出器、固体表面での微量吸着物質の位置や、吸着による下地表面緩和状態変化の検出可能

研究成果の概要

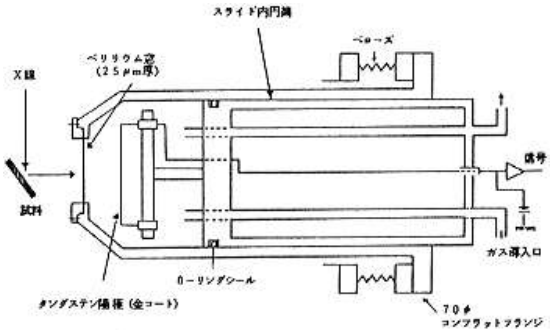
1）構造

図 1 のように円筒形の外筒と、その内部の間の空間に X 線検出ガスを流す。電子シャワーを集める集電極の位置を変えることで、広いエネルギー範囲の X 線を検出することができる。また、X 線入射窓をベリリウムにすることで、超高真空容器に接続できる。これによりコンタミナントの無い状態での吸着物質の状態の検出や、シンクロトロン放射光に接続しての使用ができる。

2）応用

シンクロトロン放射を利用した固体表面キャラクタリゼーションへの適用結果

1）従来オージェ電子収率などにより行っていた表面 EXAFS での X 線吸収率の測定に、本計数管を用いた蛍光 X 線収率を適用できるようになった。その結果 S/B 比が著しく改善され、(図 2)1/60ML の稀薄吸着の場合でも、吸着原子の基板表面原子に対する位置を正確に測定できるようになった。



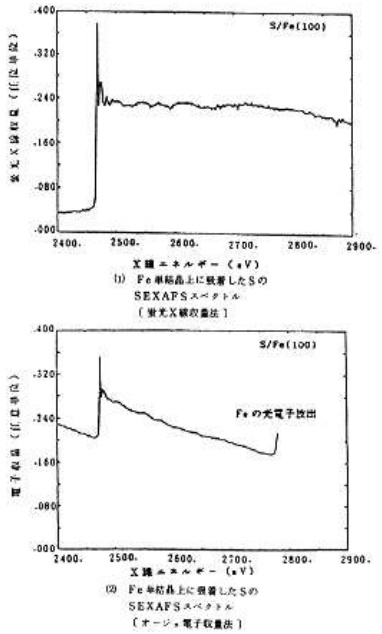


図 1（上）X 線検出器構造図

図 2（右）SEXAF における蛍光 X 線収量法と
オージェ電子収量法の比較

成果展開可能なシーズ、用途等

1) X 線、特にシンクロトン放射軟 X 線を用いた吸着表面構造の研究

特許出願

2) X 線用ガス比例計数管

特　　願：昭 62-249743(昭 62.10.5)

特　　開：平 1-93045(平 1.4.12)
出　願　人：船橋　学、新技術事業団
請求の概要：検出用ガスの有効体積、またはガス圧を変化させることにより、検出できる X 線の波長を広範囲にとれる X 線用ガス比例計数管。
実施契約成立企業：理学電機工業（株）

報告書他

1）船橋学：創造科学技術推進事業 1987 研究報告会要旨、黒田固体表面プロジェクト p.14 “軟 X 線の高感度光 EXAFS"
2) M.Funabashi,T.Ohta,T.Yokoyama,Y.Kitajima & H.Kuroda: Review of Scientific Instruments Vol.60, No.7 (PartIIB)
3) M.Funabashi,Y.Kitajima,T.Yokoyama,T.Ohta & H.Kuroda: Physica B Vol. 158, P.664 (1989)

〔研究者名〕船橋　学

2. 新イオン修飾装置

四極子質量分析部を備えた低エネルギー質量分離イオン修飾装置

研究成果の概要

1）構造

図 1 に示す様にイオン生成部、質量分離部、修飾室から構成されており、質量分離部に四極子型を備えていることを特徴とする。このことにより、小型軽量化ができ、差動排気の容易化により超高真空が達成でき、また低エネルギーイオンをそのまま輸送し、修飾室で減速させる必要が無いので、ターゲット試料を接地電位で取り扱うことができるなどの利点がある。

2）性能

到達圧力　：4x10^{-10}Torr

動作圧力　：1.3x10^{-9}Torr

イオン電流：25eV-N_2+、4x10^{-8}A

40eV-N_2+、1x10^{-7}A

イオン種　：気体状のほとんど全ての元素または化合物

（質量数 m/e=1～150 amu）

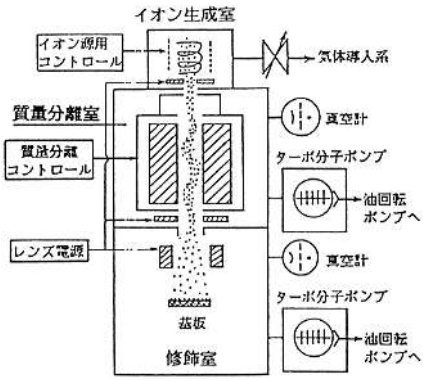


図 1　新イオン修飾装置概要

成果展開可能なシーズ、用途等

・高純度低欠陥の薄膜作製

・イオンの静電引力を利用したエピタキシャル成長

・通常合成が困難な新しい化合物薄膜の合成

・新しい表面分析法

用途

・ダイヤモンド薄膜生成機構の研究

・低エネルギーイオンと固体表面の相互作用の研究

特許出願

1）超高純度成膜装置

特　　願：昭 63-244200(昭 63.9.30) 特開平 1-312068(平 1.12.15)

特開平 1-312068(平 1.12.15)

出　願　人：新技術事業団、佐竹　徹

請求の概要：質量分離部に四極子質量分析器を用いたイオン化蒸着装置で、差動排気が容易となり、小型化および超高真空が達成でき、低エネルギーの正負のイオンを有効に利用できる超高純度成膜装置。

報告書他

1）佐竹徹：黒田プロジェクトシンポジウム論文集(1990 年 9 月)

