

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420685

研究課題名(和文) 磁場・パルスプラズマ援用化学気相成長法による環境セル型透過電子顕微鏡用隔膜の開発

研究課題名(英文) Development of magnetic-field and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition method to fabricate amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope

研究代表者

松谷 貴臣 (MATSUTANI, Takaomi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：00411413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：環境セル型透過電子顕微鏡に用いる高強度隔膜としてa-SiCN隔膜に着目し、その作製手法として磁場・パルスプラズマ援用化学気相成長法(MPECVD)を開発した。a-SiCN隔膜作製のための原料ガスとして、大気中で安定なヘキサメチルジシラザンと窒素およびアルゴンを用いて作製した。磁場を印加することにより、通常のパルスプラズマCVDに比べて成膜速度の向上がみられた。様々な条件により隔膜はCuグリッドの穴を覆うように作製し、その評価を赤外分光法、光電子分光法および透過電子顕微鏡などで評価した。その結果、パルス電圧を上げ、窒素の流量を上げ、さらに反応容器内の圧力を下げることで高強度を示す隔膜の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：A magnetic-field and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) was developed to fabricate amorphous silicon carbonitride (a-SiCN) diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope (E-TEM). The films were prepared by using gaseous hexamethyldisilazane (HMDSN), N₂ and Ar. The deposition rate was increased by enhancement of magnetic-field in comparison with a conventional PECVD. The diaphragms were applied to a Cu grid with 100-um-diameter holes. Fourier transform infrared spectra and X-ray photoelectron spectra revealed that an elimination of organic compounds and a formation of Si-N and C-N bonds in diaphragms can be promoted with increasing pulse voltage and N₂ flow rate and decreasing ambient pressure. The diaphragms were amorphous and transparent at 200 kV electrons and no chargeup was observed by E-TEM. Durability to electron beams and reaction gases in the E-cell was improved when diaphragm was deposited with high pulse voltage.

研究分野：荷電粒子ビーム応用

キーワード：環境セル 隔膜 磁場 パルスプラズマ 化学気相成長法 窒化物薄膜 アモルファス 雰囲気内顕微鏡観察

1. 研究開始当初の背景

環境セルとは、透過電子顕微鏡(transmission electron microscopy: TEM)観察や X 線光電子分光分析(x-ray photoelectron spectroscopy: XPS)等、超高真空を必要とする装置において、雰囲気ガス中の試料を観測するために用いる小さな圧力容器(試料室)のことである^{1,2)}。環境セルには、ガスが分析室に漏れないよう、完全にガスを封じ込め、かつ電子あるいは光子を透過できる窓(隔膜)が必要となる。隔膜の条件として、(1) 電子線の散乱が少ないよう軽元素で構成されている。(2) ガスが漏れないよう欠陥や空孔がない。(3) 光源が回折しないようアモルファスであること。(4) 光源あるいは信号が減衰しないよう均一な超薄膜(数 10 nm 程度)であること。(5) 0.3 MPa 程度の圧力差に耐えられる。等が挙げられる。当初、隔膜にはアモルファスのカーボン膜が使用されていたが、電子線により励起された酸素によってエッチングされ数秒で破損していた。その後、スパッタリング法で作製される a-SiN 薄膜が一般的に用いられるようになり、現在に至っている。通常 a-SiN 隔膜を使用した環境セル内の圧力は、 1×10^5 Pa (1 気圧)以下で使用されている。今後、更なる高圧雰囲気下における観察や液中観察の実現のため高い耐圧性および化学的不活性を有する隔膜の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、a-SiN 薄膜より高硬度とされる a-SiCN 薄膜に着目し³⁾、1 気圧以上の耐圧を有する隔膜の開発を目指すものである。その作製法として化学気相成長法(chemical vapor deposition: CVD)を選択した。CVD 法はスパッタリング法に比べ被覆率が基板形状に依存せず比較的高く、生産性に富む。しかしながら原料ガスを分解するために何かしらエネルギーを与える必要がある。最も一般的な方法は熱を用いるが、薄膜が結晶化する恐れがあるため、ここでは低温で成膜が可能なパルスプラズマ CVD 法を用いた。さらに、緻密で成膜速度を向上させるため、プラズマを閉じ込めるよう磁場を援用した磁場-パルスプラズマ援用化学気相成長法(Magnetic-field and Pulsed-plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition: MPECVD)を開発した。a-SiCN 薄膜形成に使用される原料ガスとしてシラン、プロパンおよびアンモニアが主流であるが、毒性や爆発性が高い。ここでは、液体で取り扱いが容易であり、蒸気圧の比較的高い(1.8 kPa, 300 K)へキサメチルジシラザン [hexamethyldisilazane (HMDSN); $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$]、 N_2 および Ar の混合ガスを使用した。

