

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 15 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21560031

研究課題名（和文）極低温トンネル反応と低速電子線誘起反応を利用した炭素薄膜の合成

研究課題名（英文）Study on the formation of carbon thin films obtained by electron-beam-induced-chemical vapor deposition combined with ultra low-temperature tunneling reaction of H atoms at ultra low temperature.

研究代表者

佐藤 哲也（SATO TETSUYA）

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授

研究者番号：60252011

研究成果の概要（和文）：水素原子の関与するトンネル反応と低速電子誘起反応を利用して、メタンガスを試料ガスとしてカーボン薄膜を極低温に冷却した基板上に合成した。カーボン膜の結合水素濃度 (C_H) は約 1 % ～6 % と低く、光学バンドギャップは水素濃度に大きく依存し 0.9 ～2.5 eV と変化した。欠陥密度は C_H が高くなるにつれ減少し、 sp^2 クラスタがほとんど無い場合に 10^{18} (spins/cm³) 以下に軽減することができた。

研究成果の概要（英文）：We synthesized carbon films by electron-beam-induced-chemical vapor deposition combined with low-temperature H tunneling reactions on cooled substrates, which adsorb methane gases. The concentration of hydrogen (C_H) in carbon films were very low (1 % to 6 at. %). The value of optical band gap changed from 0.9 eV to 2.5 eV. The values of spin density (Ns) decreased with increasing C_H and less than 10^{18} cm⁻³ were found for the films with low sp^2 content.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：カーボン、非晶質、電子衝撃、薄膜、極低温、トンネル、メタン、水素原子

1. 研究開始当初の背景

次世代の高度情報化社会で要求されている高性能・多機能情報通信電子機器を実現するためには、原子・分子のスケールで構造を制御したデバイスを創生するためのナノテクノロジーや、分子の性質や機能を活かした機能性材料を創世するためのナノ・バイオ融合技術などが求められている。ナノスケールのオーダーで構造を制御して、“ボトムアップ”方式で薄膜を形成するためには、原子・分子レベルで化学反応を理解し、高度に反応を制

御することが重要となる。従来の電子ビーム誘起成膜法としては、収束電子線を基板に照射することにより生成した二次電子により有機金属ガスを分解し、金属ナノドットを形成した例が報告されている。これらの方法は、純度の高い単一ナノ構造材料を形成することが困難である。H 原子の極低温トンネル反応”に加え低速電子同時に照射する“電子誘起反応”を併せた成膜法により、プラズマ誘起化学気相堆積法（PECVD）と同等に緻密性が高い水素化アモフファスシリコン

(a-Si:H) 半導体薄膜の合成に成功した。本成膜法の特色は、水素原子のトンネル効果と既存の電子ビーム法を融合することにより、高純度の半導体を位置とそのモフォロジーを制御し、室温以下の低温で形成することができる他に類の無い独創的な方法である。特筆すべきは、シラン凝縮固体の昇華直前の40Kにおいて微結晶シリコンが形成された点であり、このような低温において如何にして、結晶性に至るか非常に興味深い。この製膜方法を炭素薄膜に展開したところ、極低温(10-30K)に冷却した基板上にメタンと同時に低速電子を照射して合成した炭素膜は、ダイヤモンド状カーボン薄膜であることがわかった。本研究課題では、原子・分子レベルで炭素ネットワークの成長機構を解明し、カーボンクラスターやカーボン微粒子、ナノ構造体形成に関する基礎的な知見を得ることを目的として研究を開始した。

2. 研究の目的

1) 水素化アモルファスカーボン/ダイヤモンド状カーボンの極低温形成機構の解明

本研究の第一目的は、低温になるに従い反応速度が急増するトンネル反応や、電子励起によるエネルギーの緩和過程とアモルファスおよびダイヤモンド状カーボン(DLC)の形成機構を解明する。原料ガスとしてメタンやアセチレン、テトラメチルシラン、テトラフルオロメタンを用いた。分光エリプソメーターやフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR, 現有)を用いて膜厚および水素含有量をその場・実時間観察する。合成した薄膜の欠陥密度は電子スピン共鳴装置(ESR, 共同機器)にて、また化学状態分析はX線光電子分光装置(XPS, 共同機器)にて評価する。成膜時にリンや窒素を微量照射し、薄膜中の不純物の含有濃度を二次イオン質量分析計(SIMS)にて分析し、これらドーパントの活性化エネルギーや活性化率を求める。半導体素子を作り電気特性評価する。X線回折や、レーザーラマン分光により炭素薄膜の結晶性を評価し、構造に関する解析を行う。

