

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600100

研究課題名(和文) 触媒制御のための電圧印加型MIS/MIM構造デバイスを目指した脱離研究

研究課題名(英文) Study of desorption from MIS/MIM-structure devices induced by gate-voltage application toward catalysis reaction control

研究代表者

服部 賢 (HATTORI, KEN)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：00222216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：MOS(蒸着金属ナノ薄膜層・酸化膜・半導体基板)構造にゲート電圧を印加し、リーク電流を担う(エネルギーの高い電子や正孔、即ち)ホットキャリアを酸化膜側から金属層に注入し、その電子励起エネルギーを用いて金属表面に吸着した分子の解離・会合・脱離などの触媒反応を誘起させるという独自のアイデアに基づき、「触媒反応を制御する電子デバイスの動作原理の実証実験」を行ったところ、電子励起による電圧印加脱離分子の観測に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Our original idea for the electronic devices controlling catalytic reactions is based on reactions induced by hot carriers (such as electrons or holes with higher energy), which conduct leakage current in MOS (evaporated Metal nano-thin-film layer, Oxide layer, and Semiconductor substrate) structures, and are generated by gate-voltage application; the electronic excitation of adsorbed molecules on the metal surface by the hot carriers leads to dissociate, associate and desorption reactions. In this study, for the first time we succeeded the demonstration of electronically excited desorption from a MOS surface by applying gate-voltages.

研究分野：表面科学

キーワード：脱離 吸着 電子励起 ホットキャリア MOS構造 触媒

1. 研究開始当初の背景

(1) 触媒

自動車の排気ガス(窒素酸化物)の無害化、窒素からのアンモニア合成(化学肥料)、一酸化酸素と水素からの炭化水素合成(合成燃料)など役に立つ化学物質を制御、生産する多くの技術が我々の生活で利用されている。これらの殆どが、固体の表面での触媒反応によって生じる現象であり、そこでは表面へのある分子群の吸着反応、解離・会合反応、新しい分子群の脱離反応といった一連のサイクルが進行している。この反応過程には反応分子の状態を変えるための活性化障壁があり、多くの場合、熱エネルギーが利用されている。

熱エネルギーは反応分子のある振動モードを大きくし、分子の組み換え反応を起こさせるのに使われるが、同時に表面基板や反応系がある環境全体(合成タンク内など)も加熱されることになり、ある意味、損失の多いもったいないエネルギー供給方法といえる。もし、直接的に分子の触媒反応を促す励起方法があれば、それは無駄の少ない、エネルギー効率の良い手法と言える。

(2) 電子励起反応

励起電子や励起正孔を反応の活性化に用いる光触媒など、電子系の励起エネルギーを直接、ある特定の分子の解離・会合・移動エネルギーに変換する方法は非熱的な手法の候補である。光触媒[1]の他に電子刺激脱離(ESD)反応[2]や金属-絶縁体-金属(MIM)構造を利用したキャリア注入反応[3]などが挙げられる。

① 光触媒は用いる半導体のバンドギャップエネルギー(E_g 、例えば酸化チタンで3.2 eV)以上の光エネルギーを吸収し、原理的には E_g までの電子エネルギーを解放できる。逆にいうと利用可能な電子エネルギーは E_g に制限されるため、反応制御の自由度は少ない。

② ESD反応は真空中のガス吸着表面に電子線を照射し、電子励起により分子脱離を誘起するものである。任意の電子エネルギーを吸着系に与えることができるが、外部電子銃と真空が必要になるので、応用を目指したデザインとは言い難い。

③ MIM構造では両端の金属層間にバイアス電圧を印加する。その際、絶縁層をトンネルするエネルギーの高い電子や正孔キャリアを、薄膜金属層(非弾性平均自由行程(IMFP)より10 nm程度の膜厚ならキャリアはエネルギーを失わずに透過可能[4])の絶縁層側から反対側の表面上の分子に注入し、反応を誘起するものである。電子エネルギーは電圧で調整でき、外部電子銃も必要ないため、応用を目指すことができるデバイスデザインと言える。

