

東海大学大学院平成 25 年度博士論文

ダイヤモンド薄膜の表面に形成された
p 型伝導層の電気特性
およびガスセンサへの応用に関する研究

指導 千葉雅史教授
木村英樹教授

東海大学大学院総合理工学研究科
総合理工学専攻

春田憲一

目次

第 1 章 序章	1
1-1 はじめに	1
1-2 大気汚染とガスセンサに対する要求	3
1-2-1 大気汚染と NO ₂	3
1-2-2 NO ₂ の測定法とその問題	4
1-2-3 ガスセンサに対する要求	7
1-3 ダイヤモンドについて	9
1-3-1 ダイヤモンドの基礎的物性	9
1-3-2 ダイヤモンドの表面構造	12
1-4 ダイヤモンドの合成	13
1-4-1 ダイヤモンド合成の歴史	14
1-4-2 低圧気相合成法の種類	15
1-5 ダイヤモンドのエレクトロニクスへの応用	18
1-5-1 ドーピング	19
1-5-2 p 型表面伝導層について	19
1-5 高配向ダイヤモンド薄膜について	22
1-6 研究の目的と意義	25
1-7 本論文の構成	27
第 1 章参考文献	28
第 2 章 水素アニールによる p 型表面伝導層の酸化性ガス反応特性 における変化	32
2-1 はじめに	32
2-2 熱フィラメント CVD 法による多結晶ダイヤモンド薄膜の堆積	34
2-3 多結晶ダイヤモンド薄膜の評価	37
2-3-1 SEM による形態の評価	37

2-3-2	ラマン分光法による結晶性の評価	37
2-4	酸素プラズマ照射および水素雰囲気下アニールによる表面処理	40
2-4-1	酸素プラズマ照射	40
2-4-2	水素雰囲気中におけるアニール	40
2-4-3	表面処理前後における表面分析	41
2-5	ダイヤモンド薄膜上の表面伝導層における表面処理の影響	48
2-5-1	表面処理前, および表面処理後の大気中における抵抗変化	49
2-5-2	表面処理された試料の NO ₂ 雰囲気中におけるコンダクタンス変化	54
2-5-3	表面処理による NO ₂ 反応特性の変化とその考察	58
2-6	まとめ	69
	第 2 章 参考文献	70
第 3 章	熱フィラメント CVD 装置を用いた Si 表面炭化による SiC 層形成	73
3-1	はじめに	73
3-2	HFCVD 装置による Si 基板の炭化	75
3-3	FE-SEM による試料の形態評価	77
3-4	ESCA による化学結合状態の評価	83
3-5	FE-TEM による結晶学的評価	99
3-6	炭化層の形成機構の検討	107
3-7	まとめ	109
	第 3 章 参考文献	110
第 4 章	結論	113
	謝辞	117

第1章 序章

1-1 はじめに

半導体デバイスは、1939年にダイオードが、1947年にトランジスタがベル研究所において発明されて以来、急速な発達を遂げてきた。当時使用されていた半導体材料はゲルマニウム(Ge)であったが、現在は主にシリコン(Si)となっている。SiはGeと比べて地球上に多く存在し、半導体として工業応用を考えると非常に優れた材料であるといえる。また、1960年前後に開発された集積回路技術により一つの半導体デバイスに複雑な機能を持たせることが達成された。デバイスの構造的な改良以外にも化合物半導体などの材料開発により、その応用範囲は広がり続けている。例えば間接遷移型であるSiでは難しい発光デバイスの実現は、直接遷移型の化合物半導体の実用化によるところが大きい。他にも、ガリウム砒素(GaAs)のように高いキャリア移動度を持つ半導体材料の登場により高周波で動作するソリッドステートデバイスの作製が可能となった。また現在、特に需要が高い分野の一つにパワーエレクトロニクスが挙げられる。パワーエレクトロニクスとは、半導体デバイスを用いた電力変換や制御を行う技術である。近年における電源装置や電力制御回路の高効率化、およびハイブリッドカーや電気自動車の普及にともない、優れたパワーデバイスに対する要求は高まっている。パワーデバイスは比較的大きな電力の制御に使用するという用途から、高い電圧、電流に耐えられる必要がある。Siを用いたパワーデバイスにおいては、近年トレンチ構造や微細化加工を応用した金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET)や絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(Insulated Gate Bipolar Transistor: IGBT)の開発など、より高度な構造によりその性能を向上させてきた。しかし、さらなる性能向上を望もうとしても、Si自体の物性限界に達しつつある。そこでSiに代わる次世代半導体材料として注目されているものがワイドバンドギャップ半導体である。

ワイドバンドギャップ半導体とはSiのもつバンドギャップ(1.1eV)と比べて、大きなエネルギーバンドギャップを有するものであり、炭化珪素(SiC)や窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(AlN)などがある。これらのワイドバンドギャップ半導体は大きなバンドギャップのため、より高い絶縁破壊電界強度を示す。そのため、これらの材料を用いることで、Siで作られたものよりも高耐圧なパワーデバイスを作製することができる。また、同程度の電力を制御

する場合、デバイスをより小型化することもでき、低損失化や高速スイッチング性能の向上も期待される。さらに、耐熱性や耐放射線性も兼ね備えることから、耐環境性デバイスとしての可能性も期待されている。

このように Si を超える性能と応用範囲が期待されるワイドバンドギャップ半導体であるが、その一つにダイヤモンドが挙げられる。ダイヤモンドのバンドギャップは 5.45eV と大きく、通常は絶縁体として扱われることが多い。しかし、一般的な半導体と同様に、不純物のドーピングにより p 型、n 型の伝導型制御ができる。一方、ダイヤモンド特有の現象として、結晶の表面修飾によっても p 型伝導を示すことが知られている。このダイヤモンド表面に形成される電気伝導性を有した層は p 型表面伝導層 (p-type Surface Conductive Layer: PSCL) と呼ばれている。PSCL は特定の終端構造を持ったダイヤモンド表面に、ある種の酸化性ガスが吸着することで形成される。そのようなガスの一つに二酸化窒素 (NO_2) がある。 NO_2 は大気汚染ガスの一つに数えられ、排出の規制と監視のためにはそれを検知する高性能なガスセンサが必要となる。PSCL の導電率は雰囲気中の NO_2 濃度によって変化し、また可逆性も有していることが過去の研究より確認されている¹⁾。このような特性から、PSCL を有するダイヤモンドをガスセンサへと応用した場合、リアルタイム測定ができることを示している。さらに、 NO_2 には腐食性もあり、発生源は高温であることが多いことから、高い対環境性をもつダイヤモンドには大きなアドバンテージがある。本研究では、より優れたガスセンサに対する要求に応えるべく、ダイヤモンドを用いたガスセンサの実用化に向け応答速度や感度などのガス反応特性の向上を目指し実験を行った。

また、このように優れた物性値を持ち、従来の半導体材料では不可能な応用範囲と性能向上が期待されるダイヤモンドだが、広く普及させ工業的に利用できるものとするためには、高い生産性も求められる。ダイヤモンドを構成する元素は炭素 (C) のみであり、これは地球上に豊富に存在することから材料の入手が容易であるといえる。また、気相成長法により Si などの基板上へ堆積させることも容易である。しかし、現状では優れた電子デバイスの作成に必要な単結晶、もしくは高い配向性を持った薄膜を大面積に堆積させることは困難である。そこで本研究では熱フィラメント化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法を用いた Si 基板上への高配向ダイヤモンド膜の堆積について検討を行った。

本章では、本研究の背景として窒素酸化物 (NO_x) による大気汚染および NO_2 ガスセンサの現状、ダイヤモンドの基礎的物性、ダイヤモンドの低圧合成の歴史およびダイヤモン