3. 研究の方法

従来の PPECVD では、液体有機金属の乖離および窒素ガスとの反応を促進させるためにはパルス電圧を上昇させるあるいは雰囲気ガ

ス圧力を低くすることが重要な要素であることが今までの研究で明らかとなった。しかしながら、これ以上のパルス電圧の上昇は、生成した隔膜にダメージを及ぼす他、電源の大型化や装置の絶縁を強固にしなければならない等の問題がある。ここでは、円筒状の磁石を電極間に設置し、プラズマ中の荷電粒子のサイクロトロン運動を誘起し、荷電粒子の飛程を長くすることによりプラズマの生成効率を向上させることを行った。生成したプラズマをモノクロメータにより分光し、さらに質量分析器(QMA)により反応生成物の検知することで、その挙動を調べた。

隔膜は、ガスを封じ込めることができ、かつ電子線が透過できる均質なアモルファスの薄膜であることが必要条件の一つである。磁場を援用することで、生成したプラズマを集束することができ、密になることが予想される。また、原料ガスの乖離および窒化がさらに促進できれば、隔膜の高硬度化も期待できる。ここでは、各条件下(磁場強度、パルス電圧、周波数、デューティ比等)において作製した薄膜の化学的および機械的特性評価を行った。

4. 研究成果

本研究で開発した MPECVD 法を Fig.1 に示す。プラズマの発生には開発した短パルス電源を使用し、パルス幅 500 μs 、周波数 1 kHz とした。外径 59 mm、内径 19 mm、厚さ 10 mm、磁束密度 450 mT のネオジウム磁石をプラズマ電極の上方(陽極)に設置した。原料ガスには HMDSN、 N_2 および Ar を使用し、成膜時圧力を 50-150 Pa、電極間距離を 30 mm とし成膜を行った。Fig.2 に磁場の(a)有(b)無でプラズマを発生させた時の写真を示す。HMDSN、 N_2 および Ar の流量をそれぞれ 20、500 および 420 ml/min とし、チャンバー内の圧力は 30 Pa に設定した。プラズマ発生電圧は 400 V である。写真から磁場を印加することでプラズマが密になっていることが判る。磁場の印加によりプラズマ電流は 5 mA から 13 mA、成膜速度は 1.6 倍 (2.0-3.6 $\mu\text{m}/\text{min}$)に向上した。磁場によりプラズマが集中するため高効率に薄膜が作製できることが判った。質量分析の結果より、磁場を印加することにより、トータルのイオン検出量は増加した。また、他の発生したイオンに比べ水素の脱離の割合が高くなっていることがわかった。

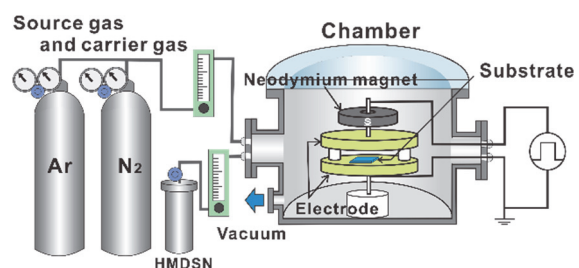


Fig. 1 Schematic diagram of MPECVD

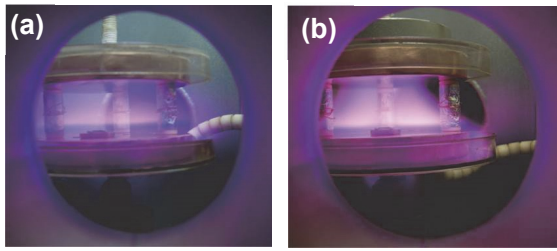


Fig. 2 Photographs of plasmas generated (a) by a conventional PECVD (without magnetic-field) and (b) by using magnet on plasma electrode (MPECVD). The conditions are HMDSN, N₂ and Ar flow rates are set at 20, 500 and 420 ml/min at a pressure of 30 Pa and the pulse voltage is 400V.

