

平成 22 年 6 月 3 日現在

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 probing method in controlled atmosphere
 研究代表者
 光田 好孝 (MITSUDA YOSHITAKA)
 東京大学・生産技術研究所・教授
 研究者番号：20212235

研究成果の概要（和文）： ダイヤモンドの最表面を終端する元素を制御するため、走査プローブ顕微鏡による電流印加法を試みた。まず、基礎的なデータとなる水素及び酸素終端の熱力学的安定性を超高真空において分析した。さらにダイヤモンドの核形成や水素終端状態の形成で重要となるバイアス印加条件を、マイクロ波プラズマ CVD 法における”その場”計測結果から議論した。トンネル電流が生じる環境において、伝導領域を絶縁領域に改質可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）： Scanning probe microscopy was utilized for controlling the surface termination of diamond by current-induced chemical modification. Stabilities of hydrogen- and oxygen-termination were analyzed in ultrahigh vacuum. Conditions for diamond nucleation and hydrogen termination were discussed on the basis of in-situ plasma analyses in microwave plasma chemical vapor deposition. Surface electric conduction layer caused by hydrogen termination was converted to insulating layer after treatment by tunneling current.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
19 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
20 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
21 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

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、表面、ナノ化学修飾、終端元素

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドが共有結合物質であるため、表面に存在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。例えば、ダングリングボンドを終端する元素が水素の場合には、負の電子親和力・

p型半導体特性・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・高い絶縁性・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。しかし、表面終端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、終端構造をナノレベルで制御するプロセスの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ることで、電子線リソグラフィと同様に、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、制御された雰囲気中で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推測されるが、これらに関する先行研究はない。

こうしたダイヤモンドの表面終端元素に関する研究は、表面物性だけでなく、ダイヤモンドの気相成長メカニズムを議論する上で本質的な情報を与える。ダイヤモンド膜の気相成長においては、C/Hからなる分子・原子、それらのラジカル、イオン種が表面に照射される環境が用いられている。これらにより形成される表面の終端元素の結合エネルギーやその温度依存は、気相成長のメカニズムを明らかにする上で極めて重要となる。

2. 研究の目的

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を行う。これにより得られた熱力学情報を元に、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。

さらに、ダイヤモンドの異種基板上への核形成において用いられるバイアス処理法に着目し、表面へ照射されるイオンのフラックスを定量化し、イオン照射環境により表面終端の制御が可能であるかを評価することを試みた。

3. 研究の方法

表面改質の実験においては 3x4x0.5 mm の(100)単結晶ダイヤモンドおよび CVD 成長多結晶ダイヤモンド薄膜基板を対象とした。ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプの組み合わせにより、到達真空度が 10^{-8} Pa の超高真空槽を実現した。本真空槽に

は(重)水素および酸素の熱解離・照射機構が設置され、ダイヤモンド表面に重水素ラジカル、酸素ラジカルを照射することが可能となっている。他方、ダイヤモンドが設置された基板は PB/PBN ヒーターにより 1300 °C までの温度制御が可能である。また、四重極質量分析器により表面からの脱離種が分析可能である。これらの機構により試料の昇温脱離測定を行った。

ナノレベルの化学修飾の制御には、雰囲気制御型の走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) を用いた。SPM においては液相エッチングにより先端径を 100 nm 程度とした探針および金属コートされた導電性カンチレバーを用いた。

表面へのイオンエネルギーの分析には、マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。雰囲気圧力は 1 から 9 kPa、純水素雰囲気とした。バイアス処理法(BEN 法)における印加電圧と電流の測定にはデジタルマルチメーターを用いた。また、プローブ法によるプラズマ密度・電子温度測定を行った。プローブはアルミナ絶縁管とタングステン線からなるダブルプローブを作製した。同時に、プラズマ発光分光測定を行い、水素/メタン環境下での C2 ラジカルのエネルギー状態を分析した。

4. 研究成果

(1) 表面終端元素の熱力学的安定性

まず、ダイヤモンド表面の水素終端、酸素終端化を行うための処理条件を明らかにする実験を行った。CVD により合成された多結晶ダイヤモンド試料を超高真空反応層に設置した後、試料温度を 1300 K に保った状態で、重水素または酸素をドースすることにより表面の化学修飾を行った。試料表面をオージェ電子分光法および昇温脱離測定法を用いて調べることにより、試料表面のダングリングボンドが導入した元素で終端されていることを確認した。