ド表面に形成される PSCL について触れ、最後に本研究の目的と意義について述べる。

1-2 大気汚染とガスセンサに対する要求

本研究の目的はダイヤモンドを用いて大気汚染ガスのひとつである NO_2 を検知対象としたガスセンサを実現することである。本節では NO_2 の特徴と大気汚染の現状、そして現在主に用いられている測定法とその問題点について説明する。

1-2-1 大気汚染と NO_2

人為的に放出される大気汚染物質の多くは化石燃料を燃焼させることにより発生する。大気汚染の原因物質は多岐にわたり、代表的なものとして窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、アンモニア (NH_3)、非メタン炭化水素、浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter :SPM)などがあげられる。 NO_x および SO_x 等の酸性物質は大気環境の汚染以外にも酸性雨の原因物質となっている。また、 NO_x および非メタン炭化水素は光化学オキシダントの原因物質となる。多くの大気汚染物質は生物が吸入すると呼吸器系に悪影響を及ぼす。しかも、その濃度が高いと悪臭を発生するものが多い。現在ではこれらの大気汚染物質の排出は法的に規制が進み、数十年前の状況と比べると改善されているが、完全に防がれたわけではない。本研究で作製されるガスセンサの検知対象である NO_2 は NO_x の一種に分類される。詳しくは後に述べるが、その他の多くの物質がエンジンや燃料の改良および汚染物質の除去技術の開発により排出量が削減されてきた。 SO_x に関しては化石燃料の脱硫によりその排出量は大きく減少した。環境基準の達成状況は一般大気測定局(一般局)および自動車排出ガス測定局(自排局)における測定で監視されているが、平成 22 年度の調査では SO_x 環境基準の達成率は一般局 99.7%、自排局 100%と極めて高い²⁾。

日本においては、 NO_x の一つである NO_2 は、一酸化窒素 (NO) とともに有害物質に指定されている。その他にもいくつかの窒素酸化物が存在するが、大気環境を評価する上では一般的には NO と NO_2 を足した濃度を NO_x 濃度として表す。また、 NO は酸素 (O_2) を有する雰囲気下では容易に酸化され NO_2 を生成する。 NO は無色の気体であるのに対し、 NO_2 は高濃度では褐色の気体であり独特の刺激臭を有する。そのため、 NO_2 濃度の高い交通量の多い幹線道路付近における悪臭の原因となり得る。また、 NO_2 は人体における気管などの粘膜を刺激し、呼吸器系への悪影響を与え、喘息や気管支炎の

原因物質となることが知られている。ガスの吸入等による人体への直接的な害以外にも、NO_x は雲などの上空の水分に溶け込むことにより酸性雨をもたらす。この他にも光化学反応により光化学オキシダントを発生させ、光化学スモッグの原因となる。

日本におけるNO₂に係る環境基準は公害対策基本法に基づき昭和53年に公布され、平成8年に一部改定された環境庁(現環境省)の告示により制定され、「1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内またはそれ以下であること」とされている。また、環境基準による大気汚染の評価については、測定局で行うものとされ、「年間における二酸化窒素の1日平均値のうち、低い方から98%に相当するもの(1日平均値の年間98%値)が0.06ppm以下の場合には環境基準が達成され、1日平均値の年間98%値が0.06ppmを超える場合は環境基準が達成されていないものと評価する」とされている³⁾。NO₂における平成22年度の環境基準達成率は上記のように改善が進んでおり、環境基準が達成されなかった測定局の分布は、自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法⁴⁾の対策地域の一部に分布していた²⁾。

NO₂を含むNO_xの発生源は主に化石燃料を使用したエンジンやボイラーなどである。特に、環境基準を達成できなかった測定局が、交通量が多い幹線道路などの近くに設置される自排局のみであることから自動車からの排出が現在最も主要な発生源と考えられる。NO_xは高温で燃料を燃焼したときに発生するが、そのメカニズムは大きく分けて2種類に分類される。一つは化石燃料に含まれる窒素由来で発生するフューエルNO_xである。これは、燃料の改質によりその発生は減少される。もう一つは空気中の窒素(N₂)がエンジン内で高温に過熱されることで、O₂と反応するサーマルNO_xである。こちらは、燃料の燃焼条件の最適化により発生を抑えることができる。また、発生したNO_xを分解する触媒を排気系に用いる方法も有効である。いずれの対策を採る場合においても、それらの機能が十分に働いているか確認をするためにはガスの排出をリアルタイムで確認できるセンサが必要となる。つまりすでに大気中へと排出されたガス濃度を測る以外にも、ガスの排出を抑制するシステムの一部としてもガスセンサに対する要求がある。

1-2-2 NO₂の測定法とその問題

現在用いられている代表的なNO_x濃度の測定法としてはSalzmann試薬を用いた吸光光度法とオゾン(O₃)を用いる化学発光法があげられる。これらは先に述べたように環

境基準に係る測定法としても定められている。吸光光度法は簡単に自作できる吸光光度計を用いても十分な感度を持たせることができ、Salzmann 試薬自体も安価に作製できるため簡便な手段である。しかし、薬品を用いるため操作が複雑であり、薬品が反応する時間がかかるため測定の応答は悪い。さらに、連続測定にも不向きで測定者の経験により測定結果に誤差も出やすいといった欠点がある。化学発光法は連続して測定することができるが、装置が大規模であり持ち運ぶようなことはできない。また、構造が複雑であるためメンテナンスも難しい。以下にそれぞれの測定法の詳細を述べる。

(1) 吸光光度法⁵⁾

吸光光度法は試料大気中の NO₂ を捕集し、そこに Salzmann 試薬を添加することで発色反応をさせ、この発色の 545nm における吸光度を測定することで捕集された NO₂ 量を計測する方法である。これは Lambert-Beer の法則から吸光度と溶液の濃度、この場合発色した Salzmann 試薬の濃度は以下の関係があるからである。

$$C = k \cdot \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (1-1)$$

C は溶液の濃度、I₀ は照射光の強さ、I は透過光の強さであり、 $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ が吸光度となる。また、k は比例定数でありこれはあらかじめ亜硝酸イオン(NO₂⁻)の量が分かっている溶液と Salzmann 試薬を反応させ、吸光度を測定することで得られる検量線の傾きから決定される。NO₂ の捕集方法はアルカリ性の溶液を浸透させたる紙を捕集管内に設置し試料大気に曝すことで吸着させたり、液体である Salzmann 試薬に試料大気をバブリングすることで捕集したりする方法などがある。

NO₂ は水に吸収されると硝酸 (HNO₃) と亜硝酸 (HNO₂) となる。このとき HNO₂ の生成率を Salzmann 係数と呼ぶ。Salzmann 係数は実験的に求められるが、日本では 0.84 が使用されている。ここで生成された HNO₂ はザルツマン試薬に含まれるスルファニル酸とジアゾ反応をし、ジアゾ化スルファニル酸塩となる。このジアゾニウム塩は N-1 ナフチルエチレンジアミン塩酸塩とカップリング反応し、窒素の二重結合 (N=N) を含むアゾ色素を生成し、桃色に発色する。この発色の 545nm における吸光度を測るのである。

これらの反応において生成された HNO₂ の量を吸光度から求めるためには(1-3-1)式において k で示された比例定数が必要となるが、これを求めるためには検量線が必要となる。検量線の作成には亜硝酸ナトリウム (NaNO₂) を用い、既知量の NO₂⁻ を含む溶液を

作製し、それにより Salzmänn 試薬を発色させ、その吸光度を計測することで得られる。この結果と実際に試料大気により発色した Salzmänn 試薬の吸光度とを比較することにより大気中から捕集された NO_2 から発生した NO_2^- 量を知ることができる。

