

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510127

研究課題名(和文) 高品質中性フリーラジカルビームの生成法の改良と準安定凝縮相の作り分けへの応用

研究課題名(英文) IMPROVEMENT OF METHODS TO PRODUCE REFINED BEAMS OF NEUTRAL FREE RADICALS FOR SELECTIVE GROWTH OF METASTABLE CONDENSED PHASES

研究代表者

林 啓治 (HAYASHI, Keiji)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：30281455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：量子デバイスやナノ電子機械の材料として有用な準安定凝縮相のみを選択的に薄膜成長させるのに利用する、“中性フリーラジカルの高品質な連続ビーム(RBNR)”、すなわち、“単一の中性フリーラジカル種のみの高純度な定常フラックスビーム”を効率よく生成する技術として、研究代表者が提案した“エナジェティック色素分子のビームからの、レーザー光解離による生成法”および“負イオンビームからの、光電子放出による生成法”について、開発を進め、RBNRの生成効率をさらに向上させるとともに、得られるRBNRの一層の高品質化および安定化を達成した。また、RBNRの新規応用分野の開拓においても、糸口を掴むことができた。

研究成果の概要(英文)：In order to further evolve quantum-devices using metastable condensed phases, it has become indispensable to ingeniously utilize selective surface reactions of neutral free radicals for the device processing. The problem encountered in the precise experimental study of a chemical reaction between a neutral free-radical species and a well-characterized material surface is how to supply a sufficient-flux purified beam of the neutral free radicals onto the surface. The continuous supply is all the more difficult, although steady-flux continuous beams are generally more useful for thin-film growth application than pulsed ones. In order to overcome this difficulty the investigator has proposed several approaches to produce steady-flux refined beams of neutral free radicals (RBNR).

In this study, we achieved much more efficient production of RBNR of better quality and stability. Furthermore, we obtained fundamental findings to apply RBNR for development of nano-electromechanical systems.

研究分野：デバイスとプロセスの化学物理

キーワード：中性フリーラジカル レーザー 準安定凝縮相

1. 研究開始当初の背景

(1) 新機能・高機能を有するナノデバイスの創製には材料の特定の準安定凝縮相においてのみ発現される量子物性（電子物性など）の利用が不可欠である。ナノデバイスプロセス開発の効率化を図るため準安定凝縮相を精密に作り分ける薄膜成長技術の確立が望まれて来た。

(2) 所望の準安定相のみを選択的に効率良く成長させるには、成長表面においてその準安定相に至る経路を優先的に経て化学反応が進行するような原料分子を選んで用い、原料分子の反応選択性を活用して表面素過程を速度論的に制御する必要がある。準安定相のこのような選択的成長法として、研究代表者は、中性フリーラジカル種（電荷を持たず電子状態が開殻の化学種）の“高品質な連続ビーム”

（Refined Continuous Beam of Neutral Free Radical (RBNR)）すなわち“高純度でかつ運動量の制御された定常フラックスのビーム”を高効率で生成し応用する高品質中性フリーラジカルビームプロセス技術を提案し開拓に取り組んできた。フリーラジカルを原料に用いることで、準安定凝縮相を含む生成系よりもエネルギーの高い始原系からの経路を選んで表面反応を進めることが可能になる。薄膜成長の原料として、質量分離や運動量制御の容易なイオンではなく敢えて電氣的に中性の原子・分子を採用するのは、イオンを有極性結晶のエピタキシャル成長に用いると、飛来する原料イオンが、周囲に作る電場によって成長表面を揺さぶり、表面に形成されつつある準安定原子配列を崩してしまうためである。また、パルスビームよりも高効率生成の困難な連続ビームに拘るのは、原料原子・分子をデューティ比の小さいパルスビームとして材料表面に照射しても吸着と脱離が繰り返されるだけで薄膜を堆積させることができないためである。

(3) 研究代表者は、様々な所望の化学種のRBNRを効率良く生成し材料清浄表面に照射する方法としてPhoto-Dissociation of Energetic Compound Beam (PDECB) 法およびPhoto-Deionization of Negative Ion Beam (PDINIB) 法を提案し、RBNR表面プロセス装置を試作して（以下では、RBNR装置試作機と略記）、精密実験および理論解析の両面から技術開発に取り組んできた。中性フリーラジカルビームの生成法は既に様々開発されているが、ビーム品質を最重要視して中性フリーラジカル種の連続ビームを生成し実用的な高いフラックスを達成した研究例は国内外に他にない。