2）佐竹徹他：第 37 回応用物理学関係連合講演会発表(1990 年春季)

3）佐竹徹他：第 51 回応用物理学会発表(1990 年秋季)

〔研究者名〕佐竹　徹

3.　荷電粒子検出器の低雑音化

2 次電子増倍管の光のよる雑音の低減

研究成果の概要

1）構造

図 1 および図 2 に示されるように 2 次電子増倍管のイオンコレクターを改造することにより、光が 2 次電子増倍管の粒子入射口に入らないような構造とした。

2）性能

レーザー照射下のような強い光が入射する条件での質量分析計のイオン検出器に応用した結果、光による雑音を 1/2 万以下に減少させることができた。

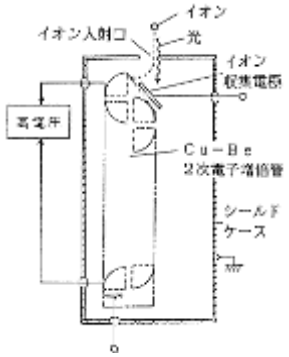


図 1　Cu-Be 型 2 次電子増倍管への応用例

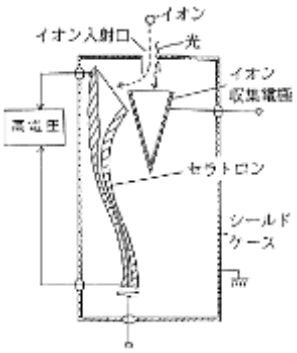


図 2　チャンネルトロン型 2 次電子増倍管への応用例

成果展開可能なシーズ、用途等

1）高感度・高精度の荷電粒子検出器

2）用途：2 次電子増倍管の使用されている荷電粒子検出器のほとんどすべてに応用が可能である。例えば、四極子質量分析計等のイオンを検出する分析装置や、光電子分析装置のような電子を検出する分析装置。

特許出願

1）低雑音荷電粒子検出器

特　　願：昭 62-294179(昭 62.11.24）特開平 1-137544(平 1.5.30)

出　願　人：新技術事業団、佐竹徹、植山公助

請求の概要：光が 2 次電子増倍管に入らないように、収集電極の形状や構造を工夫し、光雑音を数万分に 1 に低下させた荷電粒子検出器。

報告書他

1）佐竹徹他:第 35 回応用物理学関係連合講演会発表(1988 年春季)

〔研究者名〕佐竹　徹

4. 超格子光磁気記録材料

希土類金属を超格子の構成成分とした高機能光磁気記録材料

研究成果の概要

1）製法

分子線エピタキシー装置を用いて、希土類金属と導電性物質を原子レベルで積層し、超格子構造を形成する。

2）性質

1. 冷却条件の違いを反映し、磁気凍結状態を含む熱的履歴現象が存在する。(図 1)
2. 磁場中での昇温、冷却プロセスにより、磁気凍結状態は強磁性へとスピン再配列する。(図 2)
3. スピン再配列現象を利用した新しい光磁気記録原理が提案できる。(図 3)

3）本材料の特徴

1. 任意温度で情報の書き込みおよび消去ができる。
2. 磁気異方性に起因した高耐磁場性を有している。
3. 多重記録が実現可能である。

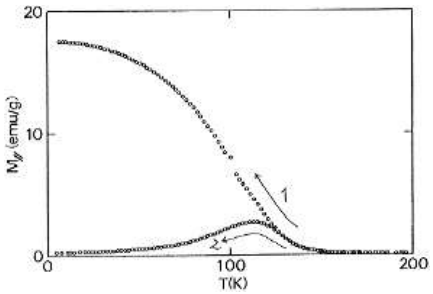


図 1

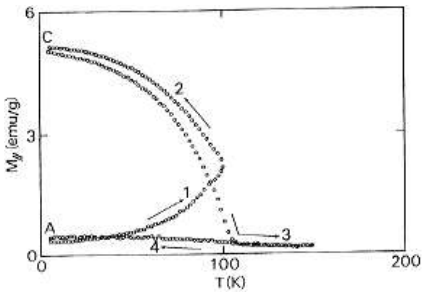


図 2

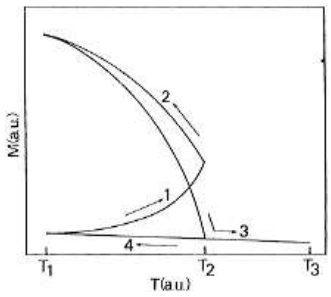


図 3

成果展開可能なシーズ、用途等

1）高機能可逆型光磁気記録媒体

特許出願

1）光磁気記録媒体とその記録方法

特　　願：平 1-290026(平 1.11.9)

出　願　人：三洋電機（株)、新技術事業団

請求の概要：希土類金属と導電性物質を積層し多層構造とした、スピングラス特性を示す光磁気記録媒体。

2）光磁気記録材料とその記録方法

特　　願：平 2-210410(平 2.8.10)

出　願　人：三洋電機（株)、新技術事業団
請求の概要：磁性希土類金属と導電性物質を積層し多層構造とした、磁気凍結状態から強磁性へのスピン再配列現象を有する光磁気記録媒体。

《外国出願》

1) A Magneto-Optical Recording Medium and The Recording Method Therefor
USP 438590,EPC(英、仏、西独) 89311933.9,韓国 89-16755
国内出願　平 1-290026 と同じ

