

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2009

課題番号：18360348

研究課題名（和文）雰囲気制御型走査プローブ法によるダイヤモンド表面のナノ化学修飾

研究課題名（英文）Nano-chemical modification of diamond surfaces by a scanning probing method in controlled atmosphere

研究代表者

光田好孝（YOSHITAKA MITSUDA）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 材料加工・処理

キーワード：ダイヤモンド、走査型プローブ顕微鏡、化学修飾、表面、雰囲気制御

1. 研究計画の概要

ダイヤモンドが共有結合体であるため、表面を終端するダングリングボンドが表面物性に大きな影響を及ぼすことが明らかになってきた。終端元素が水素の場合には負の電子親和力・p 型伝導性・撥水性を示すのに対して、酸素の場合には正の電子親和力・緑性・親水性を示す。これらの表面電気伝導特性を利用して、電界効果型トランジスタなどの電子デバイスが実験室レベルで作製されているが、表面構造をナノレベルで改変する手法は未だ確立されておらず、終端構造の制御プロセス開発が求められている。

一方、電子線衝撃による表面吸着物が脱離する現象を用いて、電子線リソグラフィーと同様に、パターン化した脱離を行うことが可能であると予想される。この際に、雰囲気制御した電子線解離反応によりナノレベルでの吸着制御が可能であると考えられるが、これらに関する先行研究はない。

以上から、本研究では、ダイヤモンド表面の電気伝導性を変化させる終端原子(水素・酸素)に着目し、超高真空雰囲気における表面解析情報を基に、走査型プローブ顕微鏡を利用した電子衝撃反応を用いて、ダイヤモンド表面の原子の吸着・脱離過程の in-situ 測定と制御を目的とする。

2. 研究の進捗状況

初年度の平成 18 年度には、表面の水素終端、酸素終端化処理を行うための基礎的な処理条

件について検討を行った。CVD 合成多結晶試料を超高真空反応層に設置した後、試料温度を設定値に保った状態下で、水素または酸素分子をドースすることにより、試料表面での気体分子の熱解離反応を利用した終端構造の作製を行った。試料表面をオージェ電子分光法および熱脱離測定法を用いて調べ、試料表面の全てのダングリングボンドが終端される条件を明らかにした。このようにして求めた条件により水素終端した単結晶ダイヤモンドを環境制御形走査プローブ顕微鏡内に導入し、終端表面の電子線衝撃による脱離について検討を行った。ある条件の下で複数回の探針走査を行った後、電流像を観察したところ、電気伝導性を示す水素終端表面とは異なる状況が観察されたことから、探針走査を通じた物理的接触や電氣的エネルギーの注入により終端水素の脱離が生じていることが確認された。

第 2 年度の平成 19 年度には、高圧合成単結晶および CVD 合成多結晶の表面を用いて、雰囲気制御走査型プローブ顕微鏡内にて水素終端表面の電気伝導を導電 AFM モードおよび STM モードを用いて観察した。この結果、同じ水素終端構造であっても欠陥の少ない高圧合成単結晶では、表面電気伝導性に劣るため終端構造を変化させる前に十分な前処理が重要であることが明らかとなった。また、水素終端処理を、プラズマを用いて効率的に行う場合の条件を明らかにする理論・実験研究を行った。マイクロ波プラズマからの水素イ

オンフラックスが負バイアスによりどのように変化するかを、新たに開発したプラズマ/シース境界条件に基づくモンテカルロシミュレーション法や”その場”のイオンフラックス計測手法により明らかにした。これより 250V という典型的な負バイアス環境においても、実質の水素イオンのエネルギーは約 3eV 程度以下に制限されることが明らかとなった。

