

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4166088号  
(P4166088)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 3 0 B</b>	<b>29/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 3 0 B 29/02
<b>C 3 0 B</b>	<b>29/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 3 0 B 29/18
<b>C 3 0 B</b>	<b>29/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 3 0 B 29/20
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 14/06 N
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 15/04 B

請求項の数 16 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-574411 (P2002-574411)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/002490  
 (87) 国際公開番号 W02002/075026  
 (87) 国際公開日 平成14年9月26日(2002.9.26)  
 審査請求日 平成16年10月26日(2004.10.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-76788 (P2001-76788)  
 (32) 優先日 平成13年3月16日(2001.3.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004008  
 日本板硝子株式会社  
 東京都港区三田三丁目5番27号  
 (73) 特許権者 501106997  
 村田 好正  
 埼玉県所沢市上新井1265-2-D204  
 (74) 代理人 100085257  
 弁理士 小山 有  
 (72) 発明者 村田 好正  
 埼玉県所沢市上新井1265-2-D-204  
 審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属超薄膜、金属超薄膜積層体および金属超薄膜または金属超薄膜積層体の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

P tまたはP dの単原子がクラスター状に分離されずに単原子の厚さで2次元状に連続している金属単原子膜であって、この金属単原子膜は金属基材表面にバルクの状態よりもバンドギャップの幅が狭くなっている - A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> の単結晶薄膜を介して形成されていることを特徴とする金属単原子膜。

【請求項2】

請求項1に記載の金属単原子膜において、前記 - A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> の単結晶薄膜が形成される金属基材は、その格子定数が当該 - A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> の格子定数と近似した単結晶金属からなることを特徴とする金属単原子膜。

【請求項3】

請求項1または請求項2の何れかに記載の金属単原子膜において、前記 - A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> または S i O <sub>2</sub> の単結晶薄膜は常態でのバンドギャップが5 e V以上であることを特徴とする金属単原子膜。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3の何れかに記載の金属単原子膜において、前記金属基材はR u (ルテニウム)、N i (ニッケル)、M o (モリブデン)、T a (タンタル)、A g (銀)、C o (コバルト)、グラファイトの何れかであることを特徴とする金属単原子膜。

【請求項5】

請求項4に記載の金属単原子膜において、前記金属基材は他の金属、シリコン、セラミ

ックス或いはガラスの表面にエピタキシャル成長にて形成されたことを特徴とする金属単原子膜。

【請求項 6】

Pt または Pd の単原子がクラスター状に分離されずに単原子の厚さで 2 次元状に連続してなる金属単原子膜が厚み方向に積層している金属単原子膜積層体であって、この金属単原子膜積層体は金属基材表面にバルクの状態よりもバンドギャップの幅が狭くなっている  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜を介して形成されていることを特徴とする金属単原子膜積層体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の金属単原子膜積層体において、前記  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜が形成される金属基材は、その格子定数が当該  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の格子定数と近似した単結晶金属からなることを特徴とする金属単原子膜積層体。

10

【請求項 8】

請求項 6 または請求項 7 に記載の金属単原子膜積層体において、前記  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜はバルクの状態でのバンドギャップが 5 eV 以上であることを特徴とする金属単原子膜積層体。

【請求項 9】

請求項 6 乃至請求項 8 の何れかに記載の金属単原子膜積層体において、前記金属基材は Ru (ルテニウム)、Ni (ニッケル)、Mo (モリブデン)、Ta (タンタル)、Ag (銀)、Co (コバルト)、グラファイトの何れかであることを特徴とする金属単原子膜積層体。

20

【請求項 10】

請求項 9 に記載の金属単原子膜積層体において、前記金属基材は他の金属、シリコン、セラミックス或いはガラスの表面にエピタキシャル成長にて形成されたことを特徴とする金属単原子膜積層体。

【請求項 11】

金属基材上に  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜を、当該金属基材及び金属単原子膜を構成する金属の価電子、ホールが多体効果の影響で、金属基材表面にバルクの状態よりもバンドギャップの幅が狭くなる膜厚で形成し、この  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜上に堆積法にて Pt または Pd の金属薄膜を単原子の厚さで層状成長させることを特徴とする金属単原子膜の作製方法。

30

【請求項 12】

請求項 11 に記載の金属単原子膜の作製方法において、前記  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜は以下の条件で作製することを特徴とする金属単原子膜の作製方法。

(1) 金属基材の  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜を形成する面が所定の結晶面となるようにオリエンテーションを行う。

