

Title	CVDダイヤモンドにおける修飾表面の作製と評価に関する研究
Author(s)	中村, 純
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46868
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	中村純
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20348 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電気工学専攻
学位論文名	CVD ダイヤモンドにおける修飾表面の作製と評価に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 利道 (副査) 教授 伊瀬 敏史 教授 熊谷 貞俊 教授 辻 毅一郎 教授 佐々木孝友 教授 杉野 隆 教授 西村 博明 教授 中塚 正大 教授 斗内 政吉

論文内容の要旨

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科博士後期課程（電気工学専攻）で行った次世代電子デバイスへの応用が期待される CVD ダイヤモンドの表面に対する修飾とその評価に関する研究で得られた成果についてまとめたものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、高品質 CVD ダイヤモンド表面を STM を用いて原子スケールで観察した結果について述べた。合成後の CVD ダイヤモンド (100) 試料を超高真空中で加熱処理を行うと、試料温度が上昇するにつれて一部に 3×1 構造のような中間状態を形成しつつ、最終的には整列した 2×1 構造が表面の大部分を占める状態へと変化することを明らかにした。またその間の表面伝導性の変化についても述べた。

第 3 章では CVD ダイヤモンドの表面酸化過程について述べた。CVD ダイヤモンド表面を酸素雰囲気中アニールによって緩やかに酸化していく過程で STM を用いた観察によってその表面構造がどのように変化するかを明らかにした。酸化初期の状態から得られた STM 像から、酸化サイトと非酸化サイトが混在する 4×1 超構造が酸化初期段階で形成されるモデルを提案した。更に酸化を進めると STM 像で観察される状態が変化し、これらの結果から各サイトが酸素原子を含む 2×1 構造へ変化しているという酸化過程モデルを示した。

第 4 章では、CVD ダイヤモンド表面に高い電子放出率を与えるための全く新しい手法について述べた。従来の方法に比べ遙かに簡便な、表面に機械的ストレスを与えるというスクラッチプロセスによって CVD ダイヤモンド表面の劇的な電子放出率向上を果たせることを SEM・PEEM を用いて示した。またこの新手法が有効となる表面状態についての検証を行い、電子放出率が低下したさまざまな状態に対して効果があることを示した。

第 5 章では、第 4 章で述べた新手法によって得られた表面状態の XPS を用いた評価について述べた。炭素についての XPS スペクトルから、スクラッチ処理によって CVD ダイヤモンド試料表面の仕事関数が明確に低下し、さらに表面欠陥状態に変化があることを示した。酸素についての XPS スペクトルからは、表面の酸素量が減少することなく高い電子放出率が得られることを明らかにした。これらの結果から OH 終端によって負性電子親和力を持つ表面へと修飾している可能性を示した。

第6章では本研究で得られた成果を総括し、結論を述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、様々な優れた物性定数を有するため次世代エレクトロニクス材料の一つとしてその研究進展が期待されている化学気相合成 (CVD) ダイヤモンドに対して、電子デバイス化に際して重要な研究課題の一つである、様々な表面修飾状態の形成とその評価に関する研究を行い、得られた成果をまとめたものである。主な研究成果は以下の通りである。

- (1)従来は困難だった、実用的な成長レートを維持しつつ高品質試料を合成できる高出力マイクロ波プラズマ CVD 法により作製した水素終端高品質 CVD ダイヤモンド C(100):H 表面を、超高真空中でアニール処理を行いながら、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて詳細に原子スケール観察することにより、次のことを明らかにしている。C(100):H 表面は、アモルファスの構造を多く含む as-grown の初期状態から、アニール温度が上昇するにつれて、 2×1 構造と 1×1 構造が交互に並ぶ 3×1 構造を一部に含む中間状態を経て、約 600°C を超える超高真空中アニール後に整理した 2×1 構造が支配的な状態へと変化する。また、その間の表面電気伝導性の変化との相関も述べている。
- (2)C(100):H の表面酸化過程について、STM 観察によって調べた結果、酸化初期の状態では $0.3\sim 0.35\text{ nm}$ 間隔の原子列が、さらに酸化を進めると、 0.25 nm 間隔の原子列構造が観察されることを明らかにしている。また、これらの観測結果に基づき、水素終端 C(100):H 2×1 構造から、最表面の炭素がエーテル結合となって酸化されているサイトと酸化されていないサイトが混在する C(100):H:O 4×1 超構造を経て、各サイトがエーテル結合による酸素原子を含む C(100):H:O 2×1 構造へ変化するという酸化過程モデルを提案している。
- (3)CVD ダイヤモンド (100) 表面の電子放出量を大幅に高めることができる全く新しい手法を発見している。従来の負性電子親和力 (NEA) 表面の形成方法とは全く異なった、試料表面に移動する圧力を印加する「スクラッチプロセス」によって劇的な電子放出率向上を果たせることを、走査型電子顕微鏡 (SEM) や光電子放出顕微鏡の観察により明らかにしている。従来法で形成された水素終端ダイヤモンド NEA 表面に比べて全く劣らない高い電子放出率が本形成方法で実現されること、並びに、強い酸化処理や高温真空中アニールにより電子放出率が著しく低下した表面状態であっても電子放出率の明瞭な増大があること等、本手法が有効となるダイヤモンドの表面処理状態を詳細に調べている。
- (4)スクラッチプロセスを行った試料の表面状態について、X線光電子分光スペクトルや SEM 像の詳細な解析を行い、スクラッチプロセスによってダイヤモンド (100) 表面の仕事関数が低下していること、並びに、表面の欠陥状態にも変化があることを見出している。また、スクラッチプロセス後のダイヤモンド表面に存在する酸素量は、酸化表面と比べて殆ど減少することなく、スクラッチプロセスは酸素を多く含む表面状態で電子放出量を増大させていることを明らかにしている。更に、これらの結果に基づき、電子放出量の増大が期待される表面構造モデルを提案している。

以上のように、本論文は、次世代電気・電子材料の中でも特に優れたいくつかの物性定数を有し、電子デバイスへの応用が期待されている CVD ダイヤモンドについて、アニール温度依存性や酸化処理を行うことによりその表面修飾状態を制御し、それらの原子構造及び電子状態について詳細に調べることにより、多くの新たな知見を得ている。また、高い電子放出率を有するダイヤモンド表面形成方法を新たに見出しており、CVD ダイヤモンドの次世代電子放出素子への応用に繋がる研究成果を上げている。よって、本論文は、電気材料物性工学に関する研究進展に貢献しており、博士論文として価値あるものと認める。