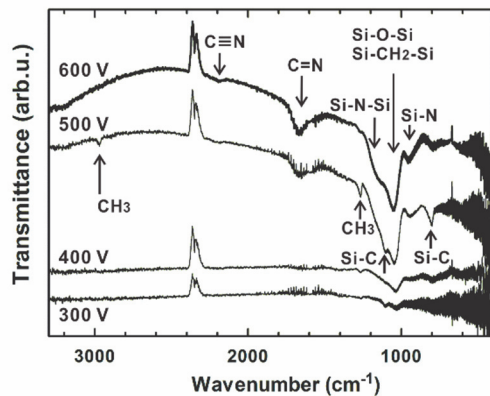


Fig. 3 FT-IR spectra of diaphragms deposited by varied pulse voltage in the range of 300-600 V.

プラズマ発生電圧変化により作製した試料の FT-IR の測定結果を Fig. 3 に示す。300 および 400 V で成膜した試料では、主に $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ 内の $-\text{CH}_3$ 結合、 $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 内の $-\text{CH}_2-$ 結合および $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si}-\text{C}$ 結合に対応する吸収を確認した。また、 $1130-1200 \text{ cm}^{-1}$ において $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ と $\text{C}-\text{N}$ 結合の吸収によるショルダーを確認した。これに対し、500 および 600 V で成膜した試料では、 $-\text{CH}_3$ 結合による吸収は減少し、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 結合による吸収は増加した。さらに $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si}-\text{N}$ 結合、 $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}=\text{N}$ 結合および $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合が出現した^{4,6)}。この結果から、プラズマ発生電圧を増加させることによって膜中の有機成分を減少させ、窒素との反応が促進されていることが判る。また、600 V で作製した隔膜の膜厚あたりの耐圧性を調べたところ 1400 Pa/nm となり耐圧性はさらに向上した。

電子線に対する耐久性を E-TEM に搭載して調べた。Fig. 4 にはプラズマ電圧 600 V で作製した隔膜へ 200 kV の電子線を (a) 未照射および (b) 30 分照射したときの TEM 写真を示す。このとき環境セル内の圧力は反応ガス 1 kPa とした。30 分間照射しても完全には破損していないことが判る。一方、300 V で作製した隔膜では電子線照射 5 分で破損した。これらの結果から窒素との反応および HMDSN のかい

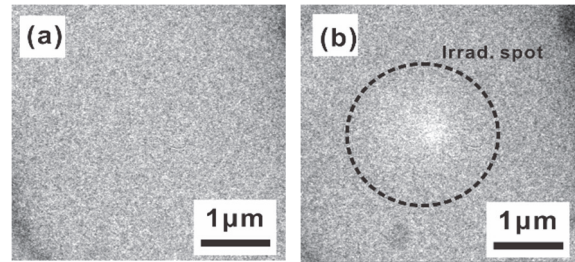


Fig. 4 E-TEM images of amorphous silicon carbonitride diaphragm after 200 kV electron irradiation for (a) 0 and (b) 30 min fabricated by pulse voltage 600 V. Electron irradiations were carried out in the reaction gas of 1 kPa.

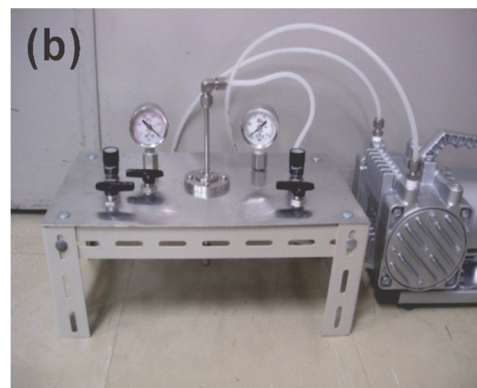
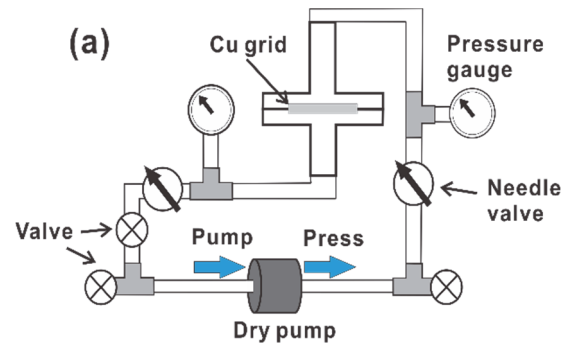


Fig. 5 (a) Schematic illustration of experimental set up of resist pressure measurement for a-SiCN diaphragm and (b) its outer view.