従って、エネルギーを有効利用しながら、非熱的に触媒反応をフレキシブルに制御す

るデザインは、このMIM構造が有力候補と考えられる。また、熱励起に必要なPt等の高価な金属を使用しなくても、電子励起では触媒反応が進む可能性もある。

(3) MIM/MIS系の現状

Ag/ AlO_x /Alに代表されるMIM系では、Ag表面上に吸着させた分子の状態変化のバイアス電圧依存性が幾つか報告されており、非熱的で、反応がキャリア種(電子または正孔)に依存することが指摘されている。殆どが解離や会合反応であり、触媒反応の最終段階である脱離反応を観察した例は我々の知る限りない。

また、金属-酸化物-半導体(MOS)に代表される金属-絶縁体-半導体(MIS)系も同様なキャリア注入誘起化学反応が期待できるが、研究例は見当たらない。特に、Si-MOS系は、電子デバイスの基本系であり、これが全く別分野の化学触媒デバイスとしても機能するならば、既存技術を応用した新たな半導体市場の開拓につながる。

2. 研究の目的

本研究では、MIM/MIS構造デバイスのうち、Si-MOS構造に注目し、触媒反応サイクルの一つである脱離反応が、ゲート電圧印加による非熱的な電子励起過程により生じ得るのかを調査することを目的とした。

3. 研究の方法

実験では、超高真空中にSi-MOS試料を設置し、ゲート電圧印加時の脱離分子の有無と種類を質量分析計で行った。吸着分子の制御は超高真空槽に接続されたガス源からバルブを通して行った。

本研究に類似の先行研究は全くなかった。そこで、暴露ガスとして NO_x の一種である一酸化二窒素(N_2O)ガスを、金属層としてFeナノ薄膜を用いた。本研究では、安価なFe表面からの窒素酸化物ガス等の脱離を期待して、実験を行った。

(1) 試料

Si-MOS構造は、図1(a)で示されるように、二つの上部電極(S1, S2: Auパッド)、Feナノ薄膜(~3.5 nm)、Si酸化膜(~10 nm)、Si(001)基板(pタイプ、Bドープ、1-25 Ω cm)から構成されており、基板裏面には裏面電極(B)が接続されている。Si酸化膜は、硫酸と過酸化水素水の混合液、及び弗酸で繰り返し、酸化とエッチングを繰り返しながら作製された。Feナノ薄膜は、水晶振動子膜厚計で膜厚を、及びS1-S2間の電気抵抗を測りながら、超高真空装置内でFe蒸着源を用いて作製された。平均膜厚2.6 nmで抵抗が下がった(パーコレーション形成)。