2. 研究の目的

(1) PDECB法について、原料化合物からの光解離による生成反応素過程が項間交叉を介する中性フリーラジカル種に関して、項間交叉

確率が増大するように、ビームにした原料分子を励起する条件を最適化し、RBNR生成効率の一層の向上を図る。

(2) PDINIB法について、生成される中性フリーラジカルビームのフラックスおよび発散角の経時変動をさらに低減し、長時間安定したRBNRを生成・供給でき、かつ、RBNRを再現性よく生成できるようにする。

(3) 分子動力学法を中核としたマルチスケールモデリングに基づく自作のプロセスシミュレータについて、原子間相互作用の評価法などの改良により、結果の確度を向上させる。さらに、このシミュレータも援用し、準安定凝縮相の作り分けが役立つような、RBNRプロセス技術の新たな応用分野を開拓する。

3. 研究の方法

(1) 当該研究で改良に取り組んだRBNR生成法のうち、まず、PDECB法について説明する。PDECB法の特徴は中性フリーラジカルの生成に原料として選定する化合物にあり、これらの分子に共通する量子化学的特質から原料化合物を総称してUnimolecular Energetic Dye (UED) と名付けた。PDECB法では、真空条件下で、高純度化したUEDの分子ビームに可視～近紫外波長域のCWレーザー光を照射して波長選択的に光解離させ、所望の中性フリーラジカル種の定常フラックスビームを効率良く得る。例えば、図1のように、UEDとしてazide ((CH₃)₂AlN₃)を原料に用い、その分子ビームにAr⁺レーザー光を照射して

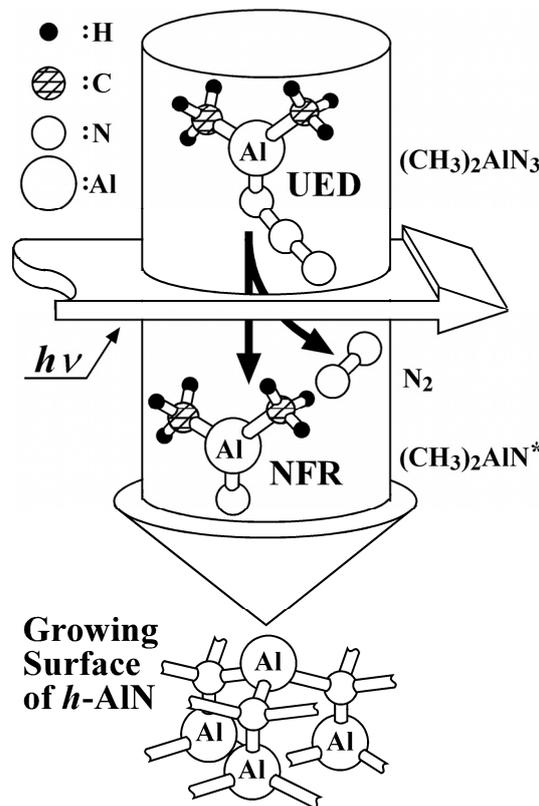


図1 PDECB法の例

nitrene ($(\text{CH}_3)_2\text{AlN}$) の中性フリーラジカル (NFR) ビームを効率良く生成する。PDECB 法のコンセプトは、従来の光プロセッシングに用いられて来た安定分子 (Si_2H_6 など) の光解離と UED 分子の光解離とを比較してみると明確になる。安定分子の光解離による中性フリーラジカル生成においては、励起光フォトンのもっとも重要な役目は化学結合を切断するために必要なエネルギーを供給することにある。このため電子励起に一般には波長 250nm 未満の紫外光が必要となり、CW 励起光源が極めて限られることから、従来の光プロセッシングでは中性フリーラジカルの連続ビームを効率良く生成することが困難であった。これとは対照的に、PDECB 法では、化学結合の切断には励起光フォトンのエネルギーではなく UED 分子に内蔵されている化学エネルギーが用いられる。PDECB 法において、励起用レーザーは、原料に用いた UED 分子の電子状態を基底状態の断熱ポテンシャル面から解離性電子状態の断熱ポテンシャル面へ切り替える 言わば リモートスイッチ として機能する。しかも UED 分子は発色団を有し解離性光吸収端波長が可視～近紫外域まで伸びているので、光解離に利用できる高出力の CW 光源の選択肢が広い。これらのことから、PDECB 法では、フリーラジカルを連続生成する既存の光プロセッシング諸法に比べ、原料分子の光解離によるラジカル生成効率を飛躍的に高くできる。PDECB 法の原料として用いる UED 化合物は、従来から化合物半導体の薄膜成長に用いられてきた一般的な有機金属原料 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ など) と同程度の蒸気圧および熱的安定性を有し、化学ビームエピタキシー法と同様の方法で気化および流量制御し分子ビームとする。