離を促進することで隔膜中の水素脱離が促進され、有機質から無機質へと変化し、窒素と反応することで高硬度化されたものと考えられる。

Cu グリッド上に作製した隔膜の耐圧製を調べるため、専用の耐圧試験器を開発した (Fig. 5 参照)。Cu グリッドは O リングによりシールされ、片側からドライポンプにより減圧し、減圧できたことを確認後、もう一方を加圧した。隔膜が破損した圧力差を隔膜の耐圧値として記録した。

本手法は、低温での合成が可能であるため、結晶化を抑え、膜へのダメージが少なく、被覆性に富む方法である。しかしながら、条件によっては、ダストプラズマにより膜表面に微粒子が堆積される。また連続膜を得るために、膜厚を若干厚く ($\sim 100 \text{ nm}$) 作製する必要が

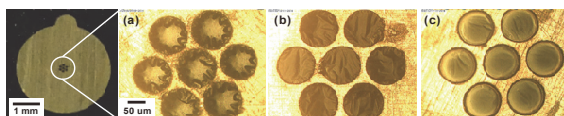


Fig. 6 OM photographs of a-SiCN diaphragm on Cu grid irradiated with nitrogen plasma for (a) 0, (b) 5 and (c) 7 min. The photograph of most left side shows the overall picture of Cu grid.

あることが判った。そこで隔膜の平坦化およびさらなる薄膜化を行うため、成膜後、窒素プラズマのみ照射する後処理を行った。

Fig. 6には窒素プラズマを(a)0分(b)5分および(c)7分間照射した光学顕微鏡(optical microscope: OM)写真を示す。窒素照射により膜のたわみが無くなっていることが判る。膜が破損に至る圧力を測定した結果、それぞれ 3.10×10^5 、 3.30×10^5 および 3.40×10^5 Paと増加した。

Fig. 7には窒素プラズマ未照射(a)と7分間照射(c)した隔膜のTEM写真およびそれらのパワースペクトル(b)、(d)を示す。パワースペクトルから両者はアモルファスであることが確認できた。Fig. 7(a)では、ダストプラズマの影響と思われる微粒子が存在しているのに対し、Fig. 7(c)ではそれが除去されていることが判る。すなわち、プラズマ照射によりダストプラズマが除去でき膜の平坦化が実現できていることが判る。Fig. 8に、プラズマ照射後の隔膜の観察方法(a)およびそのTEM観察像(b)を示す。プラズマ照射前後の隔膜を耐圧試験器で評価した結果、両者とも $\sim 3 \times 10^5$ Paの耐圧を持つことが判った。耐圧性確認後、針で隔膜を破り、折れ曲がった部分を観察した(Fig. 8(a))。真空領域と試料の間で観察される暗部(Fig. 8(b)矢印部分)は、隔膜が折れ曲がることによって、膜の断面方向から観察することになり、電子線が透過されにくくなるためであると考えられる。すなわち暗部は、膜の厚さに対応している。プラズマ照射前後の隔膜の膜厚はそれぞれ220 nmと15 nmであり、薄膜化しているにもかかわらず耐圧を維持しており、それぞれ膜厚あたりの耐圧性が1400 Pa/nmから23000 Pa/nmへ向上した。また、真空との界面の部分(膜表面)が均一なこと、膜部分のコントラストが均一なことから、表面が平坦化していることが伺える。従来使用されているa-SiN隔膜は膜厚が15 nmで許容耐圧が 1×10^5 Pa (6700 Pa/nm)であり、本研究で開発したa-SiCN隔膜では、同じ膜厚においてそれを上回る 3×10^5 Pa (23000 Pa/nm)まで耐圧

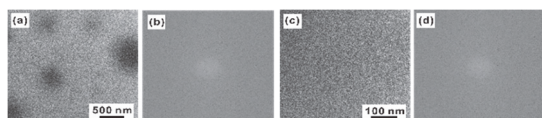


Fig. 7 TEM images of a-SiCN diaphragm irradiated with nitrogen plasma for (a) 0 and (c) 7 min after the deposition. (b) and (d) are power spectra images of (a) and (c), respectively.