(2)  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜を形成する面を清浄にする。

(3)  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  を構成する金属を蒸着し、酸素雰囲気中で加熱することで酸化せしめる。

(4) 熱処理して  $-Al_2O_3$  膜または  $SiO_2$  膜を単結晶膜に相転移させる。

【請求項 13】

請求項 11 または請求項 12 に記載の金属単原子膜の作製方法において、前記金属薄膜は蒸着、CVD または PVD にて作製することを特徴とする金属単原子膜の作製方法。

40

【請求項 14】

金属基材上に  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜を、当該金属基材及び金属単原子膜を構成する金属の価電子、ホールが多体効果の影響で、金属基材表面にバルクの状態よりもバンドギャップの幅が狭くなる膜厚で形成し、この  $-Al_2O_3$  または  $SiO_2$  の単結晶薄膜上に堆積法にて金属薄膜を単原子の厚さで層状成長させることを特徴とする金属単原子膜積層体の作製方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の金属単原子膜積層体の作製方法において、前記  $-Al_2O_3$  また

50

は  $\text{SiO}_2$  の単結晶薄膜は以下の条件で作製することを特徴とする金属単原子膜積層体の作製方法。

(1) 金属基材の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  の単結晶薄膜を形成する面が所定の結晶面となるようにオリエンテーションを行う。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  の単結晶薄膜を形成する面を清浄にする。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  を構成する金属を蒸着し、酸素雰囲気加熱することで酸化せしめる。

(4) 熱処理して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{SiO}_2$  膜を単結晶膜に相転移させる。

#### 【請求項16】

請求項14または請求項15に記載の金属単原子膜積層体の作製方法において、前記金属薄膜は蒸着、CVDまたはPVDにて作製することを特徴とする金属単原子膜積層体の作製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 技術分野

本発明は、金属超薄膜、金属超薄膜の積層体および金属超薄膜または金属超薄膜積層体の作製方法に関する。

#### 背景技術

単結晶酸化物の表面に遷移金属を堆積せしめる際に、島状に成長することはよく知られた現象である。(Volmer-Weber mode)

特開昭62-87820号公報には、赤外吸収分析試料として、単結晶シリコン基板の一つの低指数表面上に赤外線を一部透過する厚さの第1の薄膜としてPt(白金)を堆積し、この第1の薄膜(Pt)の上に試料となる第2の薄膜を堆積したものが開示されている。

この赤外吸収分析試料は第1の薄膜(Pt)の厚さを赤外線が一部透過する厚さとすることで、透過法と反射法の両方の測定方法に同一の試料を使用できるようにして、分子配向などの情報の信頼性を高めたものである。

そして、前記第1の薄膜(Pt)の具体的な厚さとしては、明細書中では50~200が挙げられ、実施例では100のPt薄膜を形成している。

前記したように、単結晶酸化物の表面にPtなどの遷移金属を堆積せしめる場合には、先ず単結晶酸化物の表面にPtが島状に堆積し(以降、この堆積物をクラスターと称する)、このクラスターが徐々に密になって連続膜(薄膜)となる。

PtのクラスターはPt原子が凝集したもので、直径が30nm(300)程度、厚さが6~8nm(60~80)程度であるので、これ以上薄い膜を形成することはできない。上記公報における記載もこれを裏付けるものである。

#### 発明の開示

本発明は、自然界にもまた人工的にも未だ得られていない金属超薄膜を得ることを目的として成したものである。

Pt、Pd、Ni、Ti、Au、Ag、Cu、Al、Znなどの金属の超薄膜が絶縁体上に形成できれば、単に触媒などとして利用している金属の使用量を低減できるというだけでなく、電子遷移(電子がある状態から他の状態に移動する現象)を通じて触媒の活性メカニズムや光化学反応のメカニズムなども明らかにすることもできる。

本発明に係る金属超薄膜は単原子や単分子が2次元状に連続した構造で、その厚さは3nm以下、具体的には0.2nm程度である。

本発明者は、誘電体(絶縁体)薄膜の膜厚を極めて薄くすると、当該誘電体薄膜を挟んで存在する金属間のトンネル効果が起きやすくなり、また両金属の価電子、ホールが多体効果で影響を受けることを知見した。

具体的には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) のバンドギャップが狭くなることを電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)にて検証した。即ち、厚さ3nmのときのバンドギャップは約9eVであったが、1nmでは約3eVであった。