水素終端に関しては、昇温脱離測定において、およそ 1000 K から脱離が開始され、脱離種が H₂ 分子であることが明らかとなった(図 1)。これらの脱離量はドース量にほぼ比例しており、表面に吸着した水素原子からの脱離であることが確認でき、高温の脱離ではあるが結晶内部に存在する水素によるものではないといえ。

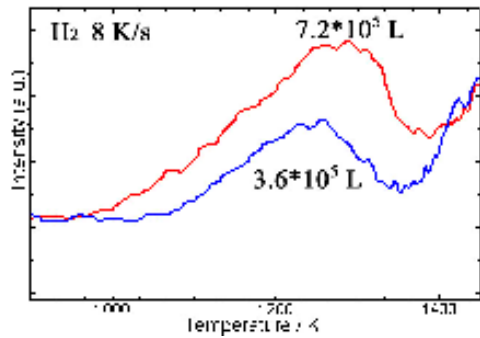


図 1: H₂ 分子の昇温脱離スペクトル。

他方、酸素終端試料の試料温度を行って時間保持しながら 100K ずつ時間的に上昇させた際に観測される脱離 CO および CO₂ 分子のスペクトルを図 2 に示す。

主な脱離種は CO₂ ではなく、CO であり、700 K 付近から脱離が開始されることがわかる。これは表面を終端した酸素分子はダイヤモンドの最表層をエッチングすることを示している。この脱離反応は 700 K という比較的低温から開始され、1100 K 付近で顕著になった。

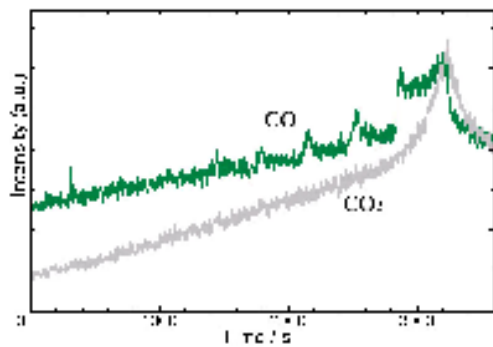


図 2: 昇温脱離測定における CO と CO₂ 分子の脱離。

この脱離反応の前後における RHEED 像を図 3 に示す。脱離反応により表面の結晶性が低下し、電子線回折像からスポットが消失している。これらの構造変化は表面からの CO の引き抜きにより生じたものと考えられる。すなわち、終端酸素の単純な熱脱離においては、ダイヤモンド表面の荒れや欠陥導入が生じることが予想される。

SPM 法においては、基板の熱容量が走査領域での発熱に対して十分に大きいと推測される。本結果は電流印加により熱的な変化が生じて、それが酸素終端を改変させる可能性は少ないことを示している。

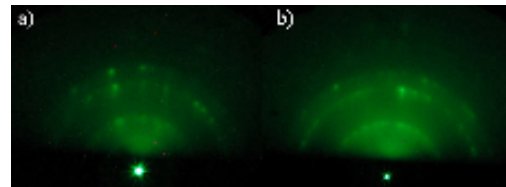


図 3: RHEED 像。a) CO 脱離前。
b) 脱離後。

(2) SPM におけるナノ化学修飾

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。トンネル電流測定条件に置いて、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(図 4)。この時、高さの情報を表すトポグラフィ像にはほとんど変化が見られない。これらの結果は、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を示している。