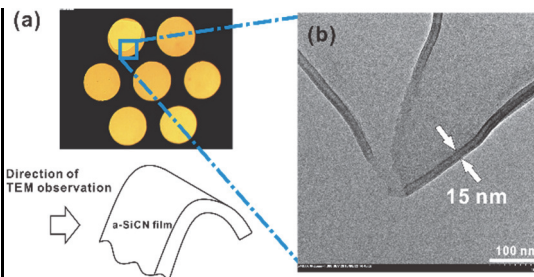


Fig. 8 OM and TEM images of a-SiCN diaphragm irradiated with nitrogen plasma for 7 min after the deposition. (a) OM image of broken diaphragm by pin and illustration of TEM observation direction (b) a TEM image of broken and bend portion of the diaphragm.

を向上させることができた。

＜引用文献＞

- 1) Ueda K, Kawasaki T, Hasegawa H, Tanji T, Ichihashi M.: First observation of dynamic shape changes of a gold nano-particle catalyst under reaction gas environment by transmission electron microscopy, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) pp.1725-1727.
- 2) Kolmakov A, Dikin D. A, Cote L. J, Huang J, Abyaneh M. K, Amati M, Gregoratti L, Günther S, Kiskinova M.: Graphene oxide windows for in situ environmental cell photoelectron spectroscopy, *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) pp.651-657.
- 3) Jedrzejowski P, Cizek J, Amassian A, Klemberg-Sapieha J.E, Vlcek J, Martinu L, Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) pp.201-207.
- 4) Ivashchenko V. I, Porada K, Ivashchenko L. A, Timofeeva I. I, Sinel'nichenko O. K, Butenko O. O, Ushakov M. V, Ushakova L. A, Characteristics of thin plasmachemical silicon carbon nitride films deposited using hexamethyldisilane, *Powder Metall. Ceram.*, 48 (2009) pp.66-72.
- 5) Yamamoto K, Koga Y, Fujiwara S, Binding energy of amorphous CN and SiCN films on X-ray photoelectron spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) pp.L123-L126.
- 6) Wrobel A. M, Blaszczyk-Lezak I, Uznanski P, Glebocki B, Silicon carbonitride (SiCN) films by remote hydrogen microwave plasma CVD from tris(dimethylamino)silane as novel single-source precursor, *Chem. Vap. Depos.* 16 (2010) pp.211-215.

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5件)

1. 村野 正典, 山崎 佳代, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛
「磁場-パルスプラズマ援用化学気相成長法

による環境セル用 a-SiCN 隔膜の開発」査読有
プラズマ応用科学 Vol.23 No.2 (2015) 95-101.

2. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Norihiro Imaeda, Tadahiro Kawasaki

“Amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope fabricated by low-energy ion beam induced chemical vapor deposition” 査読有
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015) 150–154.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.011>

3. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Shintaro Murono, Masanori Murano, Ryouha Kosako, Tadahiro Kawasaki

“Nitrogen Plasma Irradiation Effect of Amorphous Silicon Carbonitride Diaphragm for Environmental-cell Transmission Electron Microscopy” 査読有

Advances in Applied Plasma Science Vol. 10 (2015) 17-20.

4. Kayo Yamasaki, Takaomi Matsutani, Norihiro Imaeda, Tadahiro Kawasaki

“Development of magnetic-field and pulsed-plasma-enhanced chemical vapor deposition method to fabricate amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope” 査読有

Vacuum 122 (2015) 332-336.

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.029>

5. 川崎 忠寛, 村瀬 弘樹, 今枝 紀裕, 崔 子鵬, 美浦 拓也, 松谷 貴臣, 丹司 敬義

「隔膜型環境セル電子顕微鏡によるナノ金触媒その場観察」査読有

顕微鏡 Vol.49 No.2 (2014) 93-97.

http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/49_2/49_2e05tk.html

[学会発表] (計 15 件)

1. Masanori MURANO, Takaomi MATSUTANI, and Tadahiro KAWASAKI

“Pulse Frequency Dependence of a-SiCN Diaphragm for Environmental Cell Fabricated by Magnetic-Field-Assisted and Pulsed-Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”

The 24th Annual Meeting of IAPS International Workshop 2017 in Hanoi (March, 10-14, 2017, Vietnam)

2. 村野 正典, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛

「磁場-パルスプラズマ援用化学気相成長法における環境セル用 a-SiCN 隔膜のパルスパラメータ依存性」

平成 28 年電気関係学会関西連合大会 '16.11.12. 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス. (電気学会関西支部連合大会優秀論文発表賞受賞)

3. Takaomi Matsutani, Masanori Murano, Tadahiro Kawasaki

“Low energy ion beam enhanced chemical vapor deposition and etching for a-SiCN environmental

cell”

20th International Conference on Ion Beam Modification Materials (30 Oct. to 4 Nov. 2016, Wellington, New Zealand)

4. 村野 正典, 松谷 貴臣, 川崎 忠寛

「環境セル型透過電子顕微鏡 a-SiCN 隔膜への窒素プラズマ照射による効果」

平成 28 年電気学会基礎・材料・共通部門大会 '16.9.5. 九州工業大学 戸畑キャンパス.

