

氏 名 銘 莉 春 隆

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第378号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 放射光励起光化学反応研究用多層膜ミラー分光器ビームラインの  
開発

論文審査委員 主 査 教 授 西 信之  
教 授 宇理須 恆雄  
助 教 授 鎌田 雅夫  
助 教 授 田原 太平  
教 授 松井 真二（姫路工業大学）

## 論文内容の要旨

本研究では、シンクロトロン放射光を励起光源として用いた光化学反応プロセスの実験を行う目的で、分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)に、放射光励起反応プロセスへ応用できる光フラックスな波長可変分光ビームラインを新たに開発・建設し、その出力光特性の評価を行った後、有機アルミニウムガスを用いた具体的な放射光励起化学反応プロセスに応用した。この放射光励起反応プロセス用ビームラインは、前置鏡1枚で集光し、多層膜ミラー分光器を組み込んでいる点が特徴である。シンクロトロン放射光は連続的な波長を持ち、特に従来のレーザーや放電ランプでは十分なフォトンフラックスを出力出来ない真空紫外光領域の光を含み、内殻電子を含む物質のほとんどの電子状態を励起することができる点が利点として上げられるが、光励起反応プロセスに応用できるほど、大きなフォトンフラックスを持ち、照射面積が十分に大きい分光ビームラインはこれまで存在しなかった。これまでの非分光光による実験例から、 $10\text{mm}^2$ の面積で数十から数時間の照射時間を仮定すると、放射光励起反応プロセスの実験に必要なフォトンフラックスは $10^{13}\sim 10^{14}\text{photons/s}$ と見積もられる。通常の結晶や回折格子を用いた分光ビームラインでは、これだけの光量を得ることは不可能であるために、従来にない多層膜ミラーを分光素子とした分光器の使用を検討し、ビームラインを設計・製作した。多層膜ミラー分光器を開発する意義は、高フォトンフラックス分光光を実現することにより、これまで分析目的にしか用いられていなかった分光放射光を、物質創成に利用できる道を開くことにある。内殻電子を励起できる数10eVから数100eVのエネルギー範囲は、放射光励起プロセスに重要なエネルギー領域であり、このエネルギー領域ではMo/Si多層膜ミラーが60%以上の高い反射率特性を持つことが知られている。しかし、高次光や全反射成分に由来するバックグラウンドが比較的大きいことから、実用的な分光器の製作やそれを用いたビームラインの建設はなされていない。特に低エネルギーのバックグラウンドの除去については、50~150eVの低エネルギー領域の単色光を得る時に困難となる。この技術的な問題の解決策として、2結晶型の分光器を採用することで高次光の低減を計り、さらに多層膜ミラーを比較的全反射成分の少ない低入射角度の領域で使用し、20eV付近に強い吸収を持つ炭素薄膜フィルターと組み合わせることで、多層膜ミラーの構造を最適化して全反射成分を1%以下に低減し、初めて放射光励起反応プロセスに応用できる単色性の良い分光器として実用化に成功した。さらにUVSOR施設内に新たに建設したビームライン(BL4A1)に、この分光器を組み込んで、フォトンフラックス、単色性やバックグラウンドの割合といった、ビームラインの出力光特性を測定した。

出力光特性の評価は、フォトンフラックスをシリコンフォトダイオードで測定した光電流から見積もった。単色化度や分解能を評価するためにアルミニウム $L_{2,3}$ の吸収端(74eV)近傍の透過特性を測定し、より詳細な評価を行うために分光したビームライン出力光をX線源として用いて、TaのX線光電子スペクトル(XPS)の測定を行った。これらの測定結果よりビームラインの出力光特性を見積もると、エネルギー範囲56eV( $\theta=10^\circ$ )~93eV( $\theta=55^\circ$ )において、フォトンフラックス $1.0\times 10^{12}\sim 1.5\times 10^{14}\text{photons/s}$ 、スペクトル幅5eV~9eV、低エネルギーバックグラウンド1%以下、2次光成分12%以下であった。ビームスポットは5mm×2mmの楕円形状である。このように、多層膜ミラーによって分光したビ

ームライン出力光が、十分なフォトンフラックスとビームスポットサイズを持ち、炭素薄膜フィルターがビームライン出力光のなかで、低エネルギーバックグラウンドである全反射成分を効率良く低減することを確認した。