続いて、高圧合成単結晶および CVD 合成多結晶ダイヤモンドの表面を用いて、雰囲気制御走査型プローブ顕微鏡内において水素終

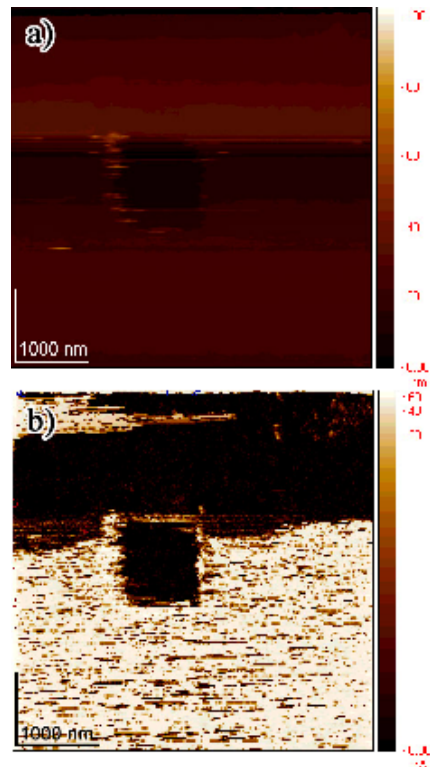


図 4: 観察後に形成された絶縁領域を示す AFM 像。

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より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。

上述の、複数回のトンネル電流測定後の、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±10 V 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実質のエネルギー、フラックスが少なくともそれぞれ 10 eV、1 nA/φ 1 μm ≒ 1 kA/m² 程度であることが見積もられた。この結果は、電子線照射において直接的にダイヤモンド表面にパターンを形成する場合の条件を示している。すなわち、φ 10 nm 以下のスポットサイズに 10-100 nA の電子を照射することが改質の必要条件となる。

(3)表面修飾のための非平衡環境

上述の水素/酸素終端処理を、プラズマを用いて行う場合の条件について理論計算及び実験結果から議論した。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および”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 250 V 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 3 eV 程度以下に制限されることが明らかとなった。このエネルギーでは表面置換反応の促進効果は小さいと考えられ、バイアス印加による表面修飾では、フラックスの増大のみが反応速度に影響を与えるものと推測される。

図 5 にはダブルプローブ法によって得られたプラズマ密度の基板負バイアス依存性を示す。基板への負バイアス印加により、プローブの位置におけるプラズマ密度は減少していることがわかる。このことは、プラズマ球と同程度の大きさを有する基板を通じて電力を投入

することにより、プラズマ密度分布が変化することを示している。基板へのイオン電流の変化は 150 V、3 kPa 以上の環境においては、シース近傍のプラズマ密度が増大することを示していた。これらの実験結果を考え合わせると、プラズマ球の中心が、基板近傍へ近づく変化が生じているものと推測される。これは、バイアス印可による基板へのイオン・ラジカルの高密度の照射を示唆するものであり、効率的な表面改質に応用される可能性がある。

上記条件において、プラズマ発光分光により得られた C2 ラジカルの発光強度とエネルギー状態を図 6 に示す。負バイアスを印加することにより C2 からの発光強度が低減していることがわかる。これより、バイアス印加により C2 ラジカルの密度が低減しているものと推測される。同じ条件下において、C2 の rotation 及び vibration のエネルギーは増大することがわかる。これらも、バイアス印加