この方法は比較的安価な機材を用いても大気中の NO_2 濃度を測定するに足りる感度を得ることができるが、薬品を用いる事などから測定者の経験や技術により誤差やばらつきが変化しやすい。発色した Salzmänn 試薬の吸光度から分かることは捕集された NO_2 から生成した NO_2^- 量であり、これを大気中の NO_2 濃度に変換するためには Salzmänn 係数のほかに大気中に存在する NO_2 がどの程度の割合において捕集されるかを示す捕集割合も必要となる。これもまた実験的に求められる値となる。このときの測定値はガスの捕集にかかった時間内における平均値として現れるため、時間応答性は良くなく、速い濃度変化を観察する用途には向いていない。また、Salzmänn 試薬と反応するのは NO_2 のみであり、 NO 濃度は試料大気中の NO を酸化させ NO_2 とすることで NO_2 と NO を加えた NO_x 濃度を求め、これから NO_2 濃度を差し引くことで求める。

(2) 化学発光法⁶⁾

試料大気に O_3 を反応させると、 NO から励起状態の NO_2 が生じ、これが基底状態に戻るとき化学発光する。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中に含まれる NO 濃度を計測することができる。コンバータと呼ばれる還元装置により試料大気中の NO_2 を NO に変換した上で、化学発光強度を測定すると、 NO_x 濃度を測定できる。この NO_x 濃度とコンバータを通さず計測した NO 濃度の差分が試料大気の NO_2 濃度となる。 NO と O_3 による化学発光スペクトルは 590~2500nm の波長帯域にあり、極大波長は 1200nm である。このうち 590~875nm での発光強度から排ガス中の NO 濃度を連続的に測定する。他の化学発光の影響を防ぐために測光部には光学フィルタを用いる。また、共存物質により励起分子がエネルギーを失うクエンチングを起こすことがあり、そのようなガスとして二酸化炭素 (CO_2) や水蒸気が挙げられる。大気中の CO_2 濃度程度では測定への影響無視できるが、水蒸気に対しては除湿器や調湿器の付加が必要である。

この方法は連続測定が可能であるが、問題としてはオゾン発生装置や除湿器などの装置が必要なため装置が大掛かりとなり、持ち運べるような小型化は困難であることや、コンバータの触媒における寿命や効率などがある。また、コンバータに用いられる触媒は NO_2 以外にも NH_3 も還元して NO にすることから誤差の原因となる。

1-2-3 ガスセンサに対する要求⁷⁾

一般にガスセンサは環境の変化，すなわち対象となるガス濃度の変化を随時検知し，それを的確に電気的な信号に変換するものである。また，利用のしやすさを考えるとメンテナンスが容易であり，複雑な電子回路を必要とせず，小型軽量で安価であることが望ましい。ガスセンサは主に用いられる材料とそれのもつ性質により分類され，半導体センサ，電気化学センサ，固体電解質センサ，燃焼式センサなど多岐にわたる。この中で半導体ガスセンサとは半導体の性質をもつ材料の表面でのガス吸着，および脱離によるコンダクタンスの変化を利用する。本研究におけるガスセンサも，ダイヤモンド表面におけるガス吸着により起きる表面のコンダクタンス変化を利用しており，この種類に分類される。

ガスセンサが実用化されるためにはその特性が以下のような条件を満たす必要がある。

- 1) 検知感度が高く，ガス濃度の測定精度が高い。
- 2) 検知対象であるガスだけを選択的に検知する選択性を有し，共存ガスによる妨害や影響を受けない。
- 3) 応答速度が速く，可逆性があり繰り返し測定が可能。
- 4) 雰囲気湿度，温度等の変化に影響されず，経時的に安定な感度を示す。

しかし，これらの条件を全て満たすようなガスセンサは今のところ存在せず，現在においても特性改善のための研究が続けられている。

現在，実用化されている NO_2 を検出対象としたガスセンサには半導体式と電気化学式がある。半導体式センサは酸化スズ(SnO_2)の焼結体や薄膜を用い，その表面にガスが吸着したときに起こるコンダクタンスの低下を測定することでガス濃度を得る⁸⁾。これは， SnO_2 上に NO_2 ガスが吸着することでキャリアが減少するためであるが，この反応は $150\sim 350^\circ\text{C}$ 程度で起こるためセンサの動作には付属するヒータによる加熱が必要となる。そのためヒータによる電力消費が発生するが，例としてフィガロ技研株式会社製 TGS2106 のヒータ消費電力は，約 500mW である。電気化学式ガスセンサは素子に内蔵された電解液中に作用極，対向極，参照極で構成された3つの電極が配置されている。その動作原理は，作用極に還元電位を与えることで電解液中に溶け込んだ NO_2 を還元し，その時生じる電流を計測することでガス濃度を得る⁹⁾。この方式の欠点は，電解液を用いることにあり，湿度や温度の影響を受けやすい。例えば City Technology Ltd.製の A3OZ では使用温度範囲は $-20\sim 50^\circ\text{C}$ とされている。また，半導体式と電気化学式どちらも検出下限はおおむね 0.1ppm 前後であり，大気環境の

NO₂ガス濃度を測定する上では感度が不足している。応答速度は製品によって多少異なるが30s前後である。

このように現在実用化されているNO₂ガスセンサは、いくつかの欠点を有している。これらの欠点を取り除いていくことで、ガスセンサの応用範囲を拡大することが可能となる。本論文における研究対象であるダイヤモンド表面に形成されるPSCLは、雰囲気中に含まれるNO₂の濃度が0.01ppm程度でもその特性が変化する¹⁾ことから、それを応用したガスセンサは生活環境レベルの濃度を測定できると期待できる。さらにPSCLの形成は室温でも起きるため、センサ素子にヒータを付加する必要が無く省電力化にも寄与する。耐環境性においてもダイヤモンドは優れた耐熱性や化学的安定性を有していることから優位であると言える。しかし応答速度は、数minから数10minと上記のガスセンサに比べて遅く、ダイヤモンドを用いたガスセンサの実用化において課題となっている。雰囲気ガス濃度の変化に対し素早く反応することや、連続して繰り返し測定できることはガスセンサにとって重要な性能要求の一つである。それは検知対象ガスが短時間の内に濃度が変化することもあり、それに対し追従可能な速度で反応する必要があるためである。本研究の目的の一つは、ダイヤモンド表面に形成されたPSCLのガス濃度変化に対する応答速度を高めることである。

ガスセンサは開発途上の領域もあり、今だ大掛かりな装置を使用している現場も多く、先に述べた吸光光度法や化学発光法もその一つである。吸光光度法は薬品を用いた分析であるため、その反応やガスの捕集に時間を要し、短時間のうちに起こる濃度変化の観測や、局在化したガスの検知には不向きである。また、測定を自動化するためには複雑なシステムを要する。化学発光法は連続測定が可能であるものの、こちらも先述の通り様々な付随装置を必要とする。そのため、これらの手法を用いた測定装置は小型化や省電力化も困難である。ガスセンサは、その素子が小型であるため狭い箇所や局在化したガスの濃度も測定でき、測定装置の持ち運びも容易となる。さらにガス濃度を電気信号として直接取り出せるため、コンピュータやマイクロコントローラ(マイコン)といった電子機器との親和性も高く、様々な装置に組み込んで使用することも可能である。このことに加え、ダイヤモンドのような耐熱性、耐食性に優れた材料を用いることで、従来のガスセンサよりも応用範囲を広げることができる。このことはNO₂のように腐食性があり、発生源が高温であることが多いガスを検知対象としたときに大きなメリットとなりえる。

1-3 ダイヤモンドについて

本研究はダイヤモンドをガスセンサに応用することを目指している。そこで本節では、ダイヤモンドを電子デバイスの材料に用いる上での優れた物性について述べる。次にダイヤモンドの合成法についてその歴史を踏まえて説明する。