第3年度の平成20年度には第2年度で初めて観察された電流像の変化を定量化するため、大気環境下での STM 法により水素終端から酸素終端への表面改質実験を行った。電流密度を定量化するため、まず、電界研磨によって得られたタングステンプローブの先端形状を確認した。この探針を用いた±10V の電圧印加領域において、伝導領域の変化は生じないことが明らかになった。これより、表面 C-H 結合の解離を電子線衝撃のみで生じさせる場合に必要の実質のエネルギー、フラックスが少なくともそれぞれ 10eV、1nA/φ 1μm ≒ 1kA/m² 程度であることが見積もられた。このことは超高真空中でφ 10nm 以下のスポットサイズに 10-100nA の電子を照射可能な AES などを用いた置換反応実験の必要性を示唆している。他方、硫黄ドーパされたダイヤモンドを対象にバルク/表面伝導を測定した。堆積されたままの薄膜においては、硫黄濃度に依存しない高い伝導度が得られ、これは水素終端された表面伝導に起因すると推測された。大気圧環境において 800 °C の熱処理を行うことで表面伝導性は消失し、硫黄ドーパントに比例する電気伝導度が観測された。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

当初の研究計画においては研究の前半において表面終端の熱力学的データを取得することを目的としていた。18年度から本年度までに、超高真空雰囲気におけるガス分子・ラジカル照射による終端構造の改質とその熱脱離温度などの情報を得ることができた。また、雰囲気制御環境下でのプローブ法による表面改質では、一般的な STM や AFM コンタクトモードでの電流印加においては終端元素の脱離がほとんど生じないことが判明した。これらは最終目的である電子照射による表面パターニングのエネルギー領域を明らかにする上で必須の情報となった。これらに加え、プラズマからの水素照射におけるイオンエネルギーや S ドープ薄膜の表面伝導の有無等が明らかとなったが、これらは本研究をデバイス作製へ

と発展させる上で重要な知見となった。以上から、プローブ法によるパターニングという当初目的の完全な成功には至っていないものの、これまでの3年間において当初の研究計画は概ね順調に進展していると判断できる。

4. 今後の研究の推進方策

最終年度においては、まず、超高真空中での電子線照射による終端元素の変化を AES 及び LEED により“その場”観察し、15kV 程度の加速電圧による電子線照射により表面改質がどのように進行するかを明らかにする。その後、雰囲気制御 SPM 装置内にて 5kV までの高い電圧を印加することで表面の改質を生じさせることを狙う。更に、定電圧印加が可能なソースメーターを用い、数分から数時間の電圧印加のもとでの表面改質を試みる。

5. 代表的な研究成果

[学会発表] (計 6 件)

1) 新沢慶介、葛巻徹、光田好孝、「酸素終端ダイヤモンド表面からの脱離過程」第20回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集、2006、東京大学(東京)

2) 諏訪剛史、野瀬健二、光田好孝、「H₂S を用いたCVD多結晶ダイヤモンド薄膜へのイオードーピング」、第21回ダイヤモンドシンポジウム、2007、長岡技術科学大学(長岡)。

3) 諏訪剛史、野瀬健二、光田好孝、「H₂S によるSドープCVD多結晶ダイヤモンド膜の結晶性と電気伝導」、第55回応用物理学会関係連合講演会、2008、日本大学(船橋)。

4) Y. Mitsuda and K. Nose ”Growth and in-situ sulfur doping to diamond thin films in a microwave-plasma chemical vapor deposition”, 17th world Interfinish Congress、2008、Busan、Korea.

5) K. Nose and Y. Mitsuda “A numerical simulation of ion acceleration to negatively-biased substrates in a microwave-plasma chemical vapor deposition of diamond”, 17th world Interfinish Congress、2008/06/17、Busan、Korea.

6) 野瀬健二、光田好孝、「核形成プロセスの異なるダイヤモンド粒子からの電子放出特性」第56回応用物理学関係連合講演会 2009、筑波大学(茨城)

[その他]

1) ウェブページにおける研究概要の紹介
<http://www.ips.iis.u-tokyo.ac.jp/>

2) 研究所一般公開(生研公開)における一般(中高生を含む)向けの研究紹介活動