

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600085

研究課題名(和文) 高品質ダイヤモンドにおける負性電子親和力表面の液中再生プロセスの開発とその応用

研究課題名(英文) Restoration of negative electron affinity feature on high-quality diamond surfaces using liquid process

研究代表者

伊藤 利道 (Ito, Toshimichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00183004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面から電子が取り出しやすくなる負性電子親和力(NEA)状態のダイヤモンド表面を簡単に再生できるプロセスを開発し、それを活用することを目指し、まず、高品質マイクロ波プラズマCVDダイヤモンドNEA表面を一旦正の電子親和力状態にした後、液中で適切に超音波処理した結果、そのプロセスによりNEA表面状態を回復できる可能性を見出した。次に、走査型電子顕微鏡で得られる局所的2次電子信号強度の定量解析に基づいたNEA状態の簡便な半定量評価方法を提案し、その提案方法を適用しダイヤモンドの結晶品質評価ができる可能性を示した。しかし、当該再生プロセスの制御性の向上や機構解明は今後の研究に委ねられた。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a conventional process to restore negative electron affinity (NEA) features for which electrons can be easily emitted from the solid surface, a high-quality microwave-plasma CVD diamond having a NEA surface that was converted to a positive electron affinity has been treated suitably with ultrasonic vibrations in a special solution, leading to the fact that its NEA feature can be restored partially. Then, a possible semi-quantitative characterization method of the diamond NEA feature has been proposed that is based on a quantitative analysis of local secondary electron signal intensity measured with a conventional scanning electron microscope. However, both improvement of the controllability and clarification of the mechanism of the concerned NEA restoration process have been put to a future study.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：CVDダイヤモンド マイクロ波プラズマCVD 液中プロセス 負性電子親和力 超音波 キャビテーション

1. 研究開始当初の背景

エネルギーギャップ 5.5eV のダイヤモンドは、伝導帯最下端が(固体(ダイヤモンド)外の)真空準位と概ね同じエネルギー位置を占めるため、ダイヤモンド表面の修飾状態の適切な変化によりダイヤモンド中の価電子の波動関数の固体外への染み出し具合が変わると、電子親和力が正(PEA)にも負(NEA)にもなる数少ない材料である。ダイヤモンドの NEA 表面は、水素プラズマ処理により容易に形成されるが、大気中における NEA 表面状態の安定性は低く、PEA 表面状態に変わりやすいことが知られている。これまでのところ、ダイヤモンドの NEA 表面状態を再生するには、PEA 状態化した表面を再度水素プラズマ処理するしか方法がなかった。

一方、近年我々は、NEA 表面状態から PEA 表面状態に変化したダイヤモンド試料に対して、大気中で局所的圧力を適切に印加することにより、再び NEA 表面状態に変化すると思われる現象を見出した。

2. 研究の目的

上記の局所圧力印加による電子親和力の変化は、ダイヤモンド表面の修飾状態が局所圧力印加により変化する現象である可能性を示唆している。そこで本研究では、局所的圧力印加による NEA 表面状態の回復の可能性及びその活用性を明らかにするため、(1)ダイヤモンド NEA 状態表面を一旦 PEA 状態化した表面を対象として、大気中処理による簡便な NEA 状態再生プロセスを開発する、と共に(2) NEA ダイヤモンドから放出される低エネルギー電子の活用について基礎的知見を得る、ことを目的とする。

3. 研究の方法

マイクロ波プラズマ(MWP)CVD 法により作製した高品質ダイヤモンドの表面を水素プラズマ処理により NEA 表面状態にし、適切な方法で酸化処理し、一旦 PEA 状態化した後、超音波振動により誘発されるキャビテーションに基づく衝撃波効果を活用して、液中のダイヤモンドへ局所的圧力印加が生じる可能性、並びに、当該液中プロセスにより、再度 NEA 表面が得られる可能性を調べることにより、NEA 表面状態の簡易再生プロセスとしての適合性を調査した。

一方、NEA 表面を有する高品質ダイヤモンドの走査電子顕微鏡(SEM)像(2次電子像)は、バルク内部から表面まで伝導帯中を拡散できる電子数も反映されると考えられ、当該試料の NEA 状態の半定量的評価に使用できる、と期待される。即ち、ダイヤモンド表面の任意の微小領域から低エネルギー電子を局所的に放出させる場合に有効と思われる「SEMを用いた電子線照射により」局所的に励起された電子が伝導帯中を試料表面まで拡散する効率が結晶品質と相関があるため、NEA 表面からの低速電子の効率の良い放出

率、即ち SEM の 2 次電子の放出率(強度)の半定量的解析方法を発展させた。また、ダイヤモンド NEA 表面における品質評価に関する SEM の 2 次電子強度の局所的計測の有用性を調査した。