1-3-1 ダイヤモンドの基礎的物性¹⁰⁾

ダイヤモンドは、シリコン(Si)など現在主に用いられている半導体材料には無い優れた特性を持っている。そのため次世代半導体材料としても注目され、電子デバイス化に向けて研究されている。Table1-1¹¹⁻¹³⁾にダイヤモンドと代表的半導体材料として Si, ガリウム砒素(GaAs)の諸物性を比較した。

次に各々の性質に着目し、ダイヤモンドの物性について述べる。

(1)機械的性質

ダイヤモンドは、非常に高い硬度を有し、耐摩擦性に優れていることがよく知られている。物質の硬さを示すモース硬度は10と物質中最も高い。この極めて高い硬度はIV族に属するC原子が共有結合により強固に結合しているためである。この結合の強さは格子定

Table1-1 ダイヤモンドと代表的半導体材料における諸物性の比較

		Diamond	Si	GaAs
結晶構造		ダイヤモンド	ダイヤモンド	閃亜鉛鉱
モース硬度		10	6.5	
バンドギャップ(eV)		5.45	1.12	1.43
比誘電率		5.5	11.8	12.8
密度(g/cm ³)		3.51	2.42	5.32
格子定数(Å)		3.567	5.431	5.653
易動度 (cm ² /V·s)	電子	2200	1500	8500
	正孔	1600	600	420
絶縁破壊電界(V/cm)		100 × 10 ⁵	3 × 10 ⁵	4 × 10 ⁵
飽和電子速度(cm/s)		2.7 × 10 ⁷	1.0 × 10 ⁷	2.0 × 10 ⁷
熱伝導率(W/cm·K)		~150	1.5	0.5

数の小ささにも現れている。シリコン結晶と比較してダイヤモンドの格子定数が極めて小さいのは、原子半径の違い以上に原子間隔によるものである。それは Si-Si 結合では 2.35 Å であるのに対し、C-C 結合では 1.54 Å と狭く、これは原子間の結合がより強いことを意味している。また、その構造は sp^3 結合による 3 次元的な構造を有しており、様々な方向からの圧力に対し安定である。この高い硬度を利用しドリルのコーティング材や砥石などの切削工具に使用されてきた。特に、気相合成技術が確立してからは工具へのダイヤモンドによるコーティングが容易になり一般的に使用されている。高温下においては鉄などと反応しやすく、大型鉄材の加工には不向きである¹⁰⁾が、Si ウェハの切断や大型掘削機などに使用され、現代の産業には欠かせない存在となっている。しかし、硬いということは脆いということであり、結晶面に沿って力を加えると簡単に劈開する。このように極めて硬いダイヤモンドであるが、弾性率が $5.42 \times 10^5 \text{ N/mm}^2$ と硬い物質の割に高く、弾性的である。この性質を利用した弾性波フィルタにダイヤモンド薄膜が用いられ既に市販化されている。

(2) 熱的性質

一般的に熱伝導率は、絶縁体ほど低く良導体ほど高いとされている。ところが通常絶縁体であるダイヤモンドの熱伝導率は、極めて高く金属の中でも電気抵抗の低い銅 (Cu) や銀 (Ag)、またヒートシンクなどに使用されているアルミニウム (Al) に比べても高い。導体の熱伝導率が高いのは、多量に存在する自由電子が熱エネルギーを伝播させるためである。しかし、ダイヤモンドにおける熱伝導は、結晶の格子振動によるもので軽原子である C が狭い原子間距離の共有結合により結晶を構成しているため、熱による格子振動が伝播しやすい。この性質を利用しダイヤモンドは、半導体デバイスのヒートシンクとして用いられている。また、極めて低い熱膨張率も注目すべき点である。熱膨張率は一般的に共有結合により結晶を構成する物質は小さく、金属などは大きいことが知られているが、同じ共有結合性の物質である Si はダイヤモンドの 2.6 倍である¹⁴⁾。この性質によりダイヤモンド工具の高い工作精度は実現している。これらの優れた熱的特性は、ダイヤモンドを耐熱性デバイスや発熱を伴うパワーデバイスとして用いる上においても有利であると考えられる。

(3) 化学的性質

強い共有結合で結晶が構成されるダイヤモンドは化学的に不活性で、常温において酸やその他の薬品に全くといっていいほど侵されない。しかし再表面の終端構造の安定性

はやや脆弱である。特に水素終端された結晶表面は硫酸(H_2SO_4)や硝酸(HNO_3)等の酸化力のある酸による洗浄により酸化され、ダイヤモンド表面は酸素終端となる¹⁵⁾。また、 O_2 を含む雰囲気下におけるアニールによっても同様のことが起こり、 330°C 付近から表面の酸化が起こる¹⁶⁾。さらに 660°C 付近ではより酸化は激しくなりダイヤモンドはエッチングされるが、強力な酸化剤の下では 430°C 程度で侵される。しかし、高真空中においては比較的高温でも安定で、水素終端された(100)面の 1×1 構造は 862°C 付近から再構成が始まり、 1077°C 付近で水素が完全に脱離する^{17,18)}。一方で、酸化剤以外ではタングステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)等は高温では炭化物を生成する形でダイヤモンドと反応する。この他にも熔融状態の鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、白金(Pt)はダイヤモンドの溶媒となる。これはダイヤモンドの高圧合成に利用される特性であり、先にも述べたダイヤモンド工具が鉄材の加工に不向きな原因となっている。

(4) 光学的性質

高純度なダイヤモンドは、赤外線から紫外線までの広い波長域の光に対し透明であり、これはダイヤモンドのもつ広いバンドギャップに由来する。また、先に述べた耐熱性も備えているため金星探査衛星の窓材にも使用された。これは、天然ダイヤモンドを使用したものであったが、近年では気相合成ダイヤモンドを使用したX線窓材も実用化されている¹³⁾。さらに、ダイヤモンドの屈折率はナトリウム(Na)のD線(波長 5893\AA)に対し2.417と非常に高く、一般的に用いられている高屈折率な光学ガラスより高い。この性質はダイヤモンドを宝石としたときの輝きを生み出しており、有名なブリリアント・カットはこの屈折率を考慮して考案された。

(5) 電氣的性質

ダイヤモンドは、Table1-1に示されるように一般的な半導体材料に比べ優れた電氣的特性を多く有している。まず、共有結合により結晶を構成しているため、純粋なダイヤモンドは絶縁体であり、その抵抗率は $10^{10}\sim 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ と非常に高い。これは、ダイヤモンドを構成するCの最外殻電子が共有結合により束縛されているためである。絶縁体として用いる上で重要な絶縁破壊電界も極めて高く、例として50万Vの超高電圧を絶縁するために空気であれば180mm以上が必要であるのに対しダイヤモンドでは0.5mmの厚さで十分なほどである¹⁹⁾。一方、ダイヤモンドに3価や、5価の原子を不純物としてドーピングすることで半導体的性質を得ることができる。主に3価の不純物にボロン(B)、5価の

不純物にリン(P)が用いられており、これにより p 型、n 型のダイヤモンドを作製することができる。ダイヤモンドのキャリア移動度は Si に比べて大きく、高周波デバイスへの応用が期待されている。ダイヤモンドをデバイス材料として用いた場合、ワイドバンドギャップ材料の特性から従来の半導体より優れた耐熱性、耐放射線性が期待できる。また、アンドープで合成されたダイヤモンドにおいても、特定の表面構造を持つ場合、表面近傍において p 型の電気伝導性を示すことがある。これが PSCL であり、本研究におけるガスセンサは、この特性を利用したものである。PSCL の特徴については後に詳しく述べる。