報告書他

1) A.Maeda et al :Journal of Applied Physics, 65 (1989) 3845 Structural and Magnetic Studies of an Artificial Eu/Mn Superlattice
2) A.Maeda et al :Proceedings of The 10th International Workshop on RareEarth Magnets and Their Applications(Japan),II (1989) 229 Magnetic Memory Phenomenon in Artificial Eu/Mn Superlattices
3) A.Maeda et al :Journal of Physics, 2 (1990) 245 Magnetic-Frozen States in Amorphous Eu/Mn Superlattices
4) 前田篤志 他:第 49 回応用物理学会学術講演会、1(1988) 43
「アモルファス Eu/Mn 人工格子」
5) 前田篤志 他:第 36 回応用物理学関係連合講演会、1(1989) 60
「Eu/Mn 人工格子における層間 RKKY 相互作用」
6) 前田篤志:創造科学推進事業 1990 研究報告会(大阪)、(1990) 29
「超格子構造を利用した磁性材料の開発」
7) 前田篤志:黒田固体表面プロジェクトシンポジウム、(1990) 129
「希土類金属超格子における磁気凍結現象」
8) 前田篤志:黒田固体表面プロジェクトシンポジウム、(1990) 137
「希土類金属超格子におけるスピン再配列を利用した光磁気記録」
9) 前田篤志　他:第 51 回応用物理学会学術講演会,in press
「希土類金属超格子の磁性 I－層間相互作用に起因した磁気凍結状態－」
10) 前田篤志　他:第 51 回応用物理学会学術講演会,in press
「希土類金属超格子の磁性 II－光熱磁気記録媒体としての可能性－」
11) 前田篤志　他:第 14 回日本応用磁気学会学術講演会,in press
「Dy/Yb 人工格子におけるスピン再配列」

〔研究者名〕前田篤志

5.　金属高温相および準安定相の安定化法

エピタキシャル関係を利用した金属高温相および準安定相の形成手法

研究成果の概要

1）製法

分子線エピタキシー装置を用いて、ある金属をその高温相や準安定相と格子整合性の良い異種金属上に蒸着することにより、常温常圧下で金属高温相あるいは準安定相を形成できる。

2）研究例

1.　NaCl 基板に形成した bcc-Eu 層上では、bcc-Yb 高温相がエピタキシャル成長する。(写真 1)

2. NaCl 基板に形成した fcc-Yb 層上では、fcc-Sm 準安定相がエピタキシャルに成長する。(写真 2)

3）本手法の特徴

1. 金属高温相や準安定相の形成に従来不可欠であった高温高圧を必要としない。

2. 現在のデバイス作製法の主流であるドライプロセスに容易に組み込むことができる。

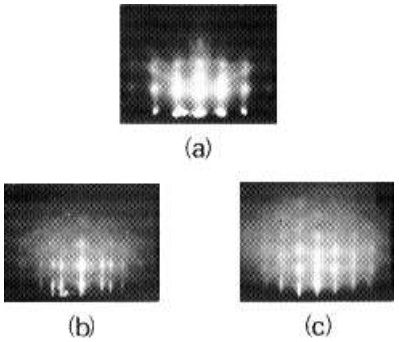


写真１（上）

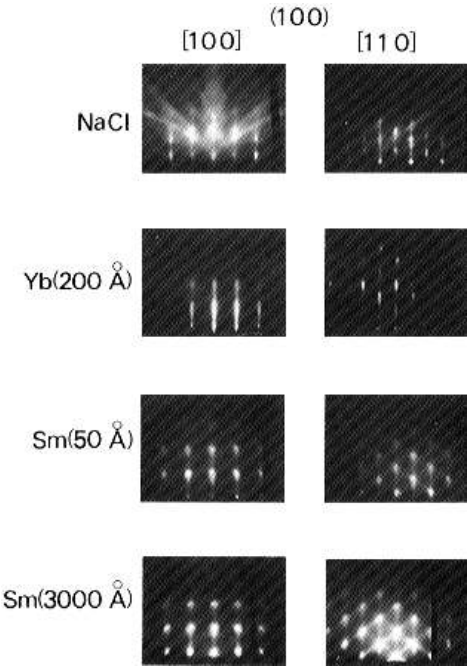


写真２（右）

成果展開可能なシーズ、用途等

1）各種金属の高温相あるいは準安定相からなる薄膜の形成法

2）高機能材料、新規機能材料の開発手法

特許出願

1）金属高温相作製方法

特　　願：平 1-246533(平 1.9.25)

出　願　人：三洋電機（株)、新技術事業団

請求の概要：同じ結晶構造を持つ格子整合性の良い異種金属上にエピタキシャル成長させることを特徴とする、常温常圧下での金属高温相作製方法。

報告書他

1）前田篤志　他:日本応用磁気学会誌、14 (1990) 359
「体心立方 Eu/Yb 超格子のエピタキシャル成長－Yb 金属高温相の安定化－」

2) A.Maeda et al :Vacuum, in press
Structural and Magnetic Characteristics of Eu/Mn and Eu/Yb Superlattices Prepared by the MBE Technique

3) A.Maeda et al :Journal of Applied Physics, in press
Epitaxial Growth of bcc-Eu/Yb Superlattices

4）前田篤志　他:日本物理学会 1989 年秋の分科会、2 (1989) 60
「Eu/Yb 超格子の構造」

5）前田篤志　他:第 13 回日本応用磁気学会学術講演会、(1989) 124
「Eu/Yb 超格子の構造と磁気特性」

6）前田篤志:創造科学推進事業 1989 研究報告会(東京)、2 (1989) 7
「歪金属格子のエピタキシャル成長」

7）前田篤志　他:黒田固体表面プロジェクトシンポジウム、(1990) 115
「金属高温相および準安定相の常温エピタキシャル成長」

8）前田篤志　他:日本物理学会 1990 年秋の分科会、in press
「fcc-Sm/Yb 超格子のエピタキシャル成長」

〔研究者名〕前田篤志

6. 金属酸化物薄膜の形成(Si 基板上への $LiNbO_3$ 単結晶膜の形成を目指して)

MBE 法による CaF_2(111)面上への面心立方 NbO-6C 薄膜のエピタキシャル成長

研究成果の概要

1) 製法

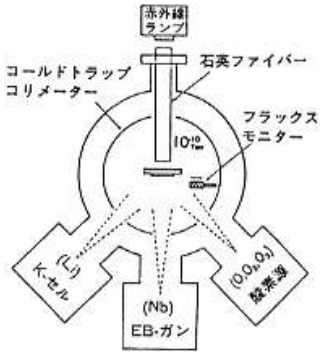
図 1 に示す MBE 装置により金属 Nb と酸素を同時に供給しながら、酸化ニオブ薄膜を形成する。薄膜形成パラメーターとして、基板温度と Nb に対する酸素の供給量比を制御することにより、金属 Nb の酸化状態を制御することができる。