(2) 当該研究で改良に取り組んだ RBNR 生成法のうち、次に、PDINIB 法について、RBNR

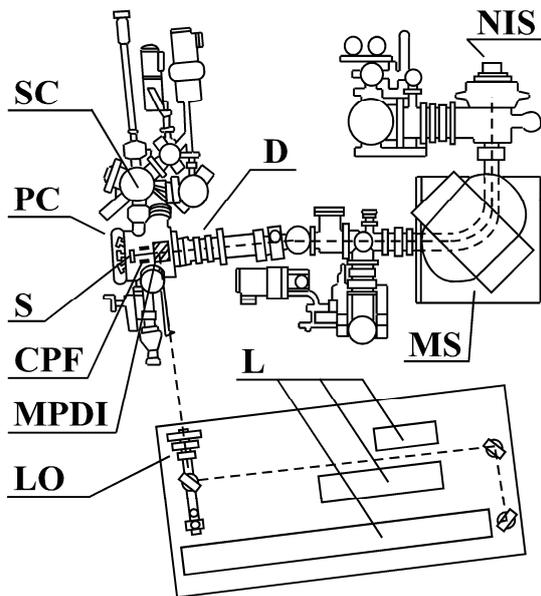


図2 PDINIB 法

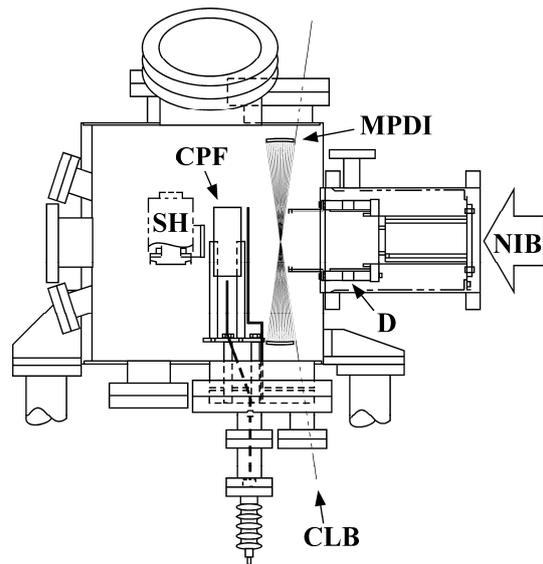


図3 プロセスチャンバー内部

装置 試作機における PDINIB 法にかかわる部分の基本構成(図2)を例に、説明する。PDINIB 法では、真空装置において、まず、Cs による荷電交換を利用したスパッタ型負イオン源を利用して負イオンの大電流密度の連続ビームを引き出し、質量分離器で所望の化学種の高純度なビームにした後、減速器において静電界で所望の運動エネルギーまで減速し、得られた高品質な負イオンビームをプロセスチャンバー(図3)に入射させる。減速器(D)を通過した直後の負イオンビーム(NIB)に、プロセスチャンバー内に設けた Multiple-Pass Photo-Deionizer (MPDI) において 可視～近紫外 CW レーザー光 (CLB) を照射し、負イオンからの光電子放出によって 負イオンビームを中性フリーラジカルビームへ変換する。MPDI を通過した粒子ビームから 残留する荷電粒子を、MPDI の下流に設けた荷電粒子除去フィルター (CPF) において静電界により除去し、得られた定常フラックスの RBNR をホルダー (SH) に装着した試料の清浄表面に照射する。減速器を構成する減速電極に静電レンズ効果を持たせて負イオンビームを集束させ、そのビームウエストの位置が減速器より下流のプロセスチャンバー内の所定の位置になるように調整する。一方、MPDI の多重反射ミラーを調整し、レーザー光を負イオンビームのビームウエスト位置に集光する。これにより、極低エネルギー負イオンビームから RBNR への変換効率を高めるとともに、コリメートされた RBNR を生成する。PDINIB 法の特長を以下に挙げる。まず、生成される中性フリーラジカルの運動エネルギーを、PDINIB 法では、広い範囲に渡って制御できる。また、例えば、ともするとフラレン (C_{60}) などの大きなクラスターを作りやすい炭素について、PDINIB 法では、負イオン源プラズマのモード制御によって、もっと小さなクラスターや原子の RBNR をも生成することが可能である。