因みに、基板(Ru)上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) を形成することに関してはSu

10

20

30

40

50

urface Science 244 (1991) に Frederickらが発表しているが、この論文においては、金属間のトンネル効果や多体効果の影響に関して何ら触れられておらず、また  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) のバンドギャップが狭くなる点についての知見はなされていない。

上記の誘電体薄膜の膜厚を極めて薄くするとバンドギャップが狭くなる現象は予想し得ないことであった。その理由を本発明者は考察するに、鏡像電荷によるバンドギャップの狭まり等の多体効果 (many-body effect) や基板 (Ru) から酸化物薄膜 ( $\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) へ波動関数が尾を引く効果 (tailing effect) によるものと考えた。

そして、上記の説が正しければ、電子の非局在化によるエネルギーの安定化 (非局在性) が金属原子の凝集力に打ち勝ってクラスターは形成されず、極めて薄い金属薄膜を作製できるとの結論に至った。

実際に Ru (ルテニウム) 基板上に約 1 nm の  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) を形成し、この  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) の上に Pt を蒸着せしめたところ、Pt の超薄膜 (単原子膜) が得られた。

また、同様に Ni (ニッケル) 基板上に約 3 nm の  $\text{SiO}_2$  ( - クォーツと思われる ) を形成し、この  $\text{SiO}_2$  の上に Pt を蒸着せしめたところ、Pt の超薄膜 (5 原子積層膜) が得られた。

本発明において、金属伝導を示す導電性基材としては Ru の他に Ni、Mo、Ta、Ag、Co などの金属やグラファイトなどが考えられ、この金属伝導を示す導電性基材としてはシリコン、セラミックス或いはガラスなどの基板上に形成したものも含まれる。

また、誘電体 (絶縁体) としては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の他に  $\text{SiO}_2$ 、MgO、AlN などが考えられ、単結晶もしくは、単結晶と同様なテンソル特性を示す配向がそろった配向多結晶がよい。尚、実施例において導電性基材として Ru、誘電体として  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  を選定したのは、互いの格子定数が近いことによる。

また、誘電体上に形成される金属超薄膜を構成する金属としては、Pt (白金)、Pd (パラジウム)、Ni (ニッケル)、Ti (チタン)、Au (金)、Ag (銀)、Cu (銅)、Al (アルミニウム)、Zn (亜鉛)、Co (コバルト)、Mn (マンガン)、Mo (モリブデン)、W (タングステン)、Re (レニウム)、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、などの金属、あるいは、Pt-Ru 系、Pt-Pd 系、Pt-Rh 系、Pt-Ni 系、Pt-Cr 系、Pt-Co 系、Pt-Mo 系、Pt-Fe 系、Ni-Mo 系、Ni-Co 系、Ni-Mo-Co 系、Mo-Co 系、Fe-Cr 系、Cu-Zn 系、Cu-Cr 系、Cu-Ni 系、Zn-Cr 系、Zn-Al 系、Cd-Cu 系、Cd-Zn 系などの各種合金が考えられる。

また、トンネル効果や多体効果が生じる程度、或いはバンドギャップが狭くなる程度まで誘電体 (絶縁体) 薄膜の厚さを薄くする方法としては、例えば  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) について述べれば、清浄化した Ru の (0001) 面に Al を蒸着し、これを酸化して  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  とし、この  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  を相転移して  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  とする。

また、金属超薄膜の製法としては、蒸着、CVD 法、PVD 法などが挙げられる。

更に、本発明によれば、金属超薄膜を積層することも可能である。このようにして形成された積層体は、クラスターが集合して形成された従来の薄膜と膜厚は同等であっても、電氣的、金属学的な特性は全く異なるものになることが予想される。

また、本発明の技術を用いて金属層を島状に形成することも可能である。この場合は、金属の使用量に対する表面積が大きくなり、特に触媒などとしての使用に適している。

発明を実施するための最良の形態

第 1 図に示すように、Ru 基板の (0001) 結晶面上に  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  (コランダム) が 1 nm の厚さで形成され、この  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  薄膜の上に厚さ約 0.2 nm (2 ) で Pt の超薄膜 (単原子膜) が形成されている。

また、第 2 図 ~ 第 3 図は別実施例を示し、第 2 図に示す実施例は、ガラス基板の上に導電性基材として Ni の単結晶層を形成し、この Ni の (111) 結晶面上に  $\text{SiO}_2$  ( -