多くの優れた性質を有しているダイヤモンドであるが、その中に含有する不純物の種類や分布の仕方により 4 種類に分類される。天然ダイヤモンドの大半は、不純物として 0.1% 程度窒素(N)を含有しており、それが薄板状に偏析している。このようなダイヤモンドは I a 型と呼ばれており、主に黄色である。一方、不純物の窒素が分散した形で存在しているものは I b 型と呼ばれる。高圧合成ダイヤモンドの大部分は、この型に属しており、黄色や褐色である。宝石になるような無色透明のダイヤモンドは、不純物として窒素をほとんど含んでおらず天然ダイヤモンドには少なく、II a 型と呼ばれている。気相中で低圧合成されたダイヤモンドもこの型に属していると言われ、本研究で用いられるものも同様である。非常に純粋な結晶に不純物として B を含有しているものは II b 型と呼ばれ、半導体的な性質を示す。この型のダイヤモンドは、青色をしており天然ダイヤモンドではブルーダイヤと呼ばれ非常に貴重な存在である。低圧合成では反応気体に B を含む気体を付加することで合成が可能である。

1-3-2 ダイヤモンドの表面構造

先に述べたように PSCL の形成にはダイヤモンド結晶の表面構造が影響している。特に結晶最表面の終端構造が重要な役割を果たしている。そこで、本節では終端構造に着目してダイヤモンドの表面構造について述べる。ダイヤモンドの結晶構造は、 sp^3 電子軌道による 3 次元的な構造であり、バルク中ではこれが連続している。しかしその連続性は、最表面において途切れ何かしらの原子により終端されるか、ダイマーを形成することで安定となる。ダイヤモンドにおいては水素か、酸素により終端されることが多い。

終端原子の吸着状態を知るための手法として走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)のように直接観察する方法や、電子線を用いた低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)、反射高速電子線回

折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED), 高分解能電子線エネルギー損失分光(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy: HREELS), この他にも振動分光法であるフーリエ変換赤外線分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)が挙げられる²⁰⁾. これらの手法による観察からダイヤモンド表面は, 様々な終端構造をもっている事が確認されている. 特に STM などにより直接終端原子の幾何学的配置を観察する事により, 表面緩和を伴った終端構造が判明してきた. まず, (111)面において最表面の C 原子に対し水素原子が1つオントップに吸着して 1×1 構造となるモノヒドライド構造が挙げられる. さらに, (111)面にはモノヒドライド構造以外にもメチル基が最表面に吸着したトリヒドライド構造の存在が HREELS や AFM による観察から確認されている²¹⁻²³⁾. 同様に, (100)面においてもモノヒドライドとなる 2×1 構造とジヒドライドとなる 1×1 構造が確認されている^{20,24)}. これらの構造は, それぞれの結晶面において単一の構造をもつ場合と混在した構造をもつ時がある²⁰⁾.

水素終端のときと同様に酸素終端の場合においてもその終端構造は, 様々であることが分かっている. 観測されている終端構造としては, 酸素原子が最表面 C 原子に対しオントップに位置し二重結合を形成するケトンタイプ($C=O$)の場合や, 2つの最表面炭素原子との間において単結合をし, 架橋する($C-O-C$)場合などがある. この他にもカルボン酸タイプ(COO^-)や無水カルボン酸タイプ($COOCO$)があげられる. これらのどのタイプで吸着するかは, 酸素化処理方法や処理温度により変化する¹⁶⁾.

1-4 ダイヤモンドの合成

ダイヤモンドが工業的に応用可能な材料となるためには, 十分な量を供給することが可能でなくてはならない. しかし天然ダイヤモンドは, 希少な鉱石であり前述のとおり純度の高いものは非常に少なく, 更にサイズが大きなものも極めて貴重な存在である. そのためダイヤモンドを工業利用するためには, ある程度安価に人工合成できる必要がある.

本節ではダイヤモンドの合成法について述べる. まず, ダイヤモンド合成の歴史について触れ, 続いて低圧合成法について詳しく述べる. 最後に, 本研究において注目した高配向ダイヤモンド薄膜の合成における要点と現状を述べる.

1-4-1 ダイヤモンド合成の歴史

人類で初めてダイヤモンドの人工合成に成功したのは General Electric(GE)社であり、1950年代に高温・高圧合成を目指すチームと低圧合成を目指すチームの2チームを立ち上げた。その結果、1955年3月、先に高圧合成法が成功した⁸⁾。この高圧合成では、黒鉛とFeやNi等の金属の粉末を高温・高圧下におき、溶融した金属が溶媒となり炭素を溶解させ、ダイヤモンドを析出させるという方法であった。この手法は、現在における高圧合成でも基礎となっている。高圧合成されたダイヤモンドは、粒状の単結晶であることが多く、研磨剤などの工業用途に広く用いられている。このような高圧合成ダイヤモンドを半導体として利用するためには加工の必要があるが、物質上最も高い硬度を有するダイヤモンドを加工することは極めて困難である。しかし、低圧気相合成を用いれば任意の形状をもつ下地基板の上に薄膜として堆積させて合成することが可能であり、非常に硬いダイヤモンドを必要な形状に加工する必要はない。また、ダイヤモンドを半導体として用いる場合、不純物のドーピングは必要不可欠である。溶媒金属中に炭素を溶解させてダイヤモンドを析出させる高温高圧合成では、原理上ドーピングのコントロールは困難である。一方低圧気相合成では、原料ガスにドーパントを含むガスを添加することによりドーピング濃度のコントロールが可能である。すでに現在では不純物をドーピングしたn型、およびp型のダイヤモンドが作製されている。よって、ダイヤモンドをエレクトロニクスの分野に用いるためには低圧気相合成法によるダイヤモンドの合成技術が必要不可欠である。

低圧下におけるダイヤモンド合成の研究は、先に述べたように1950年代にGE社で行われたが、その失敗から3年間で研究は打ち切られている。実際にダイヤモンドの低圧合成を成功させた例は1950年代半ばにアメリカのユニオン・カーバイド社のEversole²⁵⁾と、ソ連科学アカデミーのDerjaguin²⁶⁾によるものが挙げられる。それらは化学輸送法という手法を用いて実現した。この手法は、原料となる黒鉛と下地基板となるダイヤモンドをH₂雰囲気下に置き、黒鉛側を高温にし温度差をつけることで行われた。このとき黒鉛は、H₂と反応して炭化水素ガスとなり温度の低いダイヤモンド基板表面に付着して一部がダイヤモンドとなり成長するという原理である。しかし、この方法では基板のダイヤモンド表面にダイヤモンドと同時に黒鉛も成長してしまい、表面がそれで覆われるとダイヤモンドの成長が止まる。そのため定期的に反応を止め、黒鉛を除去する必要があった。また、この方法はダイヤモンド表面にしかダイヤモンドを成長させることができず、実用には程遠いものであった。実用化のためにはダイヤモンドのみを連続して堆積できること、そしてダイヤモンド以

外の下地基板への堆積が不可欠である。

低圧気相合成法においてダイヤモンドを連続的に成長させるためには、優先的に成長する黒鉛を選択的に除去することが必要である。その研究の中で、炭化水素に H_2 を添加することにより黒鉛や黒鉛状炭素の成長を抑えることが見出された。このほか O_2 にも黒鉛状炭素に対し、エッチング効果があることが確かめられている。炭化水素などのガスを分解しダイヤモンドと黒鉛状炭素を堆積させ、非ダイヤモンド炭素を H_2 や O_2 でエッチングし基板にダイヤモンドのみを堆積させるという手法は、低圧気相合成法の基本となっている。その後多くの試みがあり、1981年 Derjaguin²⁷⁾のグループが、1982年日本において無機材質研究所で Mastumoto²⁸⁾らのグループが、メタンと水素の混合ガスを用いた CVD 法によりダイヤモンドを堆積させた。

1-4-2 低圧気相合成法の種類

ダイヤモンドの合成は、先に述べたように大きく分けて高圧合成法と低圧気相合成法に分けられ、それぞれいくつかの種類に分類される。半導体として用いられるダイヤモンド薄膜は気相合成法により堆積され、ここではその気相合成法について述べる。