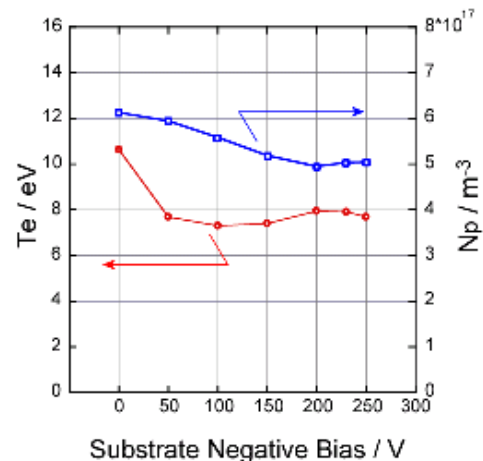


図 5: C2 ラジカルの発光強度と vibration、rotation エネルギーのバイアス電圧依

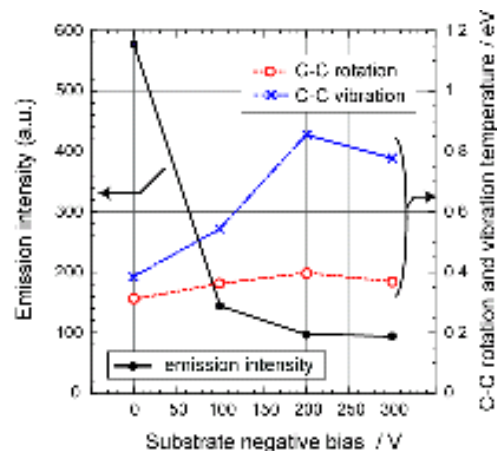


図 6: ダブルプローブによって得られたプラズマ密度と電子温度。

により炭化水素種、水素分子の解離が促進することを意味している。これらの結果から、単純なマイクロ波プラズマへの暴露において表面が水素終端化されない場合には、バイアス印加により活性なラジカルのフラックスを増大させる手段が有効となることがわかる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. K. Nose and Y. Mitsuda “Investigations of energy and flux of ions for diamond nucleation in microwave plasma chemical vapor deposition”, Proceedings of the 19th International Symposium on Plasma Chemistry, No. 541, p. 1-4 (2009). 査読あり.

〔学会発表〕(計15件)

1. 板倉祥哲、松本益明、福谷克之、岡野達雄、平川和彦、野瀬健二、光田好孝、谷口昌宏、西川治。“InAlAs/InGaAs 多重量子井戸ヘテロ界面 2次元電子系からの電界電子放出” 17a-Za-1 第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月17日、東海大学(神奈川)。

2. 野瀬健二、光田好孝。“気相合成ダイヤモンド粒子からの電子放出の面内分布” 18p-TV-10 第57回応用物理学関係連合講演会 2010年3月15日、東海大学(神奈川)。

3. 野瀬健二、光田好孝。“バイアス処理におけるダイヤモンド核形成条件のプラズマ診断とイオンエネルギー分布の数値計算” 第23回ダイヤモンドシンポジウム、2009年11月19日、千葉工業大学(千葉)。

4. 藤田龍平、野瀬健二、光田好孝。“H₂S ガスを用いた S ドープ多結晶ダイヤモンド膜の作製” 第23回ダイヤモンドシンポジウム 2009年11月18日、千葉工業大学(千葉)。

5. 野瀬健二、光田好孝。“マイクロ波プラズマ CVD におけるダイヤモンド核形成環境” 第6回ヤングメタラジスト研究交流会、2009年10月22日、東京工業大学(東京)。

6. K. Nose and Y. Mitsuda. “Investigations of energy and flux of ions for diamond nucleation in microwave plasma chemical vapor deposition, International Symposium on Plasma Chemistry, July 30, 2009, Bochum, Germany.

7. 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

年4月1日、筑波大学(茨城)。

8. 野瀬健二、光田好孝。“立方晶窒化ホウ素への置換型不純物が形成するエネルギー準位の計算” 第22回ダイヤモンドシンポジウム 2008年10月21日、早稲田大学(東京)。

9. K. Nose and Y. Mitsuda. “A numerical simulation of ion acceleration to negatively-biased substrate in a microwave-plasma chemical vapor deposition of diamond.”, 17 th World Interfinish Congress, June 17, 2008, Busan, Korea.

10. Y. Mitsuda and K. Nose. “Growth and in-situ sulfur doping to diamond thin films in a microwave-plasma chemical vapor deposition.”, 17 th World Interfinish Congress, June 16, 2008, Busan, Korea.

11. 野瀬健二、諏訪剛史、光田好孝。“ダイヤモンド核生成環境における照射イオンのエネルギー及びフラックスの定量化”、表面技術協会 第117回講演大会 2008年3月12日。日本大学(津田沼)。

12. 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年3月7日、日本大学(船橋)。

13. 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ンドーピング”、第21回ダイヤモンドシンポジウム、2007年11月21日、長岡技術科学大学(長岡)。

14. 野瀬健二、諏訪剛史、光田好孝。“高圧プラズマ CVD 環境における負バイアス基板へのイオンエネルギー分布の理論予測” 第21回ダイヤモンドシンポジウム 2007年11月21日、長岡技術科学大学(長岡)。

15. 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、2006年11月21日、東京大学(東京)。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

毎年5月末-6月初旬に開催される「駒場リサ

一チキャンパス公開」において、研究成果を公開した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

光田 好孝 (MITSUDA YOSHITAKA)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235

(2) 連携研究者(H18)

葛巻 徹(KUZUMAKI TORU)

研究者番号：50396909