

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760489  
 研究課題名(和文) ダイヤモンドの窒素終端構造の形成と電気伝導性評価  
 研究課題名(英文) Nitrogen termination of diamond surface and its electric conductivity  
 研究代表者  
 野瀬 健二 (NOSE KENJI)  
 東京大学・生産技術研究所・助教  
 研究者番号：10451882

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドの表面に化学結合した元素の分析とそれに誘起される真空中への電子の電界放出特性を測定した。アンモニア水溶液中での電気化学反応においては、窒素原子を伴う終端化ではなく、水溶液中の酸素終端が優先的に生じた。こうした表面終端構造を作製する過程で、微小かつ鋭い結晶のエッジを有するダイヤモンドの粒子が得られ、そこから低い印加電界強度から電子が放出する現象を確認した。

研究成果の概要(英文)：Surface termination of diamond and its electric conductivity were examined. Electro-chemical reaction in ammonia water resulted not in the termination containing nitrogen but in the oxidation of the surface. It was found that small diamond particles were deposited on the substrate surface. These particles have sharp crystal edges characterized by crystal habits, exhibited electron emission at relatively low electric field in vacuum.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ダイヤモンド、表面、プラズマ、終端、気相合成、電気伝導、電子放出

## 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは 5.5 eV ものバンドギャップを有し、ドーパンを含まない状態で良好な絶縁性を示す。この科学的常識を覆したのが Landstrass らによる、ダイヤモンド表面を水素原子で被覆した場合に生じる電気伝導に関する報告である。この現象は大気中でも安定に保持されることが確認され、ダイヤモンドにおける表面伝導 (Surface conduction: SC) と認識されるに至った。この

特異な二次元伝導に関しては、表面科学や電子デバイス工学の分野からの注目が集められ、実用化には至らないものの、化学センサーやモノポーラの電子デバイスが実現可能であることが示された。

ダイヤモンドの終端元素に関しては専ら、水素と酸素のみが研究対象とされてきた。これらの研究においては、終端元素の熱力学的安定性や化学構造、脱離に伴う表面反応などが明らかにされつつある。しかしながら、表

面伝導におけるキャリア生成の起源や電子の電界放出のメカニズムは十分には理解されているとはいいがたく、H、O以外の元素による終端や、それらが引き起こす表面の物理・化学状態は未解明である。

他方、フラットパネルディスプレイや高効率の光源に応用可能な電子放出特性に関して、ダイヤモンドの負性親和力 (Negative electron affinity: NEA) との関連が議論されている。すなわち、電子親和力を含む表面近傍の電子状態が、終端元素によってどのように変化し、それが電子の電界放出特性に与える影響は関連分野の研究者の興味の対象となっている。単純な水素終端に関して、表面近傍のバンド構造は結晶の面方位やドーパントによって大きく異なり、これらが電子放出特性に与える影響を明らかにすることは、本研究分野における重要な課題であった。

## 2. 研究の目的

このような背景の下、表面における電気伝導や表面からの電子放出現象を理解するために、水溶液中の反応における窒素終端化の可否を探ることを第一の目的とした。処理後の表面分析による窒素原子の検出や構造分析により、終端状態の変化を明らかにすることを狙った。さらに、終端と電子放出との関連を探るため、粒子形状のダイヤモンド表面を水素/酸素終端化させうることを確認し、それらの電子放出特性を評価することを目指した。

## 3. 研究の方法

電子放出や表面伝導に関しては、多くの研究報告において、物理的メカニズムが議論しやすい平面状態の単結晶ダイヤモンドが研究対象とされてきた。本研究では、電子放出素子への応用を考慮し、数 nm 以下の鋭利な凹凸を多数有するダイヤモンド粒子を研究対象に選択した。これにより終端状態が表面特性に強く影響を与え、表面状態のわずかな変化を鋭敏に検知できると考えた。

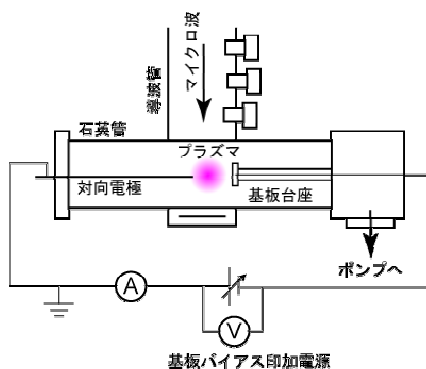


図 1: マイクロ波プラズマ CVD 装置模式図。

粒子状のダイヤモンドは無機材研型マイクロ波プラズマ CVD 装置を用い、シリコン基板上に形成した。装置の模式図を図 1 に示す。2.45 GHz のマイクロ波電源と導波管、石英ガラス性の反応管からなる。反応ガスにはメタン/水素混合雰囲気を用いた。反応の圧力は 6 kPa とした。粒子密度を向上させるため、堆積初期に基板に負バイアスを印加する Bias enhanced nucleation (BEN) 法を用いた。