ゲート電圧(V_G)は、裏面電極Bに対して、電極S1-S2に印加された。基本的に $|V_G|$ は1 Vおきに10 Vまで両極性印加され、印加時

間 (ON) は 20 s、0 V は 40 s のサイクルが繰り返された。

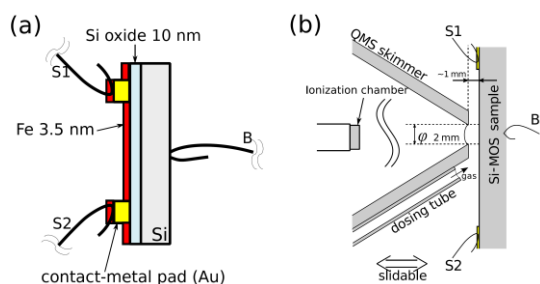


図 1. (a) Si-MOS 試料の概略図。(b) 試料、スキマー、QMS イオン化室の位置関係の概略図。

(2) 測定系

超高真空装置 (ベース真空 $2 \sim 5 \times 10^{-8}$ Pa) には、作動排気仕様の二次電子増倍管付き四重極質量分析器 (QMS) が取り付けられており、脱離ガスなどは試料表面近傍のスキマー孔 (穴径 ~ 2 mm ϕ 、試料・スキマー間距離 ~ 1 mm) のみを通して、QMS に到達 (穴から QMS イオン化室まで約 40 cm) するように設置された (図 1(b))。スキマーは可動式で Fe 蒸着とは干渉しなかった。QMS では脱離中性分子は (一部はクラックして) イオン化されるため、H, C, N や O 原子を含む分子を対象とする検出イオンは、質量電荷比 m/z が 1, 2, 12, 14, 15, 16, 18, 28, 31, 32, 44, 46 及び 47 とされた。

暴露ガス制御にはパルスジェットバルブ (PJV) が用いられた。N₂O ガスは PJV からチューブを通して試料表面に直接暴露された (図 1(b))。ガス背圧は約 300 Pa で、PJV 開時間 50 ms、閉時間 120 s が 10 回繰り返された。全ての操作と測定は室温にて Fe 蒸着後数時間以内になされた。

4. 研究成果

(1) N₂O ガス暴露

図 2 はガス暴露時の典型的な QMS 信号である。バルブ開と同時に N₂O 由来の検出イオン (N₂O⁺, NO⁺, N₂⁺等) が急増加し、その後数 10 s かけてゆっくり減少しており、ガス暴露と排気に対応している。ここで注意したいのは、 $m/z=18, 17, 12$ である H₂O に由来する成分、C 原子を含む成分が、同時に急減少、回復していることである。これは超高真空中のこれらの残留ガスが、N₂O 暴露とともに表面に吸着し一時的に分圧を下げたことを意味している。この減少と回復は、Fe 蒸着試料のみ観測され、Si 酸化膜試料では観測されなかった。従って、Fe 表面に H₂O や C を含む分子の吸着が N₂O 暴露で増強されることが分かった。

残留ガスの主成分は H₂O や CO, CO₂ 等なので、CO または CO₂ が吸着したと考えるのが妥当である (CH₄ はクラックイオン CH₃⁺; $m/z=15$ が増加しているの吸着はない)。

CO [5] や H₂O [6] は Fe 表面に吸着し易いことが報告されているので、N₂O 暴露にはこれらの吸着を促進させる働きがあるものと考えられる。

実験では、例えば $m/z=44$ では N₂O⁺ と CO₂⁺ が重なり、 $m/z=28$ では N₂⁺ と CO⁺ が重なるため、CO₂ や CO の分圧変化を明確に捉えることは出来なかった。今後これらの詳細議論のためには、¹⁵N₂O 同位体ガスを用いたり、N₂O 暴露後に別途 CO や H₂O を暴露するなどの工夫が必要である。

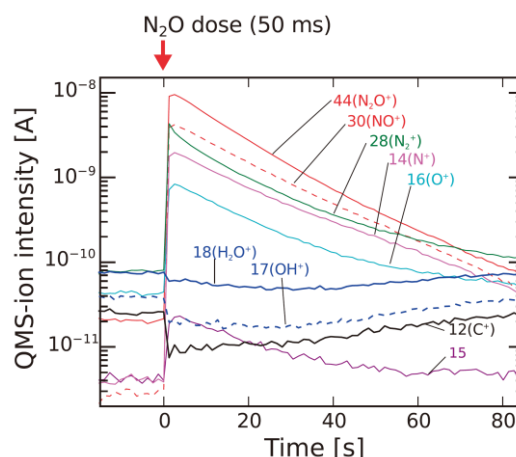


図 2. MOS (Fe/a-SiO₂/Si) 試料への N₂O 短時間 (50 ms) 暴露時のガス分圧変化。縦軸は幾つかの検出イオン (質量電荷比 m/z と主なアサイメント成分を記載) の強度である。