気相合成法は、物理気相堆積 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法と CVD 法に大別される。PVD 法では、堆積させる物質に対し物理的エネルギーを与え分子、原子サイズに分解し、それらを基板上に堆積させる。そのため基本的に堆積させる材料となる物質と堆積する物質は同じものであり、特殊なものを除けば堆積の際に化学反応を伴わない。ダイヤモンドを PVD により堆積する場合は、炭素のイオンビームを下地基板に照射することによりダイヤモンドが堆積される²⁹⁾。一方 CVD 法は、原料となる物質を蒸気にし、エネルギーを加えることにより化学反応を起こさせ、その化学反応を通して固体化して堆積させる方法である。この方法では、原料ガス中の特定の物質を堆積させるので堆積物と原料は同じではなく、化学反応によって堆積物が成長していく。

CVD 法によるダイヤモンドの成長では、原料ガスとして炭素源となる炭化水素やアルコール、ケトンといった C を中心として構成された化合物と、エッチングガスとなる H_2 や O_2 が用いられる。これらの原料ガスが反応するためにエネルギーを必要とするが、その供給方法により堆積法は分類され、特徴付けられる。原料ガス分子は、与えられたエネルギーにより解離し、ラジカルなどの活性種となる。この解離したガス分子は、前駆体として基板表面に到達し、拡散した後基板表面、もしくは既に堆積された膜表面に吸着する。エッチ

ングガス分子は解離することにより高い反応性を持つことになる。それにより、既に堆積された膜表面の結合を一部切ることで炭化水素や一酸化炭素(CO)、もしくは二酸化炭素(CO₂)となり、再蒸発することによりエッチングを行う。このエッチングが起こる速度は、ダイヤモンドに比べて非ダイヤモンド成分の方が速いためにダイヤモンドを選択的に成長させることが可能となる。

以下にダイヤモンドを堆積させる上で代表的な堆積法を簡単に説明する。

(1) プラズマ CVD 法^{30,31)}

プラズマ CVD 法のうちダイヤモンドを堆積させるために用いる方法として直流プラズマ CVD や、マイクロ波プラズマ CVD(Microwave Plasma CVD: MPCVD)などがある。直流プラズマ CVD 法では直流放電によりプラズマを発生させ、MPCVD 法では周波数が 1G~数百 GHz のマイクロ波を用いた放電によりプラズマを発生させる。ダイヤモンドの堆積には合成圧力は 30~50Torr が適しており、基板温度は直流プラズマ CVD 法では 600~110℃であるのに対し MPCVD 法では 200℃以下でも良質なダイヤモンド薄膜が得られる。マイクロ波は 2.45GHz と非常に高周波なので電子温度が高く、イオンの運動エネルギーはそれに比べて非常に小さくイオンの移動は小さい。そのためガス温度自体は低い。MPCVD 法は、近年比較的大面積な基板に堆積することが可能となってきた。従来では堆積速度が 1μ m/h と遅いことや、任意形状基材には均一な膜を堆積できないなどが欠点とされてきたが、近年になり平均 68μ m/h といった高速堆積も報告されている³²⁾。

(2) 電子衝撃 CVD 法 (Electron Assisted CVD: EACVD)^{30,33)}

EACVD 法では、薄膜作製時に電子線を照射することにより空間において原料ガスと電子との相互作用によりプラズマ状態を励起し、イオンやラジカルといった活性種を生成する。また、下地基板表面にも電子線が照射されることより成長初期の核発生密度が増し、膜状のダイヤモンドの作製が容易となっている。

(3) アークプラズマ法^{34, 35)}

原料ガスの分解にアークプラズマを利用した方法である。アーク放電は大気圧やそれに近い圧力で比較的容易に得られるプラズマであり、放電電圧は低いが電流値が大きく、気体そのものが高温となりガスを効率よく分解できる。アークプラズマ法にはアーク放電を発生させる方法別に高周波熱プラズマ法と直流アークプラズマ法がある。高周波熱プラズマ法では、高周波電流の誘導により、ガスを電離し放電させて、高温のアークプラズマ

を発生させ下地基板に堆積させる。直流アークプラズマ法では、一般に 50~500Torr の圧力下でノズルから基板に向け原料ガスを噴射し、ノズルの先端で直流アーク放電させる。するとノズル先端からジェット状のプラズマが噴出し、水冷された基板をジェットの中に置くと、その表面にダイヤモンドが析出する。アーク放電では、電極が高温となり電極材料が熔融蒸発しやすいが、直流アークプラズマ法ではノズルからガスが高速で流れ、ノズルを冷却するので電極材料の耐久性が保たれる。直流アークプラズマ法は直流プラズマジェット CVD 法とも呼ばれる。

(4) 燃焼炎法^{30,36)}

O₂ とアセチレン(C₂H₂)の気体を混合し、トーチにより燃焼させ、冷却した基板を燃焼炎のうち、内炎に曝す方法である。この時、O₂/C₂H₂ 比を調整することでダイヤモンドや DLC(Diamond Like Carbon), グラファイトを堆積することができる。高品質なダイヤモンドを堆積するためにはこの比率を 0.85~0.98 にすると良いとされている。O₂と炭化水素の急速な反応によりできる燃焼炎は、非常に高温であり一種のプラズマ状態で、内炎にはダイヤモンドの合成に関与するラジカルが多く存在する。基板は水冷された基板ホルダーにより 500~750°Cに維持される。この方法はダイヤモンド薄膜の堆積速度が 100~170μ m/h と高速であり、また反応を大気開放状態でできるので真空容器などが不必要なことや、電力を必要としないといった特徴がある。さらに、大面積への堆積が可能であり、複雑な形状にも薄膜を堆積できるので任意形状の金属などに対するダイヤモンドコーティングに用いることができる。

(5) 熱フィラメント法³⁰⁾

2000°C程度に加熱されたフィラメントにより原料気体を分解し、炭化水素ラジカルおよび原子状水素などが生成され、これが基板上に拡散していき、ダイヤモンドを析出、堆積させる方法である。基板はフィラメントの輻射熱により加熱され、通常 700~1000°Cの温度範囲でダイヤモンドが堆積するとされている。フィラメントには主にタングステン(W)かタンタル(Ta)が用いられている。これらのフィラメントに使用される材料は、炭化水素雰囲気中における加熱で炭化し、電気抵抗が変化する。そのため、合成条件を安定させるために予めフィラメントを炭化させてから用いることが一般的である。また、堆積は 10³~10⁴Pa 程度の減圧下で行うことが多いが、大気圧下においても行うことができる。

現在では、熱フィラメント CVD 法を用いた堆積装置によりかなりの大面積基板へのダイヤモンドの堆積が可能となっている。装置も簡便であり安価に作製することができること

から広く用いられている。そこで本研究においてもダイヤモンド薄膜の堆積には、熱フィラメント CVD 法を用いることとした。この方法の短所として、水素の多い雰囲気中においてフィラメントを加熱するため、長時間堆積を行うとフィラメントがその材料のもつ水素脆性により劣化することがあげられる。

1-5 ダイヤモンドのエレクトロニクスへの応用

これまで述べてきたようにダイヤモンドには、Si 等の従来の半導体材料には無い優れた特性を有している。ダイヤモンドは単原子物質であるため化合物半導体よりも結晶性の高い膜の堆積が容易であるといえる。一般的に材料となる物質の結晶性が良いほどデバイスの性能は良くなるので、ダイヤモンドを半導体として用いる上でこのことは重要といえる。これらの特徴からダイヤモンドは「究極の半導体」とも呼ばれ、今後の応用が大きく期待されている。ワイドバンドギャップによる耐熱性、耐放射線性、高い絶縁破壊電界、また高いキャリア移動度を生かし高出力、高周波デバイスや耐環境性デバイスへの応用は、特に有望視されている³⁷⁻⁴⁰⁾。この他にも、特定の終端構造を持ったダイヤモンド表面には、負の電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)という特異な性質を有している。NEA の性質を有したダイヤモンドであれば結晶中の自由電子を容易に真空中に取り出すことができるため、ダイヤモンドを用いた電子エミッタの研究も盛んである⁴¹⁻⁴³⁾。