10

20

30

40

50

クォーツ)が1 nmの厚さで形成され、このSiO<sub>2</sub>薄膜の上に厚さ約0.2 nm(2)でPdの超薄膜(単原子膜)が形成されている。また第3図に示す別実施例にあっては、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)上にPtの超薄膜(単原子膜)を積層(layer-by-layer)している。

次に、具体的な製作条件の一例を説明する。先ず、Ru基板の(0001)結晶面上に厚さ3.5 nm以下の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)を形成する条件は以下のとおりである。

単結晶 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜は、Ru(0001)面にアモルファス酸化物として形成されたものを相転換することで得た。Ru(0001)面は金属基材の好適な1つの候補として挙げられる。これは、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とRu(0001)との格子定数の差が小さく、Ruの融点がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相から相への相転換温度よりも十分に高いことによる。酸化物として生成された $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への相転移温度は約1000である。

Ru試料はX線回折にて方位を決めた単結晶ロッド(直径6 mm)からダイヤモンドコートされたワイヤにて切り出し、粒径0.05 μmの水性アルミナ粉によって研磨してRuの単結晶ディスクを得た。そして、このディスクの側面の上下に幅0.3 mmの溝を平行に形成した。この溝に直径0.3 mmの短いW(タングステン)ワイヤを挿入することでタンタル塊からなるサンプルホルダーに直接Ru試料をセットした。加熱はWワイヤに通電することで行い、Ru試料の温度は試料の側部にPt-Pt(Rh)熱電対を融着して測定するとともに光学パイロメータでも測定した。

Ru(0001)表面の洗浄は、オージェ電子分光分析によるカーボンの検出が完全になくなるまで、酸素雰囲気(約3 × 10<sup>-5</sup> Pa)における950 °Cの加熱と真空雰囲気での1100 °Cの加熱を繰り返した。低速電子回折(LEED)パターンはクリアな六回対称を示した。

清浄な表面が得られた後、AlをRu表面に400 °Cで蒸着し、次いで2 × 10<sup>-4</sup>の酸素雰囲気中でゆっくり1050 °Cまで昇温することで完全に酸化した。

Alの蒸着厚さは1 nmより厚いと完全な酸化は困難であるので、1 nmより薄いところで止める。

オージェ電子分光分析によって金属Alが検出されないとき、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への相転移がなされる。2 × 10<sup>-4</sup>の酸素雰囲気中で20分間、1050 °Cのアニーリングの後、第4図に示す鮮明な1 × 1のLEEDパターンが観察された。この1 × 1のLEEDパターンからRu(0001)表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると判断できる。

1 nm厚でAlを蒸着すると $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さは約0.9 nmになることが、オージェ電子のシグナルから推定される。仮にアニーリング温度が相転移温度よりも若干低い(例えばアニーリング温度が960 °C)と、第5図に示すような非常に複雑なLEEDパターンが観察される。

また、1回の単結晶酸化物膜の形成による酸化物膜の最大膜厚は約0.9 nmである。試料の酸化物の厚さはAlの蒸着、酸化、アニーリングによる相転移を繰り返すことで約3 nmのものを得た。

一方、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム)の上にPt超薄膜を形成する条件は以下のとおりである。

Pt源としては0.5 mmのW(タングステン)ワイヤーの外側に、Ptが0.3 mm厚で形成されたものを用いた。Pt超薄膜はWワイヤーを加熱することで得た。Ptの厚さはPt蒸気の圧力およびデポジション時間にて決められる。温度は光学式パイロメータで測定した。

Pt(白金)の超薄膜の構造は、Omicron UHV-STM装置を用いたイメージと、走査トンネル分光法(STS)によって観察したI-V(電流-電圧)曲線にて検証した。

一般的な超薄膜の構造の決定にはオージェ(Auger)電子分光法が用いられるが、オ

10

20

30

40

50

ージェ電子のPt信号が、 $Al^{3+}$ の55 eVにおける信号と重なるため、オージェ電子分光法は適用しなかった。第6図(a)及び(b)はそれぞれ-70 mVと+70 mVのバイアス電圧を印加することで得られた走査トンネル顕微鏡のイメージであり、Pt超薄膜は不規則な原子配列の1原子層の構造を示している。

これは低速電子回折(LEED)による回折パターンとも一致した。 $-Al_2O_3/Ru(0001)$ 表面に形成されたPt超薄膜の規則的な構造は低速電子回折(LEED)によっては認められなかった。

原子像に対応する凹凸(corrugation)は0.1 nm以下である。また、第6図(a)および(b)に見られる丸い形状はPt原子と判断できる。走査トンネル顕微鏡(STM)による原子形状に対応した明るい部分と暗い部分のイメージが明確に示されている。明るい部分も暗い部分も原子である。