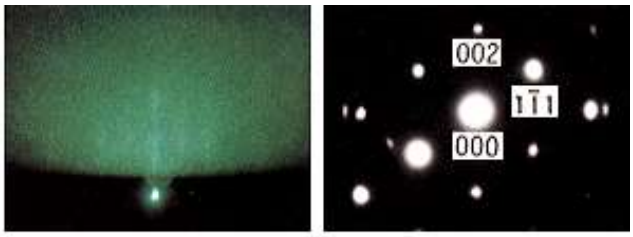
2) 面心立方 NbO-6C 薄膜の構造

図 2 は、CaF_2(111)面上に(111)配向成長した NbO-6C 薄膜の電子線回折像であり、薄膜が単結晶であることがわかる。

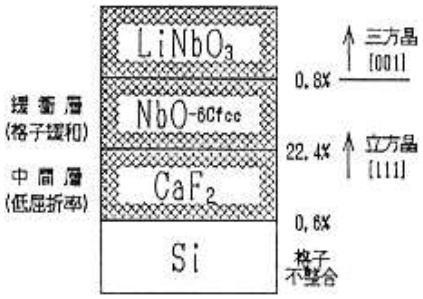
3) 応用

光変調機能をもつ誘電酸化物である $LiNb\text{-}O_3$ を Si 基板上へ形成する技術は光 IC や OEIC を実現するための要素技術であるが、図 3 に示す層構造によりこれを実現できる可能性がある。





反射高速電子線回折像　透過電子線回折像



左から

図 1 酸化物薄膜形成装置概略図

図 2 NbO-6C 薄膜の電子線回折像

図 3 層構造図

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 低い表面エネルギー面を用いた格子不整合系のヘテロエピタキシャル成長

2) 用途

オプトエレクトロニック素子の形成

OEIC、光 IC

SHG 素子

特許出願

1）複合酸化物単結晶膜の形成方法

特　　願：平 2-78426(平 2.3.27)

出　願　人：新技術事業団、藤森俊成

請求の概要：複合酸化物である $LiNbO_3$ 単結晶膜を Si 基板上に形成するための層構造とその形成方法。

報告書他

1）藤森俊成:黒田プロジェクトシンポジウム要旨集 p.145(1990 年 9 月)新技術事業団

〔研究者名〕藤森俊成

7.　超微粒子の衝突による構造変換

鉄超微粒子の補集面への衝突による相変態、結晶変換

研究成果の概要

1）製造

図 1 の装置図で示すように、微粒子生成室と補集室間を両端の圧力差を利用することにより、ガス中蒸発室で生成した超微粒子を高速化し、補集面に衝突させる。この衝突現象により、もとの微粒子と異なる構造を有する物質を作成する。

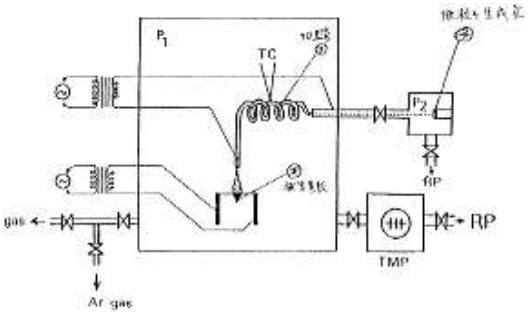


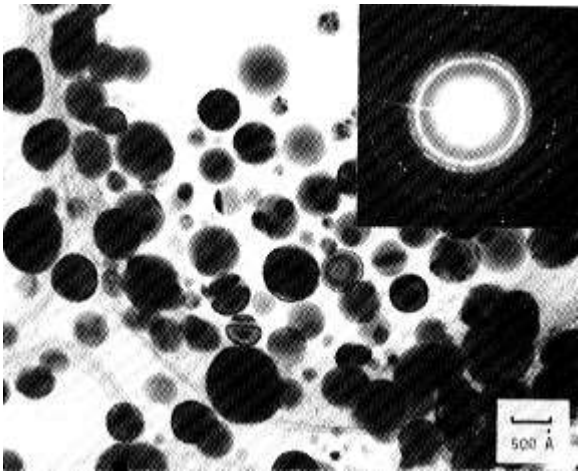
図 1：微粒子衝突装置

2）衝突による構造変換

fcc-鉄超微粒子(高温相)(写真 1)

鉄 fcc 構造ひげ結晶(写真 2)

鉄アモルファス膜



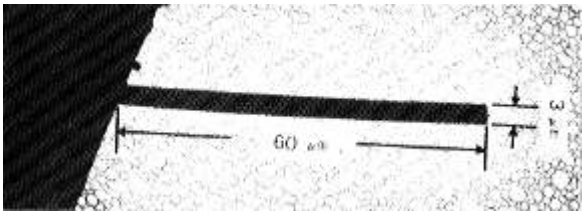


写真 1（左）：fcc-Fe 超微粒子

写真 2（上）：Fe-ひげ状単結晶

成果展開可能なシーズ、用途等

1）簡単な構造で、加熱することなく、衝突現象のみで、高温相、アモルファス相を生成。

2）微粒子生成室、補集室のガス圧のコントロールのみで、自在に衝突制御でき、従って、構造制御も可能である。

3）補集体の材質、表面状態により、急冷条件を向上させることが可能で、単金属アモルファス形成も可能である。

特許出願

1）微粒子等の製造方法

特　　願：平 2-287336(平 2.10.26)