4. 研究成果

ケルビンフォース顕微鏡(KFM)による表面電位像は、表面の局所的電子親和力と直結したデータを提供する、と考えられる。大気中 KFM を用いて計測される試料の表面電位の再現性や定量性を向上させるために必要となる、表面電位の基準として試料上に堆積した Au 薄膜と Pt 薄膜の有用性を調査した結果、Au 薄膜の方はその目的に概ね(0.1 V 以内の再現性で)適することが分かった。

そこで、アンドープ単結晶 CVD ダイヤモンドの NEA 表面の一部に堆積した Au 薄膜を基準として、その表面をオゾン処理により PEA 化した場合の KFM データの解析により、水素終端状態では 0.4 eV 以上の NEA 状態となっており、酸素終端状態ではダイヤモンドのフェルミ準位がバンドギャップに中央にあるとすると過去の報告値¹⁾に概ね一致する 1.7 eV の PEA となっていることが確認された。

超音波処理中の液中圧力の時間変化を測定したところ、例えば、図 1(a)のような圧力波形やその周波数成分がフーリエ解析により得られた。しかし、得られた時間波形は、超音波洗浄器のメーカーや発振周波数に対する依存性がかなり大きいことが分かった。

また、超音波ホモジナイザー用の直径約 6 mm のロッドの先端から液中に超音波振動を印加した場合に得られる液中圧力の時間波

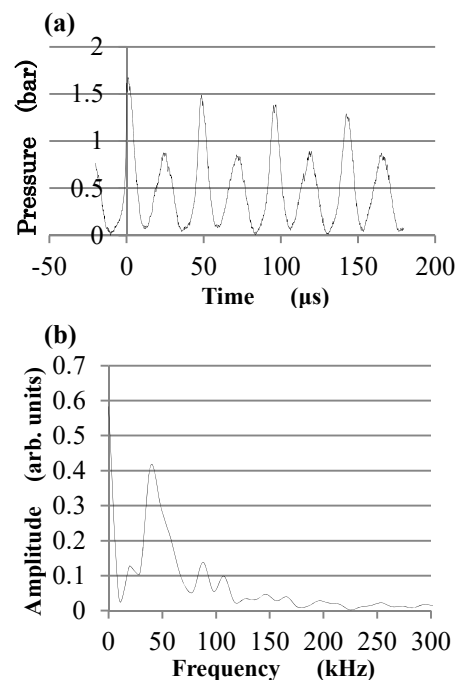


図 1. 汎用超音波洗浄器を用いて水中に超音波振動を印加した場合に衝撃波センサーによって得られた水中圧力の(a) 典型的時間変化と(b) その周波数成分(印加超音波周波数: 42 kHz).

形は、汎用超音波洗浄器で観測されたものとは全く異なることや、液中でキャビテーションが生じ始める大凡の超音波投入電力密度が得られる可能性があることが分かった。しかし、液中では当該ロッド先端から超音波が複雑に伝搬するとの報告があるため、本研究で得られたこれらの知見を確たるものにするには、更なる研究と解析が必要であると結論された。

このような液中圧力波形を有する超音波洗浄器を用いて、サブミクロン～数十ミクロンのダイヤモンド微粒子を分散させた液中（ダイヤモンドの NEA 状態ができるだけ変化しにくい液体中）で、PEA 単結晶試料の超音波印加処理を 60 分間行ったところ、図 2. に示すように、不均一ではあるが、当該試料に NEA 表面状態を回復することができた。

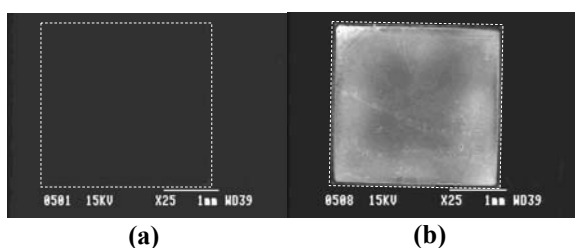


図2. (a)過塩素酸処理により酸素終端(PEA)状態化したホモエピタキシャル(001)ダイヤモンド試料(大きさは3mm角)の典型的な SEM 像、及び(b)その試料に、60 分間の超音波処理プロセスを行った後の試料の SEM 像。両者の SEM 像観察条件は同一であり、白色の点線は試料の大凡の位置を示す。

一方、Si 上に MWPCVD 法により形成した多結晶ダイヤモンド膜試料について、同様に一旦酸素終端化した後、当該超音波プロセスを行うと、限られた領域ではあるが、NEA 表面状態回復を示唆する SEM(2 次電子)像が得られた。