そして印加するバイアス電圧の極性を逆にすることで第6図(a)及び(b)に示すように明るい部分と暗い部分とが反転する。-70 meVで明るい部分として示されている原子は+70 meVでは暗い部分として示され、-70 meVで暗い部分として示されている原子は+70 meVでは明るい部分として示される。即ち、電圧を逆にすることで明暗が逆転する。このことは、電荷密度波がPt超薄膜に存在することを示唆している。

第7図は本発明にかかる金属超薄膜の走査トンネル顕微鏡写真、第8図は本発明にかかる金属超薄膜のI-V曲線である。第7図に示すように本発明にかかる金属超薄膜はクラスターを生じていない。また第8図に示すように、走査トンネル分光法(STS)によって観察されたI-V(電流-電圧)曲線は金属的な特性を示している。この第8図では、 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ の範囲内において異なるポイントで測定した100本の曲線の平均をとった。100本の曲線のばらつきは極めて小さかった。

観察はバイアス電圧を-0.4 V~0.4 Vの範囲として行った。同一ポイント(同一電圧)では、走査トンネル分光法(STS)の繰り返し測定の後でもI-V(電流-電圧)曲線は変化しなかった。

しかしながら、バイアス電圧を-5 Vから5 Vへ走査したところ、劇的な変化がI-V曲線に起きた。即ち、バイアス電圧を-5 Vから5 Vへ5回走査した後の状態を第9図の走査トンネル顕微鏡(STM)、及び第10図のPtクラスター周辺でのI-V曲線で示す。第9図に示すように、強い電場を印加することでPtクラスターが現れてくる。Ptクラスターの大きさは直径約30 nm、厚さ6~8 nmであった。即ち、強い電場により多数のPt原子が移動・凝集することでPtクラスターとなる。その結果、第10図に見られるように、Ptクラスターの周囲に絶縁領域が現れる。

$-Al_2O_3/Ru(0001)$ 表面に形成されたPt超薄膜の金属学的特性を検証するために吸着されたCOの反射法による赤外線吸収スペクトル(RAIRS)を測定した。その結果を第11図に示す。

この赤外線吸収スペクトルはフーリエ変換赤外線吸収スペクトロメータを適用した。本件においては、 $-Al_2O_3/Ru(0001)$ 表面に形成されたPt超薄膜にCOの振動スペクトルは効果的であり、80 Kにおいて吸着、測定された。

次に、第11図~第14図に基づいてCOの吸着サイトとしてのブリッジとオントップの説明を行う。ここで、第11図は $-Al_2O_3$ 基板上的Pt超薄膜(単原子膜)に対するCOの赤外線吸収スペクトル、第12図は $SiO_2$ 基板上的Ptの超薄膜積層体(5原子積層膜)に対するCOの赤外線吸収スペクトル、第13図(a)はPt(111)に対するCOの赤外線吸収スペクトル、(b)はPt(111)-Ge表面合金に対するCOの赤外線吸収スペクトル、第14図はCOのブリッジサイトとオントップサイトの説明に供する図である。反射赤外線吸収スペクトル(RAIRS)によって観察されたPt表面のCO吸着サイトは、Pt(111)表面とPt(111)-Ge表面合金のCO吸着サイトと著しく異なる。通常の場合、即ちPt(111)では多くのCO吸着サイトはオントップサイトであり、Pt(111)-Ge表面合金でのCO吸着は、オントップサイトのみである。それに対して、Pt超薄膜ではブリッジサイトに吸着したCOが支配的な種である。

10

20

30

40

50

本実施例におけるCO吸着サイトの現象はその電子の特性に起因すると考えられる。走査トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子回折 (LEED) との観察によれば、Pt-Ptの距離がランダムなので、もし吸着サイトを幾何学的な原因と考えると、ブリッジサイトの構造は好ましくないと思われる。d-軌道の対称性およびPtとRuのd-軌道の相互作用によるこれら2つの原因から、Pt単原子膜ではオントップサイトよりブリッジサイトの方が安定と考えられる。