2) カーボンナノ粒子、ナノ構造体の極低温合成と形成過程の解明

初期成長するカーボンナノ構造のサイズおよび構造を知るために、低エネルギーイオン衝撃可能な飛行時間型質量分析計(RETOF-SIMS (自作)、現有)によりその場・質量分布測定を行う。また、カーボンナノ粒子や薄膜を、学内共同機器の走査型プローブ顕微鏡(SPM)や透過電子顕微鏡(TEM)により形状やナノ構造解析を行う。実験方法としては、極低温に冷却した種々の基板上にArやKr、Xeなどの固体薄膜を真空蒸着法で形成し、メタンやエチレン(アセ

チレン)を吸着あるいはこれらのマトリックス中に混合し、H原子や低速電子線で励起しFT-IRによりその場実時間測定する。希ガス固体薄膜を基板上に形成することにより、原料ガスと基板の間の相互作用を小さくし、炭素同士の凝集をねらう。本製膜法の原理である“表面近傍の電子誘起反応”により、グラフェンやカーボンナノワイヤー(CNWs)、カーボンナノチューブ(CNTs)の形成の可能性を調べる。

3. 研究の方法

製膜方法：超高真空下にて、シリコン熱酸化膜基板やアルミ基板を極低温に冷却し、原料ガスのメタンガスを真空蒸着する。メタンの物理吸着確率がほぼ1とみなせる上限の温度は、約35Kであり、このときの平衡蒸気圧は約 1×10^{-4} Paに相当する。原料ガスを基板上に照射しながら同時にパイレックスガラス製ボトルネック放電管によりHeガスを直流放電し、生成した低速電子(200eV以下)と準安定励起種(He*)を基板へ照射し、炭素膜を連続的に合成した。フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR; Mattson Infinity-Gold)および分光エリプソメーター(SE; J.A. Woollam, MS-2000)を用いて薄膜のin-situ/ex-situ観察を行った。薄膜内の結合水素濃度(C_H)、光学定数(屈折率 n , 消衰係数 k)および光学バンドギャップ(E_g)を求め、これらの原料ガス流量依存性、基板温度依存性。四極質量分析計による昇温脱離法(TPDS)により揮発性の反応生成物を分析した。化学状態分析はX線光電子分光装置(XPS; JEOL, JPS-9200)により、薄膜構造はレーザーラマン分光装置(波長488nm, JASCO NRS-2100)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)にて評価した。

4. 研究成果

①水素化アモルファスカーボンの極低温合成と物性評価

メタンを原料ガスとして用い、Heの直流放電で生成した低速電子および準安定励起種を極低温に冷却した基板上に照射してカーボン薄膜を合成した。従来のプラズマ気相堆積法(PECVD)に比べて遥かに低い結合水素濃度($C_H=1\sim6\%$)をもつダイヤモンド状カーボン(DLC)であり、CHの制御により sp^2/sp^3 の比や光学バンドギャップ(E_g)を制御可能(0.9~2.5eV)であることがわかった。

トリメチルホスフィン(TMP: $P(CH_3)_3$)とメタンの混合ガスを用いて、He放電の直流放電によりa-C:H薄膜を30Kで合成し、電子スピン共鳴法(ESR)により欠陥密度のTMP濃度依存性について調べた。TMPの濃度が1%の場合、欠陥密度は $6.9 \times 10^{17} cm^{-3}$ であり、TMPを添加しない場合に比べ約1/10に減少され

た。Pが膜中に微量取り込まれることで、C-Cネットワークの構造緩和に効果的であること、C-Cネットワーク中の欠陥が水素により、効果的に終端されていることがわかった。膜内のCHが1%と低い場合には、欠陥密度は 10^{20}cm^{-3} と増大し、透過型電子顕微鏡によりグラファイト的な構造が観察されたのに対し、 C_H が6%では大部分が非晶質であった。極低温の膜成長表面における水素濃度が、炭素ネットワークの構造や光学バンドギャップなど物性に重要な役割を果たしていることを示唆する結果が得られた。さらに、透過電子顕微鏡観察から、 C_H が低濃度のカーボン膜の場合、非晶質カーボンに部分的にグラッシーカーボンが形成されていることが判った。

次いで、炭素膜にSiを添加して応力緩和と欠陥の低減を試みた。原料ガスとしてテトラメチルシラン(TMS)を用いてHe-DC放電により水素化アモルファス炭化ケイ素($a\text{-SiC}_x\text{:H}$)膜を合成した。メタンを用いた場合に比べ製膜速度が約50倍と大幅に増大し、欠陥密度も約1/50に低減された。CとSiの組成比は約2:1となり光学バンドギャップは1.3から2.6eVに増大した。