電气的特性以外にも、高い弾性率を利用した表面弾性波(Surface Acoustic Wave: SAW)フィルタは古くから開発が進み、すでに市販化されている^{44,45)}。これも従来の水晶 SAW フィルタより高周波帯域において用いることが可能である。近年になり、ダイヤモンドの p 型、n 型を制御して成膜することが可能となり、pn 接合ダイオードの試作も行われている。また、このような接合型ダイオードの研究において、ワイドバンドギャップに由来する紫外線発光素子の試作も行われている⁴⁶⁾。一方、本研究では PSCL の特性を用いてダイヤモンドの NO₂ ガスセンサへの応用を目的としているが、この他のガスに対するセンサへの応用も検討されている。代表例としてホスフィン(PH₃)⁴⁷⁾や H₂,⁴⁸⁾一酸化炭素(CO)⁴⁹⁾を検知対象としたセンサが研究されている。

本節ではエレクトロニクス分野における応用に注目して、半導体としてのダイヤモンドについて説明する。まず、ダイヤモンドを半導体として利用する上で必要なドーピングによる伝導タイプの制御について説明する。次に、本研究において重要な役割をもつ PSCL について述べ、その特性や、現在考えられているその形成メカニズムについて触れる。

1-5-1 ドーピング

ダイヤモンドを半導体として用いる上で、ドーピング技術は電子濃度や正孔濃度を広範囲にコントロールし、半導体を n 型や p 型にするための重要な技術である。ダイヤモンドにドーピングする不純物原素としてはアクセプタとして B が、ドナーとして P が主に用いられている。この他にもドナーに硫黄 (S) が検討されているが、こちらは未だ良質な n 型ダイヤモンドを得るに至っていないようである。これまで、ドーパントを添加したダイヤモンドの合成は、CVD 法を用いて研究されてきた。

CVD 法によるダイヤモンド合成の利点として、ドーピングのしやすさが当初から期待されていたが先に紹介した Derjaguin は、1981 年の発表ですでに B のドーピングを行っている²⁵⁾。現在ダイヤモンドに B をドーピングするためには、原料ガス中にジボラン (B_2H_6) が酸化ホウ素 (B_2O_3) を混合し、CVD 法に用いている。 B_2O_3 を用いる場合は、まず B_2O_3 をアルコールやアセトンなど、炭素源となる液体に溶解し、それを気化させて原料ガスとする。これによりアクセプタとして B をドーピングされた p 型のダイヤモンドを合成することができる。また、P をドーピングするためには、同様に PH_3 が用いられている。

B ドープによる p 型ダイヤモンドが速やかに合成されたことに対して n 型ダイヤモンドは、近年になるまで再現性をもって合成されてはいなかった。n 型ダイヤモンドの合成が困難である理由としては、P や S の原子サイズが C と比べ大きいことが考えられる。しかし、最近では研究により P ドープによる n 型ダイヤモンドの合成は多数報告され、成膜時のドーピングによる伝導タイプの制御は確立しつつある。現在では pn 接合ダイオードの作製も報告される⁵⁰⁾ようになり、ダイヤモンドのデバイス応用への可能性は大きくなったといえる。

1-5-2 p 型表面伝導層について

表面が水素終端されたダイヤモンド表面には PSCL が形成されることが知られている。この PSCL は、水素化ダイヤモンドにみられる特異な現象であり、B などをドーピングしなくても結晶の表面近傍において p 型伝導を示す。このことは、ゼーベック効果やホール効果により確認することができる。しばらくの間 PSCL の形成には表面の水素終端が必要とされてきたが^{51,52)}、スムーズな表面を有している場合にのみ酸素化 (111) 面においても形成されるという報告が近年なされた^{53,55)}。過去の研究¹⁾からこの PSCL は、ダイヤモンド表面が水素化されるだけでは形成されず、その表面に酸性ガス分子などが吸着することで初めて低抵抗層となることが判明している。PSCL の形成メカニズムについては多くの議論が

なされ、様々なモデルが提唱されており、表面酸化によるバンドベンディング^{51,55)}や表面水素由来によるアクセプタ準位によるもの⁵⁶⁾などがあげられる。

基本的に PSCL は終端水素が除去されると形成されなくなり、それは表面の酸素化により容易に行われる。酸素化の方法には、ウェット酸化として強い酸の混合物による煮沸処理、ドライ酸化としては酸素プラズマ照射や酸素を含む雰囲気下でのアニール処理があげられる。ただし、酸化条件やダイヤモンドの面方位、また表面状態によっては先に述べたように PSCL が形成されることもある。酸素雰囲気下でのアニール処理では 300°C 以上から表面酸化が始まり、480°C あたりで酸素吸着量が最大となる。また、500°C 以上になると CO や CO₂ の形で酸素の脱離が始まり、ダイヤモンド表面がエッチングされる¹⁶⁾。反対に酸素終端ダイヤモンドを水素化するためには、水素プラズマ照射や、水素雰囲気下におけるアニール処理により可能である。アニールにより行う場合、400°C 付近から水素化が始まる。しかし 950°C 以上では水素の吸着量が減り、表面の構造が乱れ非ダイヤモンド成分が増加する¹⁵⁾。

このように簡易な方法で形成、除去ができる PSCL を利用したデバイスの試作も始まっており、その代表例が FET である。PSCL とのショットキー接触は電極にアルミニウム(Al)を用いることで容易に形成でき、これが形成する空乏層を利用した、金属-半導体 FET(Metal-Semiconductor FET: MESFET)の試作が報告されている⁴⁰⁾。この FET は、数 10GHz での動作が可能であり大電力・高速通信デバイス用への利用が期待できる。一方、表面に吸着したガスの影響が大きい PSCL をデバイスの動作に用いた場合、吸着ガスの安定性などが問題となる。特にデバイス温度が上昇した場合、PSCL の発現に必要な酸化性の吸着ガスが脱離することで PSCL の消失が考えられるが、パッシベーション膜を用いた熱安定性の向上などが研究されている⁵⁷⁾。この他にも露出した水素終端面をゲートとして用いた FET 状の構造を水素化ダイヤモンド上に作ることで、pH センサも試作されている^{58,59)}。これは PSCL のコンダクタンスにおける雰囲気依存性を利用した例である。

本研究におけるガスセンサも、水素終端表面におけるガス吸着による PSCL の特性変化を利用したものである。その動作を解析する上で PSCL の由来を明らかにすることは重要である。本研究では NO₂ を検出対象としたが、過去の研究ではそれ以外のガスにおける PSCL に対する影響も調査された¹⁾。その結果、塩化水素(HCl)など、NO₂と同様に酸化性の一部のガスにおいてダイヤモンド表面のコンダクタンスの増加が認められた。逆

に、アンモニア(NH₃)のような還元性ガス雰囲気中ではコンダクタンスの減少が確認されたが、これは既に表面に吸着していた酸化性ガスを中和したものによるものと考えられる。これらの雰囲気ガスによるコンダクタンスの変化には、可逆性があり、繰り返し応答性もある。PSCLのコンダクタンスはガス濃度に対応しており、NO₂の場合0.01ppmオーダーから数10ppmオーダーの雰囲気中において変化を示すことが認められている。また、水素終端されたダイヤモンドを大気中に曝すだけでPSCLが形成され、コンダクタンスの増加が観察されることから極微量の酸化性ガスにも反応することが分かる。このことは、PSCLを用いたガスセンサが生活環境中のNO₂濃度を測定する上でも十分な感度を実現することが可能であることを示唆している。