面心立方のPt原子に対して $O_h$ 空間群の5つのd-軌道が、 $e_g(d_{x^2-y^2},$  と

$d_{3z^2-r^2})$ 軌道と $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}$ と $d_{zx})$ 軌道に分けられる。ただし、x、y、

zは立方格子の格子ベクトルに平行な座標である。

10

一方、Pt原子の単原子層における $D_{3d}$ 空間群では、 $O_h$ 空間群での $t_{2g}$ 軌道は、 $e_g(d_{yz}$ と $d_{zx})$ と $a_{1g}(d_{xy})$ 軌道に分裂され、 $e_g(d_{x^2-y^2}$ と $d_{3z^2-r^2})$ 軌

道は、変化しない。

$D_{3d}$ 空間群の5つのd-軌道が、2つの $e_g$ 軌道と $a_{1g}$ 軌道に分裂し、この2つの $e_g$ 軌道が、同じ対称性を有するので、混合される。Pt(111)表面に吸着した結合の原子配置を検討すると、[112]、[110]、[111]の三つの方向に、それぞれ新しい軸、 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$ をとる必要がある。

CO吸着におけるブリッジサイトの $\sigma$ -結合が、 $y'-z'$ (或いは $z'-x'$ )

面内で $d_{yz}$ 軌道によって形成される。これは、 $(2d_{x^2-y^2} - d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{6}$

20

で表現される。このようにして、 $e_g$ 軌道からブリッジサイトの $\sigma$ -結合への寄与が支配的になり、一方、オントップサイトの $\sigma$ -結合が、 $t_{2g}$ 軌道によって影響される。しかしながら、 $D_{3d}$ 空間群の場合には、ブリッジサイトにおけるCO

吸着は、 $e_g$ 軌道(例えば、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{yz}$ 、および $d_{zx}$ )から影響される。した

がって、ブリッジサイトは、COの優先的吸着サイトと考えられる。

第11図にも示したように、Pt単原子膜へのCOの優先的吸着サイトはブリッジサイトである。この場合、基板のRuのdバンドとの相互作用でPtのdホール密度が増え、 $e_g$ 軌道にホールができてブリッジサイトが優先的な吸着サイトになるとも考えられる。したがって、dホール密度が増えることはPt以外の金属がPtに代わる触媒機能を発揮する可能性を示している。

30

ここで、Pt触媒はPd等と同様に、COと $H_2$ との反応における酸化能が極めて高く、自動車用の排気ガス清浄化触媒(3元触媒)として広く用いられている。また燃料電池の触媒としても使われているが、このPt触媒の表面へのCO吸着量が多くなると触媒活性が低下し、寿命が短くなる。

また、第12図にも示したように、Ptの5原子積層膜ではオントップサイトも顕著に現れてくる。しかしながら、オントップサイトの吸収の波数はバルクのPtに吸着したCOや第11図の場合に比べて約 $40\text{ cm}^{-1}$ も大きくなっている。これはPtのdホールが増え、PtからCOの $\pi^*$ 軌道への電子移動が減少し、COとPtの結合が弱くなり、COがとれやすくなることを示している。その結果、Pt5単原子層膜はバルクのPtに比べてCOによる被毒がされにくく、燃料電池の触媒の寿命が長くなると考えられる。

40

産業上の利用可能性

本発明によれば、クラスターを生じることなく、金属の超薄膜或いはこれを積層した膜を得ることができる。したがって、燃料電池用触媒や排気ガス清浄化用触媒等として用いられているPt、Pd等の厚みを従来の $1/10$ 以下にすることができ、しかも触媒としての寿命も長くなるので大幅なコストダウンが図れる。

また、連続した金属超薄膜を得ることができるので、集積回路を構成するゲート電極等の厚みを数nmまで薄くすることができ、集積度を更に高めることが可能になる。また、ハードディスクドライブの磁気ヘッド等への応用も考えられる。

