科学研究費助成事業

研究成果報告書

科研費

半成	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: 2 5 6 0 0 1 0 0						
₹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(Eg、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 Eg 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 Eg 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10nm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、熱励起で必要な 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(N₂O)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 2~5×10⁸ 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。 N_2O 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

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 H_2O や CO、 CO_2 等な ので、CO または CO_2 が吸着したと考えるの が妥当である(CH_4 はクラックイオン CH_3 +: m/z=15が増加しているので吸着はない)。 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 $N_2O^+ \& CO_2^+$ が重なり、m/z=28 では $N_2^+ \& CO^+$ が重 なるため、 $CO_2 \Leftrightarrow CO$ 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、 $^{15}N_2O$ 同位体ガスを用いた り、 N_2O 暴露後に別途 CO や H_2O 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

 N_2O 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、-5V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、CO₂+, CO+, O+/ CH₄+, CH₃+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 N₂O+や N₂+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、 N₂O 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、H₂O が同時に吸着したことが 分かる。



図 4. 図 3(d) (N₂O 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とが候補とな 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 H₂O 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 H₂O 脱離が観測された)。更 に、負極 V_G (図 4) で H₂O 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 VG(+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 VG 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/SiO₂ (30 nm)/p-Si (B -dope, 1×10¹⁸ cm⁻³)に各々V_G =-6 V と+6 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 SiO₂ 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 1×1019 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、SiO₂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/SiO2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]、およそは 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 - (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。





(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、

 $\begin{array}{l} \text{CO (a) + 4H (a)} \rightarrow \text{CHO (a) + 3H (a)} \rightarrow \cdots \\ \rightarrow \text{O (a) + CH_4 (g)} \end{array}$

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(Ea)は第一原理計算より約1.7 eV(吸熱反応)[14]で、各段階のEa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 <u>238</u>, 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. <u>428</u>,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. <u>59</u>, 593 (1976).

[6] P. A. Thiel and T.E. Madey, Surf. Sci. Rep. <u>7</u>, 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. <u>140</u>, 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 <u>437</u>, 55 (1948).

[13] D. Dwyer, S. Kelemen, and A. Kaldor, J. Chem. Phys. <u>76</u>, 1832 (1982).

[14] C.-F. Huo, J. Ren, Y.-W. Li, J. Wang, and H. Jiao, J. Catal. <u>249</u>, 174 (2007).

[15] H.H. Rotermund, Surf. Sci. Rep. <u>29</u>, 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. <u>50</u>, 3311 (2011).

[17] L. Wang, Q. Xin, Y. Zhao, G. Zhang, J. Dong, W. Gong, and H. Guo, ChemCat Chem <u>4</u>, 624 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① Nozomu Hirota, <u>Ken Hattori</u>, 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)

 川北 修平、広田 望、<u>服部 賢</u>、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, <u>Ken Hattori</u>, 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、くにびきメッセ(島根県松江市)

③ Nozomu Hirota, <u>Ken Hattori</u>, 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, <u>Ken Hattori</u>, 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、<u>服部 賢</u>、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、<u>服部 賢</u>、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/indexj.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)