出　願　人：新技術事業団

請求の概要：微粒子を補集体上に補集する際に、微粒子と補集体との衝突条件を制御することにより、特定の構造を有する微粒子やアモルファス膜を作製する方法。

報告書他

1）楠美智子:黒田固体表面プロジェクト研究要旨集 p.173(1990 年 9 月)新技術事業団
「鉄超微粒子の衝突による相変態」

〔研究者名〕楠　美智子

8.　粘土鉱物のカードハウス構造

粘土鉱物の層格子結晶より成るカードハウス構造、構造のよくわかった表面を持った触媒担体

研究成果の概要

1）製法

1. カードハウス構造の作製

粘土鉱物の一種人工ヘクトライト(商品名ラポナイト)を蒸留水中に 0.25～5wt%投入し、超音波攪拌を行い、粘土を構成する層格子結晶薄片に分離した後、凍結乾燥して結晶薄片より成るカードハウス状多孔体を形成する。さらに、結晶薄片エッヂの OH 基にシランカップリング剤を作用させ、薄片同志を化学結合によりクロスリソクさせる。(図 1、写真 1)

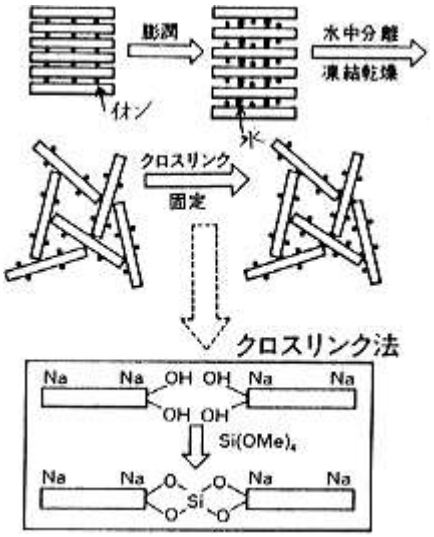


図 1 カードハウス構造担体の形成

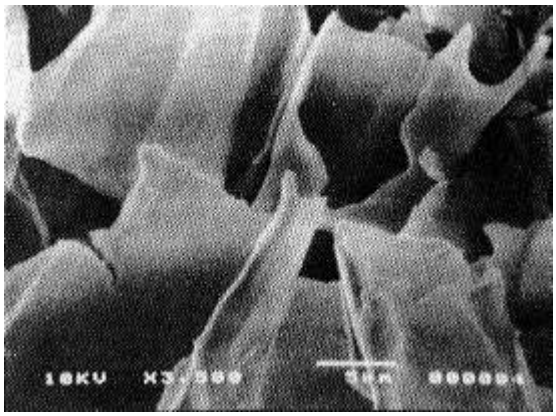


写真 1　凍結乾燥法により調製したカードハウス構造の走査電子顕微鏡写真

2. 触媒の担持（図 2）

i. 表面：上記超音波攪拌時、陽イオンの水溶液(Pd の場合は $Pd(NH_3)_4CI_2$)を用いると、薄片表面でイオン交換して触媒物質が担持される。(その後の方法は 1)に準ず)

ii. エッヂ：薄片同士をクロスリンクさせた後、残存したエッヂの OH 基に金属カルボニルを作用させて植付ける。

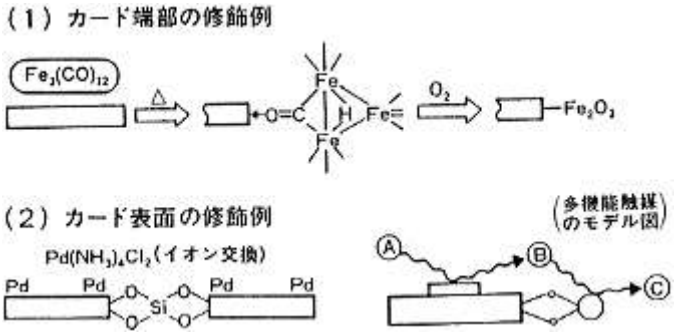


図 2 カード面の修飾（触媒担持）

2）特徴

1. 構造が明確で揃った表面を持つ触媒が形成できる。
2. 大表面積である。
3. 溶液に浸漬してもカードハウス構造は崩れない。
4. 表面とエッヂで異なった機能の触媒を担持させることができる。(多機能触媒、図 2)

成果展開可能なシーズ、用途等

1）多機能、特異機能触媒

2）脱臭剤担持

3）構造用材料の充填材

特許出願

1）層間分離性層状体

特　　願：昭 62-260131(昭 62.10.15) 特開平 1-103908(平 1.4.21)

出　願　人：新技術事業団、ロバート マルコム ルイス

請求の概要：製法の項に記載の請求範囲。

2）クレー組成物

特　　願：昭 62-260130(昭 62.10.15) 特開平 1-103915(平 1.4.21)

出　願　人：新技事業団、ロバート マルコム ルイス

請求の概要：層間にフォトクロミック物質を有する合成ヘクトライトクレーからなることを特徴とするクレー組成物(光メモリー、光ディスプレイ)。

3）蛍光クレー化合物とその製法およびその利用法

特　　願：昭 63-8412(昭 63.1.20) 特開平 1-185388(平 1.7.24)

出　願　人：新技術事業団、前田篤志

請求の概要：合成ヘクトライトクレーの結晶構造中に蛍光物質が導入された蛍光クレー化合物。

報告書他

1）山本貞明:創造科学技術推進事業 1987 研究報告会要旨、黒田固体表面プロジェクト P.6「層格子の表面特性を利用した新物質」

2）ロバート・ルイス:創造科学技術推進事業 1988 研究報告会第 1 部講演要旨、P.68「層格子表面を利用した構造と反応の制御」

3) R.M.Lewis & H.Kuroda:Solid State Ionics Vol.32/33 p.373(1989) “Delaminated Layered Materials”

4）ロバート・ルイス:表面科学 Vol.11 No2.p.117「粘土鉱物を利用した触媒設計」

〔研究者名〕ロバート M.ルイス

9.　有機金属化合物と表面官能基の光化学反応による固体表面修飾法

$Fe_3(CO)_{12}$、$Os_3(CO)_{12}$、$H_2FeOs_3(CO)_{13}$等を用いたシリカ、アルミナ表面等への配位不飽和種固定、選択的修飾法