50

更に、本発明は表面化学における極めて興味深い知見に基づくものであり、その用途は触媒或いは半導体デバイスなどに限らず、あらゆる用途への応用が考えられる。

【図面の簡単な説明】

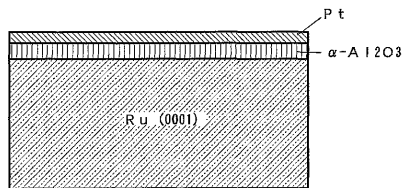
- 第1図は、本発明に係る金属超薄膜を導電性基材上に形成した状態の断面図である。
- 第2図は、別実施例を示す第1図と同様の図である。
- 第3図は、別実施例を示す第1図と同様の図である。
- 第4図は、Ru(0001)上の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の低速電子回折(LEED)パターン(アニーリング温度1050)を示す写真である。
- 第5図は、Ru(0001)上の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の低速電子回折(LEED)パターン(アニーリング温度960)を示す写真である。
- 第6図は、(a)(b)とも走査トンネル顕微鏡(STM)によるイメージを示す写真で、(a)はバイアス電圧を-70meV、(b)はバイアス電圧を+70meVとしたときのイメージを示す写真である。
- 第7図は、本発明にかかる金属超薄膜の走査トンネル顕微鏡(STM)写真である。
- 第8図は、本発明にかかる金属超薄膜のI-V曲線である。
- 第9図は、金属原子が凝集してクラスターを形成した状態をしめす走査トンネル顕微鏡(STM)写真である。
- 第10図は、クラスターを形成した状態の周辺部のI-V曲線である。
- 第11図は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上のPt超薄膜(単原子膜)に対するCOの赤外線吸収スペクトルである。
- 第12図は、 $\text{SiO}_2$ 上のPtの超薄膜積層体(5原子積層膜)に対するCOの赤外線吸収スペクトルである。
- 第13図は、(a)はPt(111)に対するCOの赤外線吸収スペクトル、(b)はPt(111)-Geに対するCOの赤外線吸収スペクトルである。
- 第14図は、COのブリッジサイトとオントップサイトの説明に供する図である。

10

20

【図1】

第1図



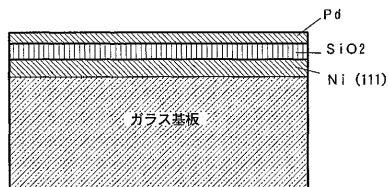
【図4】

第4図



【図2】

第2図



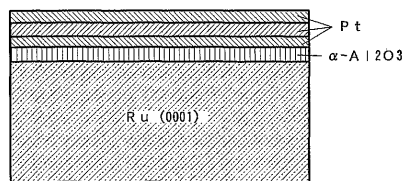
【図5】

第5図



【図3】

第3図



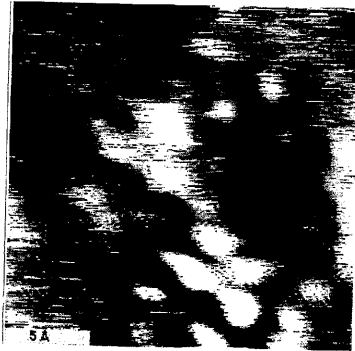


【図 6】  
第 6 図

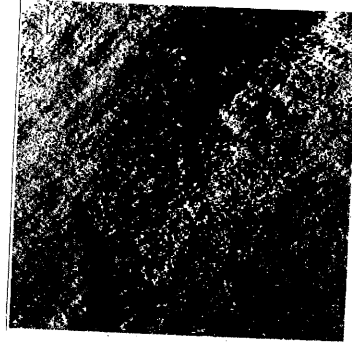
(a)



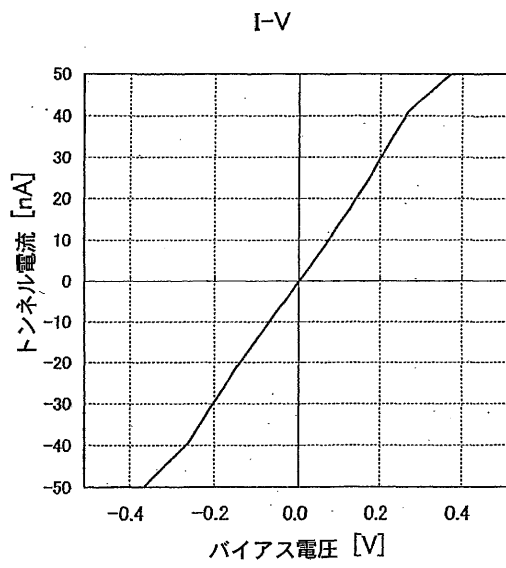
(b)