② マトリックス単離赤外分光法による反応解析。

メタン・Ar混合ガス(濃度5%)を、超高真空下にて極低温(<20K)に冷却したアルミ蒸着シリコン(Al/Si)基板上に照射した。同時に、 H_2 ガスの直流放電で発生した電子(e^-)を、H原子および H_2 とともに照射した。Arマトリックス中に捕獲されたメタンおよび反応性生物を高感度反射赤外分光法(IRRRAS)によりその場・実時間観察した。さらに基板温度を上昇しながら同様に観測した。6Kでの堆積時には、 CH_4 、 C_2H_6 および C_3H_6 に帰属されるスペクトルが確認された。昇温していくと、20K近傍からArが昇華し始め40Kに到達すると CH_4 の昇華が始まり、 CH_4 由来のC-H伸縮振動(3013cm^{-1})が消失していく一方、 C_3H_8 、 C_2H_4 および C_2H_2 が観測された。これらの生成物は、基板温度の上昇に伴い、炭素-Ar混合固体に捕捉された反応活性種のH、 CH_2 および CH_3 が拡散し、反応中間体との反応により生成したことが考えられる。カーボン膜の成長表面は電子衝撃により基板より温度が高く、活性種の拡散により同様な反応が進行するために、極低温でもDLCが形成されると推測される。

③ フッ素含有濃度の低いアモルファスカーボン(a-C:F)合成

原料ガスのF/C比の異なる CF_4 、 C_3F_8 、 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ の試料ガスを用い、同様に水素の直流放電プラズマにより生成した低速電子線とH原子を H_2 とともに凝縮層に照射した。

何れの場合にも、原料ガスの90%以上の比率でガスが分解し、フルオロカーボン膜(a-C:F)が形成された。水素放電により製膜した場合、基板温度が40K以下の低温になるにつれ、水素原子によるFの引き抜き反応が進行するためフッ素含有濃度の低いアモルファスカーボン(a-C:F)膜やダイヤモンド状炭素が形成された。

まとめと展望

低速電子誘起反応と水素原子の関与するトンネル反応を利用した新しい製膜法により、極低温で炭素薄膜を合成することができた。薄膜のモフォロジーは薄膜成長表面における水素濃度に大きく依存することがわかり、バルク中の水素濃度を制御することにより光学バンドギャップ制御が可能であることが示唆された。TEM観察から、炭化水素の高温反応プロセスで観察されるグラファイトに類似した構造(グラッシーカーボン)の存在が確認された。低速電子照射により表面近傍において、電子励起により分解性した活性種が高密度に生成されることにより、固体-液体-気体の状態が混在する状況の中で速やかに反応が進行したためと推測される。この分子氷の表面近傍における複雑な状態は、窒素分子氷に原料ガスを混合して電子励起すると、N原子の準安定励起種の緑の発光($2D \rightarrow 4S$)が、 N_2 固体の液化と昇華に伴うことによりオーロラのように揺らぐ現象から推測することができる。

本法は、液体窒素温度以下の低温で形成することができる他に類のないユニークな方法であり、原理的に試料ガスの利用効率が高く(>90%)、PECVDに比べ壁等への堆積が非常に少ない“クリーンな製造法”という利点も備えている。今後、炭素構造の詳細な解析と併せて、炭素薄膜およびナノ構造の形成メカニズムを明らかにしていくと共に、半導体薄膜およびナノ・機能材料材料の新しい創製法としての可能性を探索していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 佐藤哲也、伊東佑将、森田直樹、井草裕志、小林憲明、中川清和、佐藤昇司、メタン凝縮層からの炭素薄膜極低温合成、New Diamon, 査読無, vol.96, 2010, pp.29-32.

② Norihito Sogoshi, Shoji Sato, Hideaki Takashima, Tetsuya Sato, and Kenzo Hiraoka, Synthesis of Amorphous Germane by Tunneling Reactions of Hydrogen Atoms with van der Waals GeH_4

Films at Cryogenic Temperatures, Jpn. J. of Appl. Phys., 査読有, vol.48, 2009, pp.115506-11506-6.

③ Norihito Sogoshi, Shoji Sato, Hideaki Takashima, Tetsuya Sato, and Kenzo Hiraoka, Synthesis of Polysilanes by Tunneling Reactions of H Atoms with Solid Si₂H₆ at 10K, *Chemistry Letters*, 査読有 vol.38, 2009, pp.986-987.