研究成果の概要

1）製法

水酸基等の官能基を有する固体表面あるいは官能基で予備修飾した固体表面に金属カルボニルクラスター化合物を物理吸着させこれに光照射して金属カルボニルを固定化し、超高分散金属クラスター、金属超薄膜、あるいは異種金属の交互列を表面に形成させる。この模式図を図 1、2 に示す。

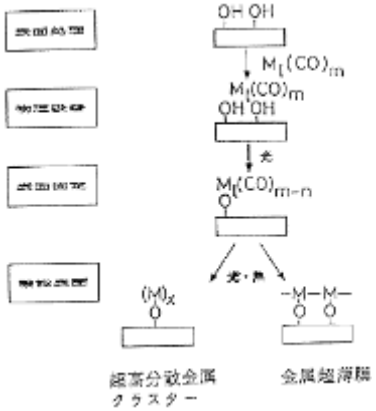


図 1　水酸基を有する金属酸化物表面の表面・吸着種光反応による表面修飾

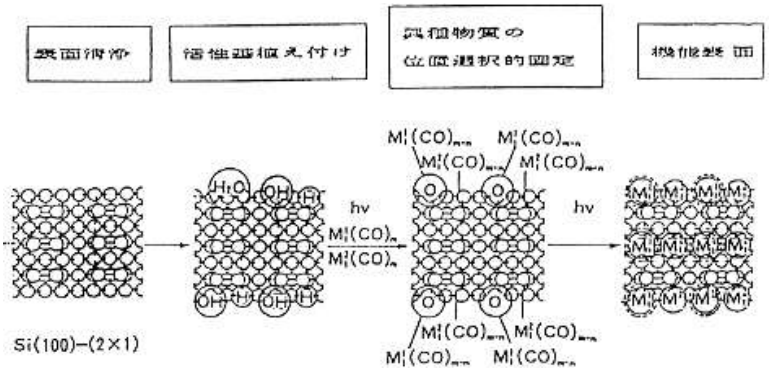


図 2　H2O 解離吸着で予備修飾したシリコン単結晶表面の表面・吸着種光反応による表面修飾

2）本修飾法の特徴

本方法によれば金属カルボニルクラスターの金属骨格を壊すことなく表面に固定化でき、意図した表面を容易にデザインし得る。このことは従来の熱反応法では不可能であった。さらに、熱反応では得られなかった新規な表面が形成できることもおおいに期待される。

成果展開可能なシーズ、用途等

1）光反応を用いることにより、従来の熱反応法では不可能な金属カルボニルクラスター配位不飽和種を固体表面に固定する。

2）選択的光励起により特定の金属カルボニルを選択的に固体表面に固定する。

3）原子、分子レベルでの触媒活性中心形成、複合金属触媒、磁性材料等。

特許出願

1）金属クラスターの形成方法

特　　願：平 1-176327(平 1.7.6)

出　願　人：新技術事業団、山本貞明、堀田　肇、ロバート・ルイス、三井東圧化学（株)、花王（株）

請求の概略：金属酸化物表面に金属カルボニル化合物を物理吸着させ、表面の水酸基と光反応させて高分散化学吸着させた状態とした後に、さらに光または熱により分解することを特徴とした金属酸化物表面への金属クラスター形成方法。

2）金属カルボニルクラスター化合物

特　　願：平 2-78424(平 2.3.27)

出　願　人：新技術事業団、宮本靖史、ロバート・ルイス、三井東圧化学（株)、山本貞明、新日鉄（株）

請求の概略：金属酸化物表面あるいは高分子表面に導入した官能基との光反応により金属骨格を保持した高分散金属カルボニルクラスター化合物を合成する方法。

3）シリコン単結晶表面の微細修飾方法

特　　願：平 2-78425(平 2.3.27)

出　願　人：新技術事業団、小泉光生、名畑嘉之、宮本靖史、三井東圧化学（株)、山本貞明、三菱金属（株)、花王（株)、新日鉄（株）

請求の概略：シリコン単結晶表面に導入した官能基との反応によりその表面に異種金属交互列を形成させる方法。

報告書他

1）山本貞明他：創造科学推進事業　黒田固体表面プロジェクト研究報告会講演要旨、1987

2）名畑嘉之他：創造科学推進事業　黒田固体表面プロジェクト研究報告会講演要旨、1989

3）山本貞明他：Inorg.Chem.,28,3091(1989)

4）山本貞明他：Vacuum,41,65(1990)

5）山本貞明他：Inorg.Chem.,in press

6）山本貞明他：創造科学推進事業　黒田固体表面プロジェクトシンポジウム“固体表面の修飾と薄膜形成”講演要旨、1990

その他多数発表あり

〔研究者名〕山本貞明、小泉光生、宮本靖史

10. シリコン固体の表面清浄化法(UV/HF 法)

研究成果の概要

1）清浄化法

シリコン固体の表面を清浄化するためには従来技術では 700DEG C 以上の高温と超高真空が必要であった。本研究において開発した UV/HF 法を用いることによって、大気圧中室温の条件でエピタキシャル膜作成用基板として使用可能な極めて正常なシリコン表面を形成することができる。

シリコンウエハ表面には、通常 10Åの厚みの酸化膜とさらにその上に数Åの有機汚染層が存在している。これに酸素ガス雰囲気中で低圧水銀灯の紫外光を照射して活性化した酸素によって有機汚染層を酸化分解して除去する。次いで、全有機炭素量(TOC)が 50ppb 以下の超純水で希釈した 1%のフッ酸で処理して、表面の酸化膜を除去する。

図 1 に本処理を行ったシリコンウエハの XPS ワイドスキャンスペクトルを示した。これによると紫外光照射によって有機汚染層が完全に除去されていることが明瞭である。また、フッ酸処理後の表面には非常に僅かなフッ素と酸素が存在しているのみで酸化膜は認められない。