【図 7】  
第 7 図



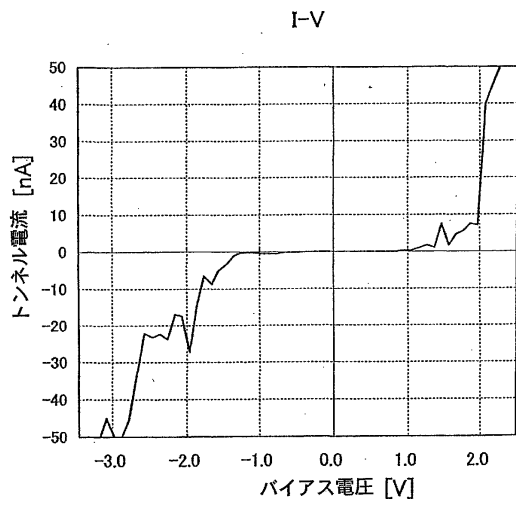
【図 8】  
第 8 図



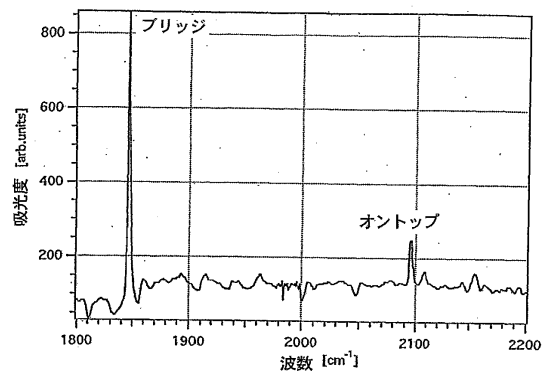
【図 9】  
第 9 図



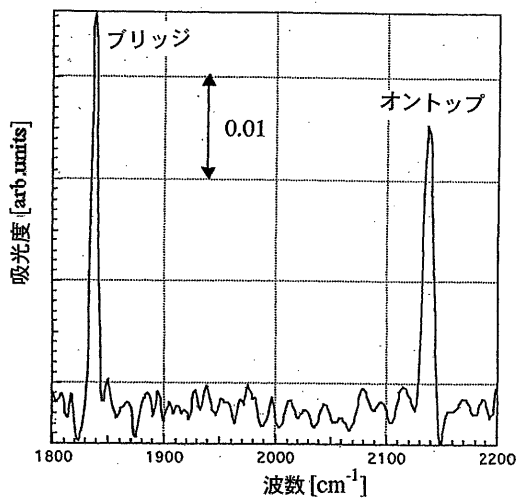
【図10】  
第10図



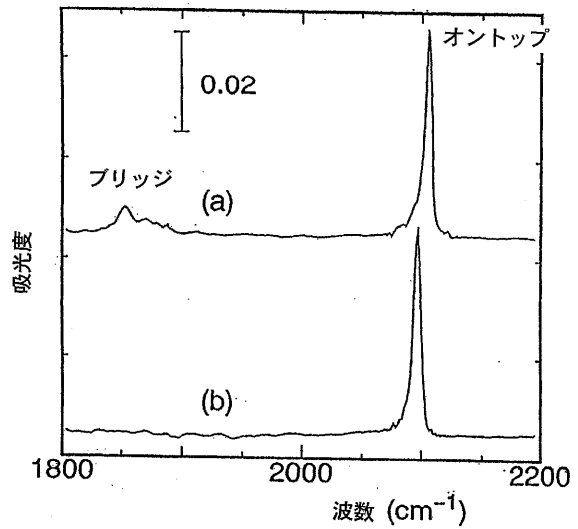
【図11】  
第11図



【図12】  
第12図



【図13】  
第13図



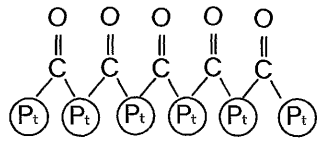
RAIRS spectra for CO adsorbed on Pt(5ML)/SiO<sub>2</sub>(40Å)/Ni(111)

(a) は Pt (111) 表面への吸着

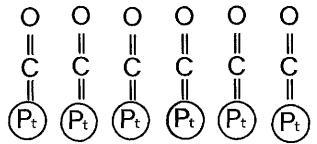
(b) は Pt (111) -Ge表面への吸着

【図14】  
第14図

ブリッジ



オントップ



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-211998(JP, A)

T.T. MAGKOEV et al. , Ni adatoms on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film probed by NO adsorption: a RAIRS study ,  
Physica Status Solidi B , 2001年 1月 8日 , Vol.223, No.2 , pp.3-5

Martin FRANK et al. , Vibrational spectroscopy of CO adsorbed on supported ultra-small  
transition metal particles and single metal atoms , Surface Science , 2000年 5月2  
0日 , Vols.454-456 , pp.968-973

B.G. FREDERICK et al. , Electronic and vibrational properties of hydroxylated and dehyd  
roxylated thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films , Surface Science , March 1991, Vol.244, Nos.1-2 , pp.67-80

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C30B1/00-35/00

C23C14/00-14/58

B32B15/04

CAplus(STN)

JSTPlus(JDream2)

WPI