5. 松谷 貴臣, 村野 正典, 山崎 佳代, 川崎 忠寛

「磁場-パルスプラズマ援用化学気相成長法により作製した環境セル型透過電子顕微鏡用 a-SiCN 隔膜への窒素プラズマ照射効果」

平成 28 年電気学会全国大会 '16.3.16. 東北大学 川内北キャンパス.

6. Takaomi MATSUTANI, Masanori Murano, Kayo Yamasaki, Tadahiro KAWASAKI

“Flattening and thinning of amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope by nitrogen plasma irradiation”

16th Joint Vacuum Conference / 14th European Vacuum Conference / 23th Croatian-Slovenian International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, (6–10 June 2016, Portorož, Slovenia)

7. Takaomi MATSUTANI, Masanori Murano, Kayo Yamasaki, Tadahiro KAWASAKI

“Formation of Ultra-thin a-SiCN Diaphragm for Environmental-cell by Nitrogen Plasma Irradiation”
The 23th Annual Meeting of IAPS International Workshop 2016 in Bangkok (March, 11-14, 2016, Thailand)

8. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, and Tadahiro Kawasaki

“Preparation and characterization of amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope”

10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, Oct. 25 (Sun) – 30 (Fri), 2015, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, JAPAN

9. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Tadahiro Kawasaki

“Amorphous silicon carbonitride diaphragm for environmental-cell transmission electron microscope prepared by magnetic-field and pulse-plasma-enhanced chemical vapor deposition”

E-MRS 2015 Fall Meeting (Warsaw University of Technology (Poland) from September 14 to 18, 2015. F-9

10. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Shintaro Murono, Masanori Murano, Ryouha Kosako, Tadahiro Kawasaki

“Nitrogen Plasma Irradiation Effect of Amorphous Silicon Carbonitride Diaphragm for Environmental-cell Transmission Electron Microscopy “

The 10th International Symposium on Applied

Plasma Science (Nara, Aug. 31-Sep. 5, 2015) G-2.
Nara Hotel. (Paper Award 受賞)

11. T. Kawasaki, N. Imaeda, T. Ishida, T. Matsutani
and T. Tanji

“Dynamic Observation of Colloidal Particle
Motion in Water Droplets by Liquid
Environmental TEM”

2015 NIMS Conference (July, 15, 2015, Tsukuba,
Japan) Tsukuba International Congress Center.

12. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Norihiro
Imaeda, Tadahiro Kawasaki

“Formation of amorphous silicon carbonitride
diaphragm for environmental-cell transmission
electron microscope by low-energy ion beam
induced chemical vapor deposition”

19th International Conference on Ion Beam
Modification Materials (14-19 Sep. 2014, Leuven,
Belgium)

13. T. Kawasaki, N. Imaeda, H. Murase, K.
Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji

“Dynamic Observation of Gold Particles in Water
by Environmental-cell TEM”

18th International Microscope Congress (7-12 Sep.
2014, Prague, Czech)

14. Takaomi Matsutani, Kayo Yamasaki, Norihiro
Imaeda, Tadahiro Kawasaki

“Fabrication of Amorphous Silicon Carbonitride
Diaphragm for Environmental-Cell Transmission
Electron Microscope by Magnetic-Field and Pulse-
Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
Method”

13th European Vacuum Conference (8-12 Sep.
2014, Aveiro, Portugal)

15. T. Kawasaki, N. Imaeda, H. Murase, K.
Yamasaki, T. Matsutani and T. Tanji

“In-situ TEM Observation of Gold Particles in
Water using Environmental Liquid Cell”

The 4th International Symposium on Advanced
Microscopy and Theoretical Calculations (8-10
May 2014, Hamamatsu) ACT CITY
HAMAMATSU Congress Center.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松谷 貴臣 (MATSUTANI, Takaomi)
近畿大学 理工学部 電気電子工学科・准教
授
研究者番号 : 00411413

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

川崎 忠寛 (KAWASAKI, Tadahiro)
ファインセラミックスセンター・主任研究
員
研究者番号 : 10372533