4. 研究成果

(1) PDECB 法による RBNR 生成効率を赤外光アシストによってさらに向上させる、実験条件の最適化の指針を得た。PDECB 法において、原料として用いる UED のうち有機金属 azide ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ や $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$) などの分子の光ラジカル解離は、項間交叉を介するが、にもかかわらず水銀増感などを用いなくとも進行する。PDECB 法による UED 分子からのフリーラジカルの収率は、『3. 研究の方法 (1)』にて説明した理由で、単一のフリーラジカル種のみを高い純度で連続生成可能な既存の光プロセッシング諸法での原料からフリーラジカルへの変換効率に比べると、原理的に高いものの、PDECB 法で、原料とする UED 分子の電子状態を基底状態の断熱ポテンシャル面から解離性の励起状態の断熱ポテンシャル面へ可視～近紫外レーザー光照射によって切り替える際に、何らかの手段を併用して、励起一重項状態から励起三重項状態への項間交叉を促進することができるならば、ラジカル生成効率をもっと高め得る、余地がまだ残されている。実験で知見として得た熱促進効果、すなわち、試料基板ホルダー加熱時の輻射熱により UED 分子が（熱分解温度よりは低い温度まで）温められた際に熱解離生成種の収率の増加に比べて顕著に光解離によるフリーラジカルの収率が増大する効果を手掛かりとして、当該研究では、まず、熱促進が起こる機構の絞り込みに取り組んだ。その結果をもとに、さらに、PDECB 法で可視～近紫外レーザー光と同時に赤外光ビームを UED 分子ビームに照射し、項間交叉確率のエネルギー分母が小さくなるように、UED 分子の分子振動を波長選択的に励起することによって、フリーラジカルの収率の更なる向上が図れることを明らかにした。azide 分子 ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN}_3$ や $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$) の光解離によっては三重項電子状態の nitrene フリーラジカル ($(\text{CH}_3)_2\text{GaN}$ や $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}$) が生成されるが、一方、これらの azide 分子の熱解離によっては、窒素分子の脱離と methyl 基の転位が協奏的に進行して、imine 種 ($\text{CH}_3\text{GaNCH}_3$) の閉殻一重項電子状態の分子が主に生成される。そして、ワイドバンドギャップ半導体のエピタキシャル成長に、nitrene フリーラジカルを用いた方が、azide 分子やその熱解離生成種を用いるよりも、電気的および光学的特性の優れた薄膜を作製することができる。このような応用の観点から、PDECB 法において UED 分子からフリーラジカルへの変換効率をどこまで高めることができるかは重要である。

(2) RBNR 装置 試作機のホルダー (SH) に装着した試料の表面への、PDINIB 法による、コリメートされた RBNR の定常供給を実現した。PDINIB 法では、イオン源から引き出される負イオンビームの電流値および発散角の経時変動が大きいと、光電子放出により生成

される中性フリーラジカルのビームのフラックスおよび発散角も時間的に安定しなくなってしまう。RBNR 装置 試作機において、リアルタイムでフィードバックをかけてスパッタ型負イオン源の綿密な制御を行い、この課題を克服した。さて、RBNR 装置 試作機における、PDINIB 法により生成される中性原子・分子（フリーラジカルにも安定原子・分子にもこの測定法は適用できる）のビームのフラックス空間プロファイルおよび発散角を評価するために開発した *in situ* 測定系の例を図 4 に示す。荷電粒子除去フィルターを off にして負イオンに関する計測を行ない、その結果をもとに中性原子・分子の生成レートを評価した。プロセスチャンバー内部のレーザー光との相互作用領域を通過した負イオンビームの電流を、ファラデーカップ (FC) を用いてモニターする。自作した高出力レーザー用オプティカルチョッパー (OC) を用いてレーザー光に強度変調をかけ、レーザー光を負イオンビームに照射している時と照射していない時とでの負イオンビーム電流の減少量を位相敏感検波により高い S/N 比で計測して、中性原子・分子の生成レートを評価する。試料基板ホルダー (SH) 位置の FC を水平方向 (図 4 の x 方向) に走査し中性原子・分子ビームのフラックスの空間プロファイルを測定した。