(2) ゲート電圧印加脱離

N₂O 暴露前では V_G が正極、負極の場合とも脱離は観測されなかった (各々、図 3(a) と 3(b))。暴露後では V_G が正極でも観測されなかった (図 3(c))。しかしながら、負極では、-5 V を過ぎる辺りから脱離が観測された (図 3(d))。

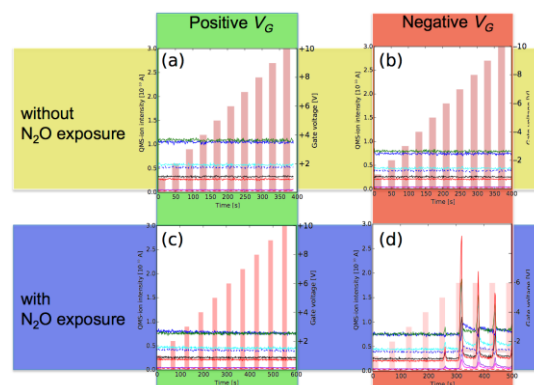


図 3. MOS (Fe/a-SiO₂/Si) 試料のゲート電圧印加脱離結果。N₂O 暴露前 ((a) と (b)) 及び暴露後 ((c) と (d))。V_G: 正極 ((a) と (c)) 及び負極 ((b) と (d))。棒線は印加電圧 (右軸)。曲線 ($m/z=12$: 黒、14: ピンク、15: 紫、16: 水色、17: 青破線、18: 青実線、28: 緑、44: 赤) は検出強度 (左軸)。

図 3(d)の検出イオン強度にオフセットを加えて見やすくした図を図 4 に載せる。ピンク背景色領域が電圧印加時に対応している。 $m/z=44, 28, 16, 15, 14$ 及び 12 の強度が印加後 10 s ほどして増加したことが分かる。これらは各々、 CO_2^+ , CO^+ , O^+ / CH_4^+ , CH_3^+ 及び C^+ に対応しており、C 原子を含む分子の脱離を示している。ここで $m/z=44$ や 28 は各々 N_2O^+ や N_2^+ にアサイン出来ないことに注意する。これは他の予想されるクラック分子イオンが脱離していないことに依る。例えば、 N_2O 脱離があれば NO^+ ($m/z=30$) 強度増加が観測されるべきであるが、図に示すように全く無かった。

これらの CO_2 , CO , CH_4 系の脱離は、当初の予想 (NO_x 系の脱離) とは異なるものであった。 N_2O 暴露に Fe 表面に吸着した残留ガス成分 (H_2O , CO , CO_2 等) がこれらの脱離に寄与しているものと考えられることができる。

また面白いことに、 $m/z=17, 18$ の変化で示されるように、 H_2O が同時に吸着したことが分かる。

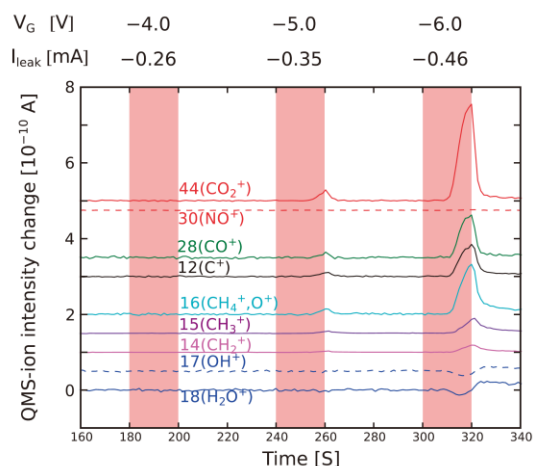


図 4. 図 3(d) (N_2O 暴露後の負極 V_G 印加)での QMS イオン強度変化を明瞭化した図。ピンク背景色は V_G 印加 ON 時 (上段に V_G 値、及びリーク電流値 I_{leak})。