2）処理表面の特長

本 UV/HF 処理後のシリコンウエハの最表面のダングリングボンドの大部分は水素によって終端されており、図 2 に示した表面構造となっている。本処理表面は極めて化学反応性が低く 2 時間空気中に置いた後でも、図 3 に示したようにほとんど酸化膜が生成していない。

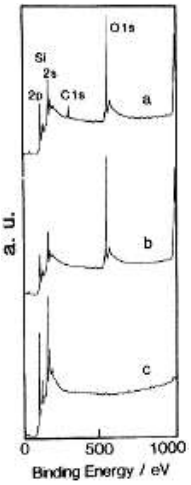


図 1

図 2

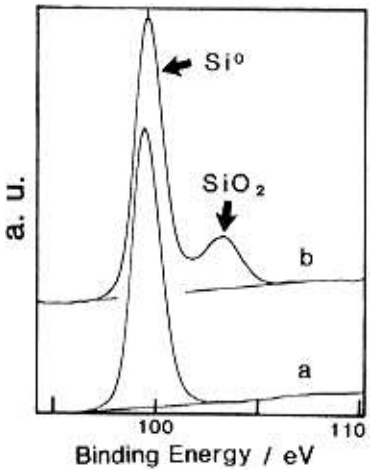


図 3

図 1（左）

Si(100)単結晶の XPS ワイドスキャンスペクトル、(a)UV 洗浄前、(b)UV 洗浄後、(c)1%HF を用いた UV/HF 処理後。UV 洗浄によって表面有機汚染物が完全に除去されている。ま

たこれに引き続いて行った HF エッチングによって酸化膜が除去され、Si 表面にはシリコン以外に非常に僅かな量のフッ素と酸素が存在するのみである。

図 2（中央）

1%HF で UV/HF 処理した Si(100)単結晶表面の化学構造。最表面のケイ素原子のダングリングボンドの大部分は水素原子によって終端されている。また一部のダングリングボンドはフッ素原子や OH 基によって終端されている。

図 3（右）

表面清浄化後 2 時間大気に暴露した Si(100)単結晶の XPSSi2p スペクトル、(a)は 1%HF を用いて UV/HF 処理した表面で、(b)は超高真空中高温加熱処理によって清浄化した 2×1 再構成表面である。2×1 再構成表面の酸化速度は極めて速く、多量の酸化成分が認められるが､UV/HF 処理によって水素終端された Si 表面はほとんど酸化されていない。水素終端には顕著な不活性化効果がある。

成果展開可能なシーズ、用途等

1) MOS 用極薄酸化膜生成の前清浄化

2) MBE 用基板の清浄化

3) 高性能有機薄膜成長用基板の清浄化

4) 水素終端不活性化表面の作成

特許出願

1) シリコン固体の表面清浄化方法

特　　願：昭 62-305486(昭 62.12.2) 特開平 1-146330(平 1.6.8)

出　願　人：新技術事業団、高萩隆行、石谷 炯

請求の概要：シリコン固体表面に酸化性雰囲気内で紫外線を照射して表面の有機汚染物を除去し、次いで極めて清浄な弗化水素酸水溶液で表面を処理し、酸化膜を除去。

2) シリコン固体表面の不活性化方法

特　　願：昭 63-249418(昭 63.10.3) 特開平 2-97020(平 2.4.9)

出　願　人：新技術事業団、高萩隆行、石谷　炯

請求の概要：シリコン固体表面の硅素原子の外側に向いた結合手を一価の化学種によって終端。

3) シリコン固体表面へのパターン形成法

特　　願：昭 63-292069(昭 63.11.18) 特開平 2-137313(平 2.5.25)

出　願　人：新技術事業団、高萩隆行、石谷 炯

請求の概要：シリコン固体表面を表面水素化により不活性化し、電子ビームまたは電磁波を照射して化学的に活性化し、パターンを形成。

4) シリコン固体表面への有機分子の植え付け方法

特　　願：平 2-78427(平 2.3.27)

出　願　人：新技術事業団、高萩隆行、石谷　炯

請求の概要：シリコン固体表面に形成した Si-F 結合、またはこれを加水分解して形成した Si-OH 結合を反応サイトとして利用し、有機化合物をシリコン固体表面に共有化学結合させる方法。

報告書他

〔国内学会〕

1) 高萩隆行他:第 48 回応用物理学会学術講演会講演予稿集第 2 分冊、p.561、1987(昭和 62 年)秋季。

2) 高萩隆行他:日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 I、p.337(1988)

3) 高萩隆行他:第 49 回応用物理学会学術講演会講演予稿集第 2 分冊、p.592、1988(昭和 63 年)秋季。

4) 高萩隆行他:第 36 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第 2 分冊、p.727、1989(平成元年)春季。

5) 高萩隆行他:第 36 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第 2 分冊、p.726、1989(平成元年)春季。

6) 高萩隆行他:第 37 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第 2 分冊、p.669、1990(平成 2 年)春季。

7) 高萩隆行他:第 37 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集第 2 分冊、p.670、1990(平成 2 年)春季。

〔国際学会〕

1) T.Takahagi,I.Nagai,A.Ishitani,H Kuroda, and Y.Nagasawa. in Abstracts of the 6th International Conference on Surface and Colloid Science, p208,Hakone(1988).

2) T.Takahagi,A.Ishitani,H.Kuroda,Y.Nagasawa,S.Wakao, and Y.Nakagawa, in Proceeding of the 1lth International Vacuum Congress 7th International Conference of Solid Surface, Keln(1989).

〔論文投稿〕

1) T.Takahagi,I.Nagai,A.Ishitani, and H.Kuroda, J.Appl.Phys.64,3516 (1988).

2) Y.Nakagawa, A.Ishitani, T.Takahagi, H.Kuroda, H.Tokumoto,M.Ono, and K.Kajimura, J.Vac.Sci.Technol.A8,262(1990)

3) T.Takahagi, A.Ishitani, H.Kuroda, Y.Nagasawa, H.Itho, and S.Wakao, J.Appl.Phys. 68,1(1990).