ダイヤモンド薄膜や粒子を形成するメカニズムをより詳細に理解し、表面形成の基礎的な情報を得るため、BEN 法におけるプラズマシース中でのイオンの加速を Monte Carlo シミュレーション (衝突における散乱角度を厳密に考慮した新規プログラムを作成) により計算し、表面に衝突するイオンエネルギーやフラックスを予想した。これにより、6 kPa という比較的高い圧力において高密度のダイヤモンドの核が形成する現象を分析した。

作製された粒子の形状や基板面内での密度分布は走査型電子顕微鏡により観察した。表面の終端元素はオージェ電子分光装置および X 線光電子分光装置により評価した。他方、表面からの電子放出特性は超高真空槽とエレクトロスコープからなる電子放出特性評価装置を用いた。図 2 に評価のために設計・製作した電極の構造を示す。面内の電子放出点の分布や平均的な電子放出量を測定するため、平行平板型の電極構造を採用した。

## 4. 研究成果

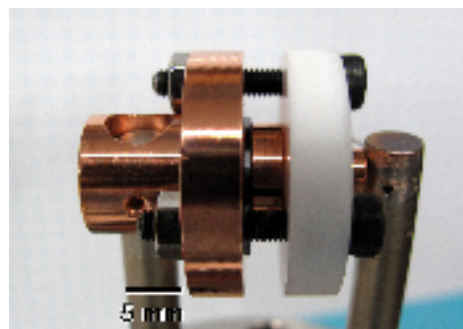


図 2: 電子放出特性評価のための電極構造。

シース中のイオン加速の数値計算結果を図 3 に示す。本結果は 6 kPa の圧力下において、典型的な負バイアス値である 200 V を印加した場合にはイオンエネルギーの平均値はただが数 eV であることを示している。本分野において広く認知されているイオン衝撃モデルにおいては、80 eV 以上のエネルギーを有するイオンの基板面への衝突が核形成を誘起しているとされてきた。これに対して、今回の結果は 6 kPa という比較的高い圧力においては、既存のイオン衝撃モデルで

は核形成が説明できないことを示唆している。

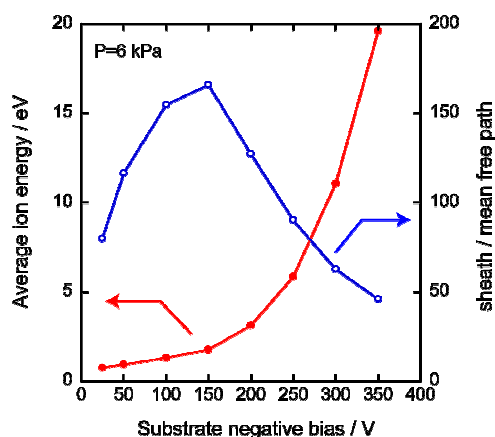


図 3: 基板負バイアスに依存した表面でのイオンエネルギーの平均値とシース内での平均衝突回数。

他方、基板へのイオン電流の”その場”計測結果を図 4 に示す。2 kPa 以下においては上に凸の collisional sheath condition に合致した電流-電圧特性が観察される。これは、今回測定された 250 V 以下の負バイアス領域において、シース/プラズマ境界でのイオン密度がほぼ一定に保たれていることを示唆している。他方、本研究において対象とされている 3 kPa 以上の圧力領域においては、イオン電流は下に凸の曲線を描いており、150 V 以上の電圧領域において電流値が急激に増大する特異な現象を示した。これはバイアス印加によりシース端でのイオン化が促進されることにより説明された。これらの結果は、バイアス印加により、基板近傍のプラズマ状態が変化し、それにより核形成が促されているという新たなモデルを支持するものである。

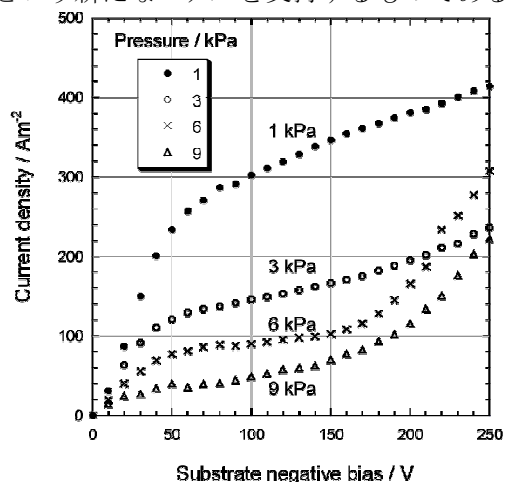


図 4: 基板負バイアスに依存した表面へのイオン電流値。

このような手法で形成された粒子形状の

ダイヤモンドの電子顕微鏡(SEM)写真を図 5 に示す。粒子サイズは 200- 300nm 程度であり、その表面は鋭い結晶癖面より形成されていた。

このような粒子をアンモニア水溶液中での電気化学反応により表面がどのように変化するかを測定した。まず、処理前(as-depoisted)の状態では、多結晶ダイヤモンド表面は水素終端されており、酸素原子はほとんど検出できないことが AES による単一粒子の表面状態の計測から明らかになった。その後、水溶液中で本試料をカソードとして電気化学反応を生じさせ、表面状態の変化を測定した。こうした反応において窒素原子を伴う終端化は生じず、酸素原子による終端が優先的に生じることが明らかとなった。このことは、三つの不對電子からなる窒素終端がダイヤモンド表面上では、不安定であることを示唆している。また、同じく溶液反応において形成される  $\cdot\text{NH}_2$  基に関しても、ダイヤモンドにおけるダングリグボンド間隔が狭いことを考慮すれば、立体障害により高い被覆率は得られ難いことを推測させる。