(3) 非熱的過程

脱離の要因は、ジュール発熱によるものと非熱的な電子励起によるものが候補となる。もし熱的脱離が支配的ならば、大気に曝されていた試料なので物理吸着した H_2O も脱離してよいはずである (実際に別途加熱したら強度の強い H_2O 脱離が観測された)。更に、負極 V_G (図 4) で H_2O が逆に減少したこと、暴露前後の負極 V_G 印加操作 (図 3(b) と 3(d)) で同じリーク電流であったにも関わらず暴露後 (図 3(d)) のみに脱離が観測されたことは、熱的過程を否定している。また、暴露後試料の正極 V_G (+6 V) 印加時のリーク電流は 1.7 mA (ジュール発熱は 10 mW) で、一方、負極印加 (-6 V) では -0.46 mA (2.8 mW) と、発熱が少ない負極 V_G 印加のみ脱離が観測されたことも熱的過程を否定して

いる。

従って、この脱離は Fe ナノ薄膜への正孔キャリア注入による電子的な過程と考えるのが妥当である。また脱離に V_G 閾値があることは、あるエネルギー以上の正孔 (ホットキャリア) が脱離反応に寄与していることを意味している。

図 5(a)と 5(b)は、Fe/ SiO_2 (30 nm)/p-Si (B-dope, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) に各々 $V_G = -6 \text{ V}$ と $+6 \text{ V}$ 印加した場合の電子バンド湾曲 (価電子帯はピンク色) の様相を TCAD 計算 [7] した結果である。ここでバンドオフセットは実験値 [8, 9]、Fe と Si の状態密度 (DOS) (青色) は第一原理計算結果 [10] を用いている。また SiO_2 中の欠陥準位は模式的である。通常の熱酸化膜に比べて大きいリーク電流が観測されていたため、用いた試料にはウェット酸化による欠陥準位が多く含まれているものと考えてよい。TCAD 計算では界面での Si 中の正孔・電子キャリア濃度はともに $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。図から分かるように、負極印加の場合 (図 5(a)) は Fe 層に正孔が、正極の場合 (図 5(b)) は電子が注入されることになる。実験結果 (図 4) は図 5(a) で示されるようなホットホールの挙動が脱離反応に寄与していることを意味している。

図 5(a)では Si からの正孔が、 SiO_2 中の欠陥準位を経由またはトンネルし、エネルギーを多少失いながらも、Fe/ SiO_2 界面付近の浅い欠陥準位または価電子帯に伝導する様子を示している。数 eV のエネルギーで Fe ナノ薄膜に注入されるものと考えられる。ホットホールの IMFP は 10 nm 程度であろうから [4]、およそ Fe 層 (平均膜厚 3.5 nm) を弾道し、Fe 表面吸着分子系へ直接エネルギーを与える過程が予想される。また、Fe 表面は凹凸の激しい形状である予想されるので、一部は Fe クラスター・粒塊でクエンチし、電磁場を介して間接的 (Mie プラズモン [11] や フェルスター共鳴遷移 [12] など) に分子系にエネルギーを伝達するかもしれない。フェルミ準位から離れた Fe の DOS (青曲線) は占有状態の方が非占有状態よりも大きいので、間接励起の場合、正孔注入による失活エネルギー (図 5(a) 太赤線) は電子注入のそれ (図 5(b) 太ピンク線) よりも大きいと思われる。

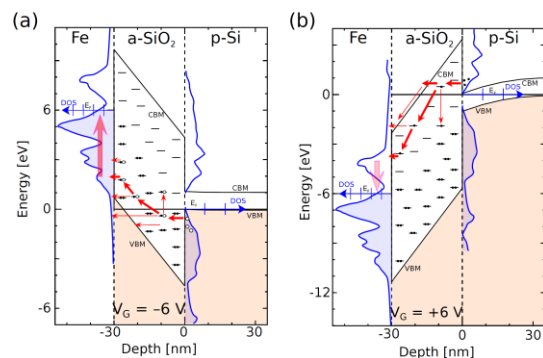


図 5. Fe/ SiO_2 /p-Si に $V_G = -6 \text{ V}$ (a)、 $+6 \text{ V}$ (b) 印加時のバンド構造の TCAD 計算結果