〔研究者名〕高萩隆行

11. 高配向性有機超薄膜の形成

分子線蒸着法による有機超薄膜の形成

研究成果の概要

1）製法

UV/HF 処理した清浄なシリコン基板に有機化合物用分子線蒸着装置(図 1)で成長させることにより極めて平滑で高い結晶性と配向性を示す有機薄膜が容易に形成できる。

2）性質

銅フタロシアニン分子線蒸着膜を形成した。これは従来の真空蒸着膜に比べ酸化物等の不純物の混入が極めて少なく(図 2)、また分子レベルで平滑で高い結晶性(図 3)、高い配向性(図 4)を示す。

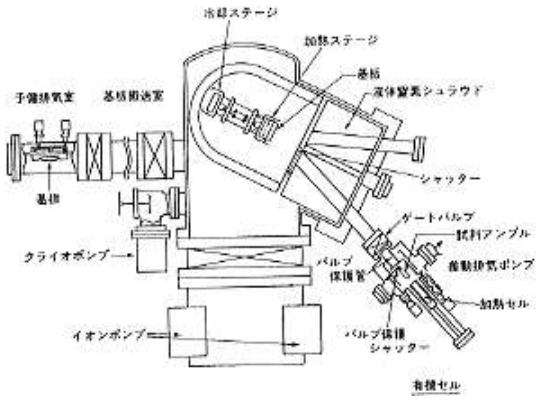


図 1　有機化合物用分子線蒸着装置

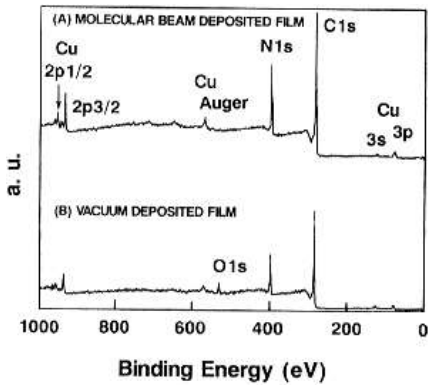


図 2　銅フタロシアニン薄膜の XPS スペクトル (a)分子線蒸着膜、(b)真空蒸着膜

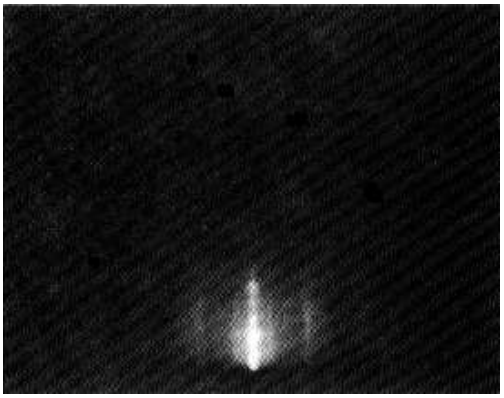


図 3　銅フタロシアニソ分子線蒸着膜の反射型高速電子線回折パターン

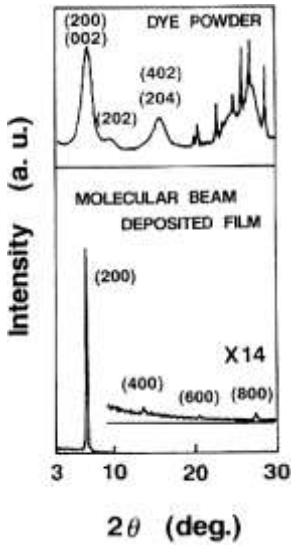


図 4　銅フタロシアニン分子線蒸着膜の X 線回折パターン

成果展開可能なシーズ、用途等

1）高品位有機薄膜形成が可能な分子線蒸着装置を開発。

2）用途：精密な薄膜組成制御が要求される電子材料、デバイス等。

特許出願

1）真空蒸着装置

特　　願：昭 62-308426(昭 62.12.4）特開平 2-66161(平 2.3.6)

出　願　人：新技術事業団、服部紳太郎、高萩隆行、石谷　炯

請求の概要：有機分子線蒸着装置の蒸発用セルにシャッターを取付け、装置本体の真空度を保持しままセルの交換を可能とした。

2）真空蒸着装置

特　　願：昭 62-308427(昭 62.12.4）特開平 2-66162(平 2.3.6)

出　願　人：新技術事業団、服部紳太郎.高萩隆行、石谷　炯

請求の概要：有機分子線蒸着装置において、蒸着物質をアンプルに封入して、蒸着セル中に挿入後開封して蒸着を行う。（蒸着セル内壁の蒸着物質による汚染を軽減、蒸着物質の交換を速やかに行う）

3）真空蒸着装置

特　　願：昭 62-308428(昭 62.12.4）特開平 1-222045(平 1.9.5)

出　願　人：新技術事業団、服部紳太郎、高萩隆行、石谷　炯

請求の概要:有機分子線蒸着装置の蒸着セルにコリメーターを装着し､蒸着物質のビームを絞る。

《外国出願》

1) Vacuum Dipositing Apparatus

米国出願：07/280,152(12.5.'88)、EPC(英、仏、西独)出願

国内出願：昭 62-308426、昭 62-308427、昭 62-308428 に同じ

報告書他

1）服部紳太郎:創造科学技術推進事業 1989 研究報告会(第 2 部)講演要旨 p.22-28,
「有機超薄膜の構造制御」

2) S.Hattori,A.Ishltani and H. Kuroda :J.Appl.Phys.Vol 67,No1,p.237-240 (1990)
"Characterization of Evaporated Thin Films of Merocyanene Dyes"

3）服部紳太郎他:第 36 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 I,p.240(1989)
「分子線蒸着法による銅フタロシアニン薄膜の形成」

4）服部紳太郎他:第 50 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 III,p.1000(1989)
「分子線蒸着法による高配向性有機薄膜の形成」

〔研究者名〕服部紳太郎