観察された NEA 回復状態を半定量的に解析するため、試料の品質の均一性が高い単結晶ダイヤモンドを用いて、以下の解析を行った。観察領域を 200×200 個の微小領域(セル)に分割し、個々の微小領域から得られるデジタル化された 2 次電子信号強度 V_{out} に対して、入射電子線強度 I_{in} の 1 次関数で近似的に表すことにより、個々の一次微係数 dV_{out}/dI_{in} を当該微小領域の相対的電子放出率として解析した。その結果、水素終端(NEA)状態の電子放出率の典型的な値は、酸素終端(PEA)状態の値に比べ、2 桁程度大きいことが判明した。

一旦 PEA 化した単結晶 CVD ダイヤモンド試料の中で当該液中超音波プロセスにより NEA 状態を回復した領域について、上記の相対的電子放出率を当該超音波プロセスの前後で調べたところ、その値は、PEA 化前の NEA 状態のときの値に比べ、小さくなる傾向があることが判明した。これは、試料の NEA 回復過程が中途であり、採用した超音波処理プロセスが NEA 回復プロセスとして十分に

は適性化されていないことを意味している。

次に、ダイヤモンド NEA 表面から固体外へ放出される低速電子の活用について検討した結果を以下に述べる。微斜面(001)高压合成(HPHT)Ib 基板(通常、欠陥がかなり含まれる)に MWPCVD 法により 5 時間(膜厚は約 20 μm)ホモエピタキシャル成長させたダイヤモンド薄膜層は、カソードルミネッセンス(CL)法により、高品質領域が大部分を占めることが確認された。この試料の SEM 像(2 次電子像)を図 3 に示すが、無数の黒い(電子放出率の低い)点状や線状の像が得られており、用いた Ib 基板の表面近傍にはホモエピ成長に影響を与える欠陥が多く含まれていたことが分かる。また、Si 上に CVD 成長した多結晶ダイヤモンド膜試料について、多くの場合、(111)面と(001)面を自形面として成長することが知られているが、得られた 2 次電子放出量は(001)面の方が多く、高品質であると判断された。このように、SEM を用いて上記の電子放出率の定量化を行うと、 $1 \times 10^{-11} \text{A}$ 程度の微小電流により、SEM で議論できる程度の微小領域における結晶品質がより定量的に評価できるため、その有用性は高いと言える。

5.5 eV のバンドギャップを有するダイヤモンドの結晶品質評価では、従来は、10~20 kV 程度の電子線を用いた簡便なキャリア励起法を使用する CL 法により得られた自由励起子の発光強度の試料内分布に基づいてしばしば議論されていた。これに対し、より微小な照射電流を用いて得られる、より簡便な電子放出率の定量化を通じて、ダイヤモンドの結晶品質について詳細に議論できる可能性が本研究成果の一つとして示された。

しかし、上記電子放出率は、微小領域における結晶品質と NEA 表面状態(の回復度)の両方に強く依存するため、上記電子放出率を有効に活用するには、当該微小領域表面の NEA 状態の評価が重要となる。従って、当該

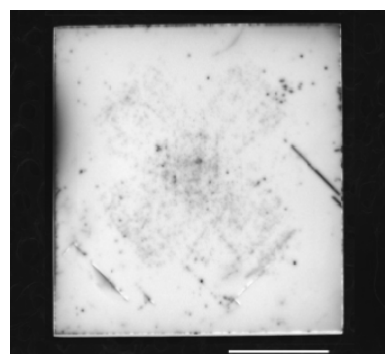


図3. HPHT Ib ダイヤモンド基板(サイズ3mm角)の上に、マイクロ波プラズマ CVD 法によりホモエピタキシャル成長した水素終端(NEA)状態の高品質 CVD ダイヤモンドの典型的な SEM(2 次電子)像 (長さを表すバーは 1 μm)。黒い領域や構造は、それらの近傍では伝導帯へ励起された電子が減少しており、結晶品質が良くないことを示唆する。

微小領域表面の NEA 状態の評価方法、例えば KFM を併用することが、本研究で提案された微小電流励起による電子放出率に基づく結晶品質評価には必要である。

以上のように、本挑戦的萌芽研究で採用したダイヤモンドの NEA 表面状態の液中回復プロセスについては、その有効性は確認されたものの、当該研究の研究期間では、残念ながら、再現性に欠ける研究結果しか得られず、試料(大きさは数 mm 角)全体にわたる一様な NEA 表面状態の回復も困難であったため、今後、当該プロセスの制御性の向上や機構解明を目指し、更なる研究を行う必要がある。

<参考文献>

1) M. Tachiki, et al. : Surf. Sci. **581** (2005) 207.

5. 主な発表論文等

再現性が向上した時点で、学会発表や論文誌への発表を行う予定。

[その他]

ホームページ等

<http://daiyan.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 利道 (ITO, Toshimichi)

大阪大学 大学院工学研究科 教授

研究者番号 : 00183004