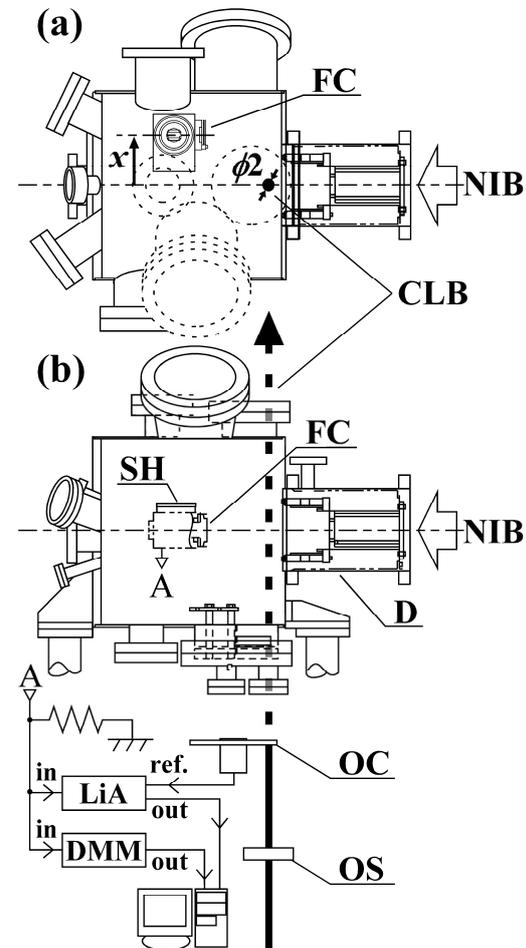


図 4 中性ビーム評価測定系

中性原子・分子ビームの発散角は以下の手順で見積もった。CW レーザー光ビーム (CLB) の軸を、図 4 での位置から x 方向に一定間隔ずつ順次ずらし、それぞれの位置で固定した際の中性原子・分子ビームのフラックス空間プロファイルを測定する。CLB の軸と負イオンビームの軸との間の距離を d とし、そのときの、中性原子・分子ビームのフラックスが最大となる FC 位置と負イオンビームの軸との間の距離 x_p として、 x_p と d との関係グラフにプロットし直線で最小二乗近似する。この直線の傾きが 1 より大きければ得られた中性原子・分子ビームは発散性、1 より小さければ集束性、1 であればコリメートされた中性原子・分子ビームが得られたと判断した。当該研究では、CLB の軸をより精密・迅速にかつ再現性良く位置決めできるように、この測定系を改良した。これにより、PDINIB 法により生成される中性原子・分子ビームのフラックスの空間プロファイルについて、時々刻々のスナップショットをより曖昧さなくモニターすることを可能にできた。

(3) PDECB 法・PDINIB 法で生成した RBNR により準安定凝縮相薄膜を作製し、NEMS (Nano-ElectroMechanical Systems、ナノ電子機械) などの摺動面や分子流路に利用してエネルギー変換や能動輸送の機能を持たせる研究に着手した。そこで直面した課題が、原子(集団)に秩序立った動きをさせる機能の発現の妨げとなるエネルギー散逸(エネルギーの損失およびそれに伴う発熱)であった。さらに、準安定凝縮相薄膜の創製に当たっては、動きや流れにかかわる用途を念頭に置く場合、使用時の摩擦熱や力学的ストレスによる膜特性の劣化や磨耗に注意を払っておくことが必須である。これらの課題の克服が研究のブレークスルーになることが分かった。このような経緯から、当該研究では、NEMS の使用時に摺動界面で起こる“ナノ動摩擦現象”、すなわち、“《i》NEMS のパーツ同士が原子スケールに比べ広い面で接して常に擦れ、既に熱を持っている摺動部においてなお持続的に摩擦熱が発生し、かつ、《ii》磨耗を伴わない弾性接触条件下の、動摩擦現象”について、ナノ動摩擦現象に普遍的な法則性の洗い出し、および、これらの法則性の原子論的な発現機構の解明に取り組み、以下の成果を得た。2 個の結晶を、平坦な界面において接触させ、界面に平行に一定の相対速度(滑り速度)で滑らせた際に、「滑り速度に『閾値』が存在し、滑り速度を『閾値』よりも速く設定した場合のナノ動摩擦力(換言すると、エネルギー散逸レート)は、『閾値』よりも遅く設定した場合のそれより、飛躍的に大きい。」という“閾現象”、および、「滑り速度の『閾値』と格子定数比(摺動界面で相接する 2 個の結晶の、滑り方向の格子定数の比)との間に簡明な関係(典型的には直線関係)が成り立つ。」という“閾法則”を、まず見出した(図 5)。さら