〔学会発表〕(計 10 件)

① 山田竜太郎, 小林直樹, 胡 雪冰, 佐藤哲也, 有元圭介, 山中淳二, 中川清和, 低速電子線誘起反応と低温トンネル反応による a-SiC_x:H の極低温合成, 2012 春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17p-F3-15, p.06-059, 2012. 3. 17. (早稲田大学)

② 胡 雪冰, 山田竜太郎, 小林直樹, 川上浩一, 佐藤哲也, C₃F₈ 凝縮層の低速電子線衝撃による a-C:F 薄膜の極低温合成, 2012 春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16a-A6-11, p.08-011, 2012. 3. 16. (早稲田大学)

③ 小林直樹, 山田竜太郎, 年森隆明, 森田直樹, 佐藤哲也, 有元圭介, 山中淳二, 中川清和, 低速電子線照射により極低温合成したカーボン膜の ESR による構造欠陥評価, 2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会, 31a-P4-5, p.06-090, 2011. 8. 31 (山形大学小白川キャンパス)

④ 胡 雪冰, 鍋田貴大, 土屋新平, 石川政彦, 川上浩一, 佐藤哲也, フルオロカーボン凝縮層の低速電子線照射による a-C:F の極低温合成, 2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会, 1a-ZC-30, p.08-070, 2011. 9. 1 (山形大学小白川キャンパス)

⑤ 佐藤哲也, 渡邊陵, 小林直樹, 森田直樹, 伊東佑将, 荒井哲司, 宮嶋尚哉, 中川清和, CH₄/Ar 固体薄膜への低速電子線衝撃: Ar マトリックス単離赤外分光法による反応解析, 2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会 (16a-ND-9) 2010. 9. 14-17 (長崎大学)

⑥ 胡 雪冰, 鍋田貴大, 土屋新平, 森田直樹, 佐藤哲也, CF₄ 凝縮層の低速電子線衝撃による a-C:F 薄膜の極低温合成, 2010 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会 (16a-ND-10) 2010. 9. 14-17 (長崎大学)

⑦ 森田直樹, 伊東佑将, 渡邊 陵, 荒井哲司, 佐藤哲也, 山本千綾, 有元圭介, 山中淳二, 中川清和, 低速電子線誘起反応と低温トンネル反応により合成した炭素膜の TEM 観察, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 19a-TV-8, p.06-104, 2010. 3. 19 (東海大学湘南キャンパス)

⑧ 森田直樹, 伊東佑将, 胡雪冰, 土屋新平, 渡邊陵, 佐藤哲也, 山本千綾, 有元圭介, 山中淳二, 中川清和, 低速電子線誘起反応

とトンネル反応により合成した炭素薄膜の表面分析, 2009 年度実用表面分析講演会 (PSA-09)、P-21, p.21, 2009. 11. 19 (山梨大学)

⑨ 佐藤哲也, 低速電子線誘起反応と水素原子の低温トンネル反応による炭素薄膜の極低温合成, 2009 年度実用表面分析講演会 (PSA-09), 0-02, pp. 32-35, 2009. 11. 20 (山梨大学)

⑩ 伊東佑将, 胡 雪冰, 土屋新平, 森田直樹, 荒井哲司, 佐藤哲也, 中川清和, 低速電子線誘起堆積法と水素原子の低温トンネル反応による炭素薄膜の極低温合成 2009 年秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会, 9p-F-14, 528/II, 2009. 9. 9 (富山大学)

〔図書〕(計 1 件)

佐藤哲也, 山梨総合研究所, エネルギー・地球環境問題の解決を目指す山梨大の挑戦 連載(3)「太陽電池によるエネルギー革命の課題」、*地球から未来が見える Yafu Annual Book*, vol.12, 2010, pp.80-88

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 「排気ガスの固定化処理法、及びその処理装置」

発明者: 佐藤哲也

権利者: 国立大学法人山梨大学

種類: 特許

番号: 特願2011-042049

出願年月日: 2011 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://sangaku.yamanashi.ac.jp/SearchResearcher/contents/1FB71E46743CE530.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 哲也 (SATO TETSUYA)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授

研究者番号: 60252011

(2) 研究分担者

中川 清和 (NAKAGAWA KIYOKAZU)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授

研究者番号: 40324181

宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA NAOYA)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・助教

研究者番号: 20345698

山中 淳二 (YAMNAKA JUNJI)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：20293441

有元 圭介 (ARIMOTO KEISUKE)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30345699

(3) 連携研究者

なし