(4) 触媒反応

実験で観測された CO や CO₂ の脱離(図 4) は、残留ガス中のそれらが N₂O 暴露により Fe 表面に吸着し(図 2)、ホットホール注入により直接的な電子励起で脱離したとするのが、素直な解釈である。しかし、(N₂O 暴露で)吸着しなかった CH₄ が脱離した点、これらの脱離が電圧印加から 10 s ほど遅延して同時に始まった点、更に、同時に H₂O の吸着も始まった点を考えると実際はより複雑な過程であるに違いない。現段階では詳細は不明であるが、以下のメタン化反応を想像している。

① 残留ガス中の H₂ や H₂O[13] が Fe 表面に解離吸着後 H 原子を供給し、
$$\text{CO (a)} + 4\text{H (a)} \rightarrow \text{CHO (a)} + 3\text{H (a)} \rightarrow \dots \rightarrow \text{O (a)} + \text{CH}_4 \text{ (g)} \quad (1)$$

という多段階の水素化反応を伴うメタン合成反応が進行する。Fe 表面上の CO (a) と H (a) から CHO (a) への活性化エネルギー (E_a) は第一原理計算より約 1.7 eV (吸熱反応)[14]で、各段階の E_a が電子励起エネルギーの閾値を決める(間接的なエネルギー伝達を想定した場合、電子注入の失活エネルギーと正孔注入のそれとの間に閾エネルギーがあるものと議論できる)。

② 多段階反応は非線形であるため、脱離収量はホットホール密度に非線形であるだけでなく、未反応表面への H 供給も脱離反応と連動するため BZ 反応に代表されるような時間に依存する振動解[15]が出て来る可能性があり、これが時間遅延を導く。

③ CH₄ や CO、CO₂ の脱離、及び H₂O の吸着は CHO (a) などの中間状態がトリガーとなる。式(1)が CH₄ 脱離、H 消費が H₂O 吸着を誘導する。エネルギーの高い CH_xO (a) 中間状態からの CO* への逆反応が CO や CO₂ の脱離を促す。

④ N₂O 暴露後に形成される Fe 表面上の O サイトや N サイト[16]は、残留ガスの吸着を誘起するだけでなく、上記の水素化反応を進行させ易くする[17]。

(5) まとめ

本研究では、超高真空中に導入した MOS (Fe/a-SiO₂/Si) にゲート電圧 V_G を印加し、CH₄ や CO、CO₂ の脱離が非熱的な電子励起過程により生じ得ることを示した。脱離は負極 V_G のみで生じ、かつ閾値 V_G があることから、ホットホール注入によるものであると結論付けた。また、脱離分子の供給源は CO や CO₂、H₂O 等の残留ガスである(但し CH₄ の可能性は低い)ことから、電子励起過程で、吸着 CO と H からの CH₄ 合成反応が進行する可能性を議論した。

基本原理の更なる解明には、同位体ガスの利用、反応ガスの積極的導入、QMS による脱離ガス分析だけではなく振動分光法による表面吸着分子の分析、Si-MOS 系の調整などが必要であろう。

本研究は、Si-MOS の触媒デバイス化を目指し、電気的な化学ガス反応制御により脱離現象を観測した最初のデモンストレーションである。電子励起が触媒活性の源となるため、貴金属を使わない環境負荷の少ない低コストな物質系で、このような触媒デバイスが構築可能と思われる。この研究を推進すれば、将来、ゲート電圧や物質系の最適化を伴い、大気中での選択的反応を可能とする工業的デバイス作製が可能になるものと信じる。