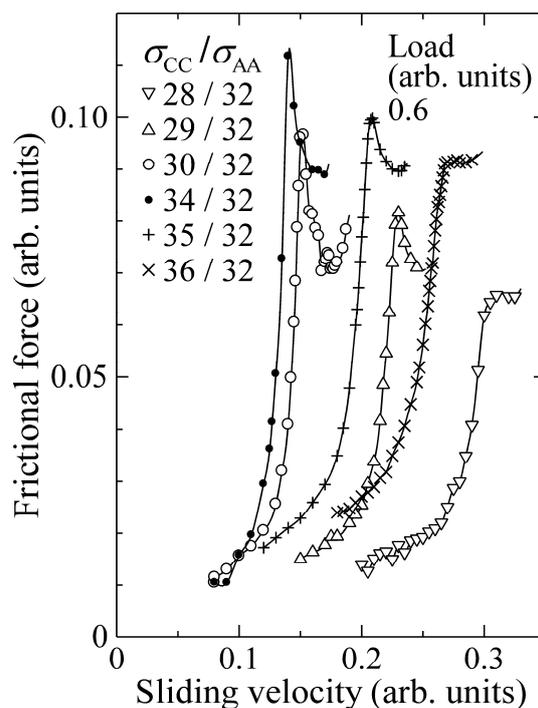


図 5 閾現象と閾法則

に、摺動界面で相接する結晶(のうち少なくとも一方)における、“位相整合条件”を満たすノーマルフォノンモードの共鳴励起がきっかけとなり、原子間ポテンシャルの非調和性を介したエネルギー散逸が促進されるため、閾現象が現れることを明らかにした。位相整合条件は、摺動界面での滑り方向に沿った結晶表面の空間並進対称性に由来し、フォノン励起の空間選択則として位置づけられる。当該研究でエネルギー効率面からの NEMS 材料設計指針としてナノ動摩擦法則を明確にしたことにより、準安定凝縮相の作り分けが役立つ新たな分野を開拓し RBNR 生成・プロセス応用技術の開発をさらに進めていく礎を築くことができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Keiji Hayashi, Fumiya Tanaka, Taishi Sugiura and Tatsuro Matsuda, Characterization of Refined Beams of Neutral Free Radicals Produced by Photo-Deionization of Negative Ion Beams, Proceedings of Nanotech Conference & Expo, 査読有, 4, 2012, 659-662.
- ② Keiji Hayashi, Taiga Mori, Ryouhei Taniguchi, Keisuke Nakamura and Daimu Tajima, Velocity-Dependent Threshold Phenomenon of Nano-Friction Predicted by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Studies, Proceedings of Nanotech Conference & Expo, 査読有, 8, 2012, 253-256.

〔学会発表〕（計8件）

- ① 町野 太樹、東側 大輝、林 啓治、NEMS用人工材料の開発・設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅰ）、日本物理学会、2014年12月13日、福井大学 文京キャンパス（福井県・福井市）
- ② 中野 高嗣、地渡 光星、四十九 賢志郎、林 啓治、NEMS用人工材料の開発・設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅱ）、日本物理学会、2014年12月13日、福井大学 文京キャンパス（福井県・福井市）
- ③ 林 啓悟、杉浦 大嗣、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅶ）、日本物理学会、2013年11月23日、富山大学 五福キャンパス（富山県・富山市）
- ④ 中村 圭祐、塚本 直己、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅷ）、日本物理学会、2013年11月23日、富山大学 五福キャンパス（富山県・富山市）
- ⑤ 田嶋 大夢、高原 悠、松田 竜郎、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅸ）、日本物理学会、2013年11月23日、富山大学 五福キャンパス（富山県・富山市）
- ⑥ 杉浦 大嗣、林 啓悟、中村 圭佑、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅰ）、日本物理学会、2013年9月28日、徳島大学 常三島キャンパス（徳島県・徳島市）
- ⑦ 高原 悠、松田 竜郎、田嶋 大夢、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅱ）、日本物理学会、2013年9月28日、徳島大学 常三島キャンパス（徳島県・徳島市）
- ⑧ 松田 竜郎、高原 悠、林 啓治、NEMS用人工材料設計指針としてのナノ動摩擦法則の探究（Ⅲ）、日本物理学会、2013年9月28日、徳島大学 常三島キャンパス（徳島県・徳島市）

6. 研究組織

(1)研究代表者

林 啓治（HAYASHI, Keiji）

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号： 30281455