次に、この多層膜ミラー分光器ビームラインの出力光を Al 系の有機金属ガスの光反応に用いて、放射光励起プロセスの励起エネルギー依存性の実験に応用した。多種類ある有機金属の中で、有機アルミニウムは熱化学気相堆積法(CVD)の配線材料として広く用いられており、特に半導体製造過程では必要不可欠な材料である。最近、領域選択配線を行う目的で、Al の光 CVD が注目されているが、Al の光 CVD では、熱 CVD では問題にならなかった炭素汚染が問題となっている。様々な Al 系の有機金属ガスが試みられ、レーザーによる励起エネルギー依存性の研究もなされてきたが、特に、ジメチルアルミニウムハイドライド(Dimethylaluminum Hydride : DMAH)が有機アルミニウム化合物の中でも比較的炭素汚染が少ないことから着目を浴びている。そこで、化学表面処理を施した Si 板上に約 100K の低温で DMAH を凝集した後、多層膜ミラーによって Al の 2p(74eV)付近のエネルギーに合わせて、単色放射光を照射し、光反応によって堆積した Al の C/Al 比率などを比較することにより、内殻電子励起反応の効果を検証した。その結果、Si 基板上に低温凝集した DMAH の C/Al 比が 2 であるのに対し、放射光照射後は 0.65 となる。C や Al 薄膜フィルターを透過しただけの放射光を照射した場合は C/Al=1.1 と報告されていることから、Al の内殻電子を選択的に励起したため、Al-C の結合が効率良く切断されている可能性が考えられる。以上の結果は、この新たに開発した多層膜ミラー分光器ビームラインが、具体的な放射光励起反応プロセスに充分応用できることを示すもので、これまで全く研究がなされていなかった放射光励起光反応プロセスの励起エネルギー依存性の研究にブレイクスルーをもたらすものと考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、シンクロトロン放射光を用いた光化学反応プロセス実験を行うための、高強度単色光波長掃引が可能な独自設計多層膜ミラー分光器の開発とこれを組み込んだ新しいビームラインの特性評価、更にこのビームラインを用いて行ったシリコン基板上へのアルミニウム薄膜の堆積実験に関する重要な内容を含んでいる。本論文の主要部分は、既に本人が第一著者の論文として、*Journal of Synchrotron Radiation* に発表されており、装置の開発部分に関しては、*Review of Scientific Instruments* に投稿されている。

放射光を用いた薄膜の堆積実験は、これまで分光を行わない広いエネルギー幅の出力光の照射によって行われていたが、いわば無差別に分子を破壊するために炭素原子などの混入量が大きくなり、実用上の障害となっていた。選択的な化学反応を起こすため、狭いエネルギー幅であるが大きなフォトンフラックスを持ち、広い照射面積をとり得るビームラインの必要性が強く認識されるようになっていた。銘苅君は、實際上必要なフォトンフラックスを  $10^{13}$ - $10^{14}$  光子/秒と見積もり、多層膜ミラーを分光素子として入射角度を変化させながら波長を変えるという多層膜ミラー分光器を備えたビームラインの設計および製作を行った。種々の内殻電子を励起するため、エネルギー領域を数 10eV から 100eV とし、最も大きな問題である高次光や全反射成分を除去するために、斜入射角度で使用する 2 結晶型の分光器と炭素薄膜フィルターを使用した。これによって、初めて実用性の高い単色光源を実現した。出力光の評価を行うため、アルミニウム  $L_{2,3}$  の吸収端 (74eV) 近傍の透過特性の測定と Ta の X 線光電子スペクトルの測定を行ない、56~93eV においてフォトンフラックスが  $1.0 \times 10^{12}$ - $1.5 \times 10^{14}$  光子/秒であり、スペクトル幅は 5-9 eV、低エネルギーバックグラウンドは 1% 以下、2 次光成分が 12% 以下であると求めた。また、ビームスポットは 5x2mm の楕円形であった。これらの数値は、建設したビームラインが、目的に達した十分に明るく、実用的なものであることを示している。

この多層膜ミラー分光器ビームラインを用いて、有機金属ガスであるジメチルアルミニウムヒドライド (DMAH) からのアルミニウム (Al) 原子のシリコン基板上の堆積を試みた。化学表面処理を施した 100K の Si 基板上に DMAH を凝集し、Al の 2p(74eV) 付近 5 点で単色放射光を照射し、C1s と  $Al_2S$  の X 線光電子スペクトルの強度から内殻励起反応の効果を検証した。その結果、77eV の単色光照射によって C/Al 比は 1/4 に減少し、0.5 となっていることを見出した。これは、C や Al の薄膜フィルターだけを透過させた場合の値である 1.1 の半分以下となっている。これは、Al の内殻電子を選択的に励起したため、Al と C との結合が効率良く切断されているためと考えられる。このように、本研究は、多層膜ミラー分光器を備えたビームラインが、放射光励起反応プロセスの励起エネルギー依存性を調べる上で、極めて有力であることを初めて明らかにした点で、今後の放射光励起反応プロセス研究に一つのブレークスルーを与える可能性が高い。全審査委員が、本論文は博士の学位論文として、十分なレベルにあるとの認識で一致した。

さらに、口述試験では、学位論文の内容に関して、本人が約 1 時間発表し、続いて各審査委員からの質問とそれに基づいた議論を 2 時間半程行った。質問に対する応答は的確であるものと、的から若干ずれているとの指摘を受けて答え直したものもあった。短期間で、この独創的なビームラインの建設を行い、アルミニウム薄膜の堆積に辿り着き、堆積膜中

の炭素/アルミニウム比の照射光エネルギー依存性に関して、新しい結果を得たその能力に対して、高い評価が与えられた。出射光の多層膜ミラーへの入射角度依存性が、なぜ理論的予想値からずれるのかという問題に関して、更なる考察の必要性が指摘され、これに対して原因の除去への一応の方針が説明された。提出された英文要旨原稿および投稿論文の英文から、十分な英語力があると判断された。

また、公開発表会においても、質疑応答は満足なものであったので、審査委員会は全員一致で合格と判断した。