<引用文献>

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [2] *Desorption Induced by Electronic Transitions DIET I*, eds. N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully, and T.E. Madey, (Springer, Berlin Heidelberg, 1983).
- [3] 例えば、T. Wadayama and M. Yokawa, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 348 (2006).
- [4] K. Oura, A. Zotov, V. Lifshits, A. Saranin, and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction* (Springer, Berlin, 2003).
- [5] G. Broden, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow and Z. Hurych, *Surf. Sci.* **59**, 593 (1976).
- [6] P. A. Thiel and T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7**, 211 (1987).
- [7] *Technology Computer Aided Design* (Silvaco Inc.).
- [8] E.H. Rhoderick and R. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [9] R. Williams, *Phys. Rev.* **140**, A569 (1965).
- [10] *Simulation Tool for Atom Technology (STATE)-Senri*. For instance, see Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **63**, 033405 (2001).
- [11] G. Mie, *Annalen der Physik* **330**, 377 (1908).
- [12] Th. Förster, *Annalen der Physik* **437**, 55 (1948).
- [13] D. Dwyer, S. Kelemen, and A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **76**, 1832 (1982).
- [14] C.-F. Huo, J. Ren, Y.-W. Li, J. Wang, and H. Jiao, *J. Catal.* **249**, 174 (2007).
- [15] H.H. Rotermund, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 265 (1997).
- [16] S.-Y. Wu, C.-H. Su, J.-G. Chang, H.-T. Chen, C.-H. Hou, and H.-L. Chen, *Comput. Mater. Sci.* **50**, 3311 (2011).
- [17] L. Wang, Q. Xin, Y. Zhao, G. Zhang, J. Dong, W. Gong, and H. Guo, *ChemCat Chem* **4**, 624 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① Nozomu Hirota, Ken Hattori, Hiroshi Daimon, Azusa N. Hattori, Hidekazu Tanaka, "Molecule desorption induced by gate-voltage application in MOS structure", *Applied Physics Express* 9, 047002--1-4 (2016) 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.9.047002>

〔学会発表〕(計6件)

① 川北 修平、広田 望、服部 賢、大門 寛、「散乱・脱離ガス種測定による Fe/SiO₂/p-Si 触媒デバイス上の吸着脱離種の同定」、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日～3 月 22 日、東北学院大学泉キャンパス (宮城県仙台市)

② Nozomu Hirota, Ken Hattori, Hiroshi Daimon, "Desorption from metal surface in MOS with applied gate-voltage", The 7th International Symposium on Surface Science, 2014 年 11 月 2 日～11 月 6 日、くびきメッセ (島根県松江市)

③ Nozomu Hirota, Ken Hattori, Hiroshi Daimon, "Desorption from metal surface in MOS structure with applied gate-voltage", The 30th European Conference on Surface Science, 2014 年 8 月 31 日～9 月 5 日、アンタルヤ市 (トルコ共和国)

④ Nozomu Hirota, Ken Hattori, Hiroshi Daimon, "Analysis of desorption species from MOS structure surfaces induced by gate voltages", American Physical Society, March meeting 2014, 2014 年 3 月 3 日～3 月 7 日、デンバー市 (アメリカ合衆国)

⑤ 広田 望、加藤 直也、廣田 政人、中家 佑吾、服部 賢、大門 寛、「電圧印加による MOS 構造表面からの脱離種の解析」、第 33 回表面科学学術講演会、2013 年 11 月 26 日～11 月 28 日、つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

⑥ 広田 望、加藤 直也、廣田 政人、中家 佑吾、服部 賢、大門 寛、「電圧印加による MOS 構造表面からの脱離種の解析」、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日～9 月 28 日、徳島大学常三島キャンパス (徳島県徳島市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/daimon/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

服部 賢 (HATTORI, Ken)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：00222216

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

大門 寛 (DAIMON Hiroshi)

広田 望 (HIROTA Nozomu)