

表面（うわべ）の研究

佐々木正洋

数理物質科学研究科助教授

1. 表面科学とは

人間の場合、「うわべ」も良いに越したことはありませんが、中身が大事です。しかし、固体物質を人間に役立てようとする場合、中身も大事ですが、うわべ（表面）も極めて大事です。ここでは、普段あまり表舞台に出ることのない表面科学のおもしろさを紹介します。

我々が扱っている「表面」とは、その言葉通り固体物質がその外側と接している部分を指します。固体の中を通り抜けやすい（相互作用の少ない）光などは別として、固体物質がその周りに対して影響を及ぼす場合は、表面が本質的に重要です。

たとえば、化学反応は特別な固体物質がそこにあると大きく変化しますが、このとき分子は固体物質に衝突することで影響を受けます。このときに影響を受ける場所が表面です。この特別な固体物質は触媒といわれ、石油ストーブの点火温度を低くした

り、排気ガスを分解したり、特定の化学反応を選択的に起こしたりします。これは化学工業の根幹をなすものです。また、電子は固体の中に数多く存在していますが、これを固体の外に出すことによって我々の役に立てることができます。電子放出源は、電子管、テレビ、光源、電子顕微鏡などのキーとなる部品ですが、性能を上げるには原子スケールでの表面制御が不可欠です。次世代の平面ディスプレイとして期待されている電界放出ディスプレイにおける電子放出源の制御は表面科学における緊急の研究課題です。さらに、現代のハイテク社会を根本から支えているのは、半導体材料などによる固体エレクトロニクスですが、その機能を生む微細構造を作成するためには高度な結晶成長技術、表面処理技術、プロセス技術が用いられます。これらの技術開発は表面科学の知識なしでは不可能です。表面科学は、現代社会を屋台骨から支えて

います。

表面の性質を理解し、我々の役に立つ表面を自由に作り出せるようすることが表面科学の目的です。

2. 表面は固体内部とどのように異なるか

「表面」であっても固体内部と同じ元素で構成されていますが、性質がかなり異なります。

固体の性質はその中にある電子の状態で決まります。固体の中では原子が整然と配列していますが、そこを飛び回る電子は、その配列により状態が制限されます。固体内部の原子は縦、横、高さの3次元の空間で配列していますが、表面ではその配列が突然途切れます。ここで、原子の配列が変わるため、表面では別の状態にある電子が現れることとなります。

また、固体内部では隣の原子同士が結合しあい、安定な構造を作ります。固体内部で、たまたま、本来あるべきところから原子が抜けていると、結合に寄与しない宙ぶらりんの結合手が生じます。これは欠陥と称され、固体本来の性質を大きく変化させます。通常、固体物質を作る場合には極力無くすようにするものです。ここで表面を考えると、原子の表面側の結合は相手が無く宙ぶらりんとなっています。すなわち、表面は巨大な欠陥のようなものと見なせま

す。

これらのことから表面にある原子がいかくに特殊な状態であるかがわかりますが、この状態は、わずかの原子あるいは分子の吸着により大きく変化します。ここに、人為的な表面制御の道が拓かれます。求める性質が現れるように原子・分子を表面に付け、各種処理をすることになります。

表面を制御するためにはまず知るところから始めますが、このような表面の性質を計測することは容易ではありません。それは、主に、2つのことによります。ひとつは、表面にある原子の数が少ないこと、もうひとつは表面の状態が繊細で壊れやすいことです。

例えば、1辺が1cmの白金の立方体を考えます。この中には、 7×10^{22} 個の白金原子がありますが、そのうち表面にある白金原子は 8×10^6 個（全体の一千万分の一）だけです。すなわち、表面原子の直ぐ下に膨大な数の固体内原子があります。これらは同じ元素ですから表面原子だけを区別して計測することが容易でないことは想像できると思います。

表面の原子は結合に寄与しない結合手を持ちますが、これは不安定です。別の原子あるいは分子が衝突すると容易に結合してしまい、本来の性質を失います。我々は大気中で生活していますが、ここでは、1平

方性センチメートル当たり1秒間に 3×10^{23} 個の分子が衝突します。この場合、 10^9 秒で表面を覆い尽くしてしまいます。従って表面の本来の性質を調べるためには、表面のところから空気を排除すること、すなわち真空、しかも最高水準の真空が必要です。実際、表面科学は超高真空技術とともに生まれ発達してきました。