続いて、微小かつ鋭い結晶のエッジを有す

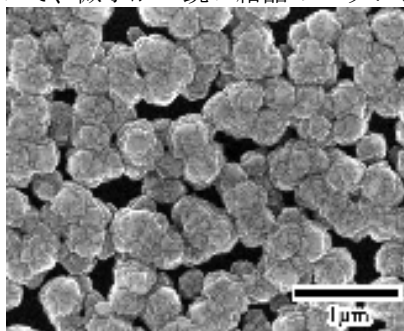


図 5: 堆積された粒子形状を有するダイヤモンド。表面は鋭利な結晶で覆われている。

るダイヤモンドの粒子に対して、表面状態と電子放出特性との関係を調べた。これらの微小な粒子により覆われた表面から、1-2 MV/m という極めて低い電界強度において電子が放出する現象が見出された。長期の安定性を評価する試験において、24 時間以上の継続した電子放出が可能であることが確認された。

これまでにダイヤモンド表面に意図したピラミッドやウィスカー形状を作製することで真空中への電子放出の閾電界強度が低減されることが報告されていた。これに対して本研究では、自発的に形成されるダイヤモンド粒子が微小な結晶粒からなり、表面が水素終端されることにより、電子放出が効率よく生じていると予想された。他方、上述の表面終端を酸素化することにより、これらの低電界強度での電子放出は消失することが実験的に確認された。これらの結果は、鋭い

稜や頂点を有するダイヤモンドの微結晶からなる粒子からの電子放出が、表面終端に強く影響を受けることを意味するものである。

最後に、これらの電子放出特性の詳細について述べる。図 6 に電子放出における電流-電圧特性の Fowler-Nordheim プロットを示す。電界放出が開始された後は、表面の空欠領域におけるトンネル電流が全電流を支配していることがわかる。この時のポテンシャルの高さは 0.02-0.035 eV 程度と求められた。ダイヤモンドの表面でのポテンシャル障壁を 1 eV と推測すると、電界集中係数は 150 から 350 程度と算出される。単一のカーボンナノチューブにおける電界集中係数は 100 程度であることが報告されており、電子放出が可能な微小エミッターを多数有するダイヤモンド粒子が、電子放出に非常に適した構造であることが推測される。

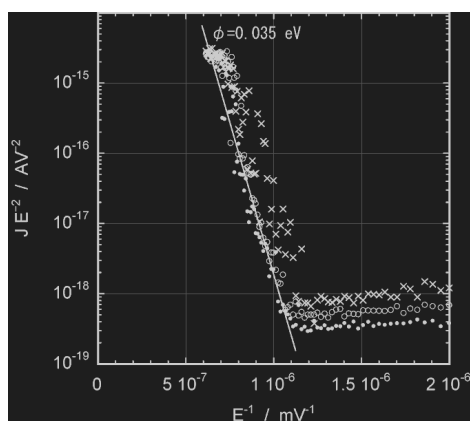


図 6: 電子放出特性の Fowler-Nordheim プロット。

## 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 2 件)

① K. Nose and Y. Mitsuda. “Investigations of energy and flux of ions for diamond nucleation in microwave plasma chemical vapor deposition”, Proceeding paper of the 19<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, No. 541, p. 1-4 (2009), 査読無し。

② K. Kojima, K. Nose, M. Kambara, T. Yoshida. “Effects of magnesium doping on growth and electric conductivity of nanocrystalline cubic boron nitride thin films” Journal of Physics D: Appl. Phys. 42 No 055304, p. 1-5 (2009). 査読有り。

(2) [学会発表] (計 9 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。

⑤ 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.

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年4月1日、筑波大学、茨城。

⑦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。

⑧ 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<sup>th</sup> World Interfinish Congress, June 17, 2008, Busan, Korea.

⑨ Y. Mitsuda and K. Nose. “Growth and in-situ sulfur doping to diamond thin films in a microwave-plasma chemical vapor deposition.”, 17<sup>th</sup> World Interfinish Congress, June 16, 2008, Busan, Korea.

[図書] (計 1 件)

① K. Nose and T. Yoshida edited by Y. Kawai et al., Wiley-VCH, “Industrial Plasma Technology”, 2010, p. 315-334.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

①ホームページ等

<http://www.ips.iis.u-tokyo.ac.jp/>

において研究の概略を公開している。

②2008年5月29-31日、2009年5月28-30日に開催された「駒場リサーチキャンパス公開」において、一般向けのポスターセッションとして研究成果を公開した。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

野瀬 健二 (NOSE KENJI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10451882