3. 「分子」で表面を見る

表面の性質をあるがままに観測するために、他のグループではほとんど用いない方法ですが、我々は「分子」を用います。通常、電場、磁場を用いて容易に制御できるため、電子あるいはイオンなどの電荷を帯びた粒子がプローブとして用いられます。しかし、電荷があると粒子同士が反発し合うため、エネルギーを高めて粒子が抜がる前に衝突させる必要がありますが、そのとき表面を破壊したり、固体内部に入り込み固体内部の情報を拾って来たりすることになります。また、試料を帯電させないように、試料は導電性のあるものに限られます。これに対して、分子をプローブに使えば、このような問題は全て解決します。

十分に圧力の高いガス溜にある分子を小さな孔から真空に噴出させると断熱膨張により温度が著しく低下し、並進速度の揃った分子の流れ（超音速分子線）が得られま

す。この速度は、ガス溜の温度や他の分子との混合によりかなり自由に制御することができます。これにより分子を表面計測のプローブとして使えるようになります。

この場合、分子のプローブとしてヘリウム等の希ガスが用いられます。このときの分子のエネルギーは十分に低く、表面との間に強い反発力が生じるため、固体の内部に全く入ることなく表面の一番外側で跳ね返ります。速度が揃っていますから、散乱した分子は干渉しあい、表面原子の配列に対応した干渉パターンが得られます。さらに、分子同士は弱いながら速くから引力を感じますから、表面に異種原子が存在するとその影響を強く受けることになります。すなわち、希ガスは他の方法とは比べものにならないほどの高感度で表面原子構造を計測するプローブとなります。これを用いて、表面にある原子の動きを調べたり、表面反応の初期過程を精密に計測したりすることができます。

さらに、希ガスでなく、反応に参画する分子を超音速分子線として用いることもできます。超音速分子線では、並進速度と内部状態ともに完全に揃えることができます。化学反応は、分子の並進速度、内部状態で異なりますので、通常の化学反応は様々な反応の重ね合わせです。超音速分子線を用いるとそれを個別に調べることができます。

また、特定の状態の分子だけを照射することで通常の化学反応では起こらない反応を起こすこともできます。これにより積極的に特定の化学反応を起こし、表面状態を制御することができます。ここで得られる表面化学反応のダイナミクスに関する情報は他の方法では得ることができず、表面反応を制御する上で重要な知見を与えます。

最近、メタンの超音速分子線を応用して、基板表面の局所的な原子配置に関係なく完全な単原子層グラファイト膜を形成できることを見いだしました。このようなことは通常の分子線では不可能ですが、これは、ナノ電子放出源の表面状態制御法として発展することが期待されます。

4. 原子スケールで表面を見る

表面で起こる現象の素過程に注目すると、そのすべてが、本質的には原子スケールでの現象であることに気がきます。表面を無擾乱で計測することも重要ですが、原子スケールで計測することも重要です。この場合、走査トンネル顕微鏡が強力な道具になります。先端の尖った探針を原子スケールまで近づけると探針と試料の間に微小な電流(トンネル電流)が流れますが、この電流をもとに表面状態を計測する方法です。電子の波の性質を利用する電子顕微鏡などと異なり、低エネルギー電子でも原子ス

ケールの計測が可能です。これを応用して、我々は、主に、「仕事関数」という量を計測しています。これは、固体内にある電子が外に出るための障壁の高さを意味し、電子放出にとって重要であるのは当然ですが、化学反応にとっても重要な量です。

仕事関数は重要ですから、表面科学の黎明期(40年前)から研究がなされてきました。従って、しばしば過去のものという印象を持たれます。ところが、原子スケールで改めて見直してみると、さらに、超音速分子線の結果と組み合わせると、従来の常識では解釈できない現象が次々に観測されてきました。原子スケールで仕事関数を見直すことで、表面制御の手法がもう一段進歩するものと期待しています。

5. マクロとマイクロ

我々の研究室では、分子線(マクロ)と走査トンネル顕微鏡(マイクロ)の二つの計測法を用いて表面科学の研究を行なっていますが、これらの手法で得られるデータの質が全く異なります。分子線利用計測の場合には、照射分子の状態が制御されていたとしても、表面は一様でないため基本的に様々な現象の重ね合わせが計測されます。この場合、解析は複雑ですが、得られるデータ自体に嘘はありません。得られるデータをすべて説明できるようなモデルの構築が

重要となります。これに対し、走査トンネル顕微鏡利用の計測では、原子スケールで現象を見るため、実験結果の解釈は容易そうに思われがちですが、実際にはそうではありません。表面のごく限られた領域を見るため、そこが表面全体を代表するものとは限りません。また、原子スケールで現象を見る場合、現実にはないアーティファクトがしばしば現れます。同じ測定を条件、位置を変えて繰り返し、マクロの計測結果と比較し情報が正しいものであるかどうかを絶えずチェックすることが求められます。実験データの裏にある表面の真の姿を求め、学生たちと日々悪戦苦闘しています。

(ささき まさひろ／表面科学)