前述のとおりNO₂雰囲気中における水素終端されたダイヤモンドのPSCL形成メカニズムは、いくつか提唱されておりまだ確定された理論はないが、おおよそは負電荷吸着モデルにより説明することができる。PSCL形成メカニズムの模式図をFig. 1-1に示す。水素終端されたダイヤモンドに代表されるPSCLが形成されるダイヤモンドは、負の電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)を有している。電子親和力とは伝導帯下端(Conduction Band Minimum: CBM)の電子エネルギーと真空準位(E_{vac})の差で示され、固体表面系においては多くの場合CBMは E_{vac} より低く電子親和力は正となる。水素終端ダイヤモンド表面における電子親和力は、面方位や終端構造などにより変化するが、おおよそ-1eV前後である^{60,61}。NEAである場合、バンドギャップは一定であるため正の電子親和力(Positive Electron Affinity: PEA)の状態に比べ価電子帯上端(Valence Band Maximum: VBM)のエネルギーも高くなる。このような状態のダイヤモンド表面に酸化性のガス分子が吸着すると、電子が引き抜かれ、ガス分子が負イオン化する。この時、電子の不足したダイヤモンド表面とイオン化した吸着ガス分子間に双極子が生成されることで電界が発生し、エネルギーバンドは上向きのベンディングを起こす。これによりダイヤモンド表面に正孔が生成、蓄積されると考えられる。また、Takagiらは、ガス分子の最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)、もしくは半占軌道(Single Occupied Molecular Orbital: SOMO)のもつエネルギーに注目してPSCLの形成条件について述べている⁶²。それによれば吸着ガス分子のLUMO、またはSOMOがVBMに対して十分に低いエネルギーの場合にダイヤモンド表面からガス分子に電子が移動し、条件が満たされない場合、酸化性のガス分子であってもPSCLの形成が行われないうものである。吸着質である酸化性ガスと吸

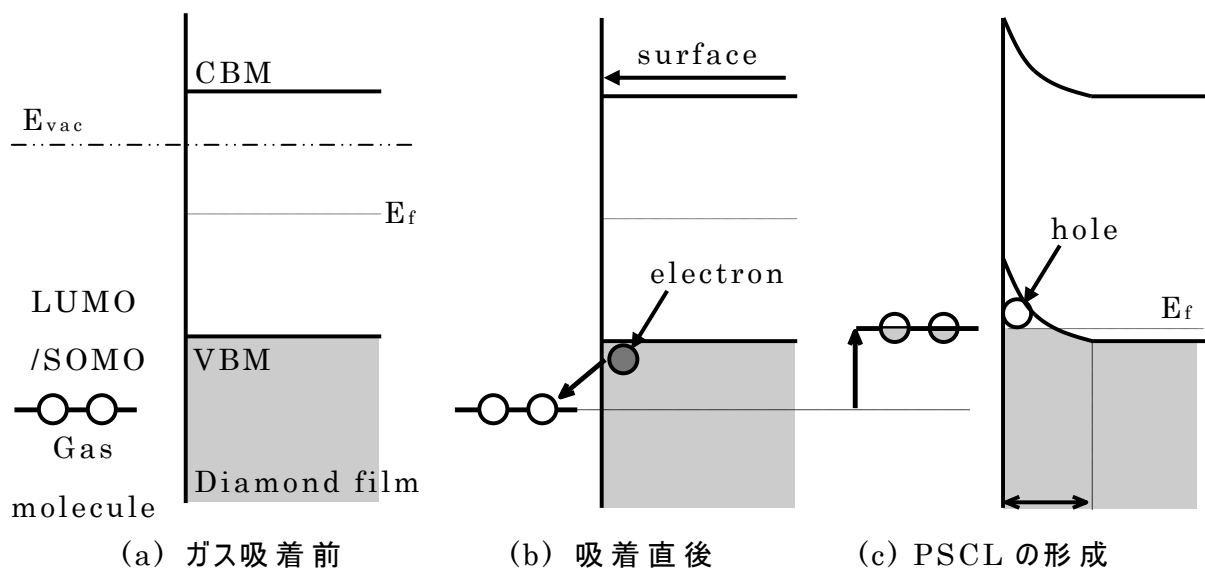


Fig. 1-1 PSCL の形成メカニズム

着媒であるダイヤモンドの間で電子授受があることから、これらは化学吸着であるといえる。しかし、その活性化エネルギーは $0.1\sim 0.2\text{eV}$ 程度と極めて低いため、物理吸着に近く、可逆性を有した反応となる⁶³⁾。

このように、様々な研究から PSCL の形成とその特性には、ダイヤモンド表面と吸着ガス分子の電子状態が深くかかわっていることが分かってきた。ダイヤモンド表面の電子状態は、結晶の面方位や終端構造により変化することが報告されている⁶⁰⁾。つまり、これらの変化により PSCL の特性も変化する可能性がある。そのため、PSCL の特性をガスセンサとして用いる上で最適な結晶の表面状態について検討する必要があるといえる。

1-6 高配向ダイヤモンド薄膜について

前述のように、基板上へのダイヤモンド薄膜の堆積は様々な手法により行うことができる。また、その基板も合成時の熱に耐えられるものであればいくつかの材料を用いることができる。一方、半導体デバイスへの応用を考えると、高速動作を可能とするために高いキャリア移動度を有していることが望ましい。そこで堆積された薄膜には、高い結晶性が要求される場合が多い。そのためには、結晶方位が揃っていることや、粒界密度が低いことが望ましく、このような観点においては堆積された薄膜が単結晶であることが理想的といえる。

詳しくは後述するが、ダイヤモンドをガスセンサに応用する場合においても結晶性に優れた薄膜を用いるメリットは大きい。結晶方位の揃った薄膜を堆積するためには、用いられ

る基板がいくつかの条件を満たしている必要がある。基板にダイヤモンドを用いた場合には基板と堆積物が同じ物質であるため比較的容易に実現できる。このとき堆積された薄膜は、下地基板の結晶方位を受け継いだホモエピタキシャル膜となる。しかし、ダイヤモンド基板は極めて高価であることや、大面積基板の供給に問題があることから工業応用において適した基板材料とは言えない。一方、堆積物と異なる物質を基板に用いたヘテロエピタキシャル膜の成長には、堆積物との格子ミスフィット率が低い基板を用いる必要がある。格子ミスフィット率とは基板と堆積させる結晶との間における格子定数の違いを示したものである。Xという物質の結晶でできた基板上にYという物質の結晶を成長させるとき、格子ミスフィット率は以下のように示される。

$$\frac{|d_x - d_y|}{d_y} \times 100(\%) \quad (1-2)$$

ここで d_x は X の格子定数、 d_y は Y の格子定数を示す。ミスフィット率が小さいほど基板とその上に成長させる結晶の間における格子間隔の差が小さく、界面において歪みが発生しにくい。そのため、ミスフィット率の高いものより低い組み合わせの方がエピタキシャル成長をさせやすい。ダイヤモンドと基板材となりうるいくつかの物質がもつ格子定数とダイヤモンドに対するミスフィット率を Table 1-2 に示す。これらのうち電子材料として一般的であり、大面積の単結晶基板も比較的安価に供給されている Si は、ミスフィット率が極めて大きくダイヤモンドのエピタキシャル成長は難しいことが分かる。立方晶窒化ホウ素 (Cubic Boron Nitride: cBN) は、ダイヤモンドとのミスフィット率が小さくエピタキシャル成長に適しているが⁶⁴⁾、工業的に基板として用いることが可能なサイズの単結晶結晶を入手することができない。白金 (Pt) も同様にミスフィット率が低く、単結晶基板の(111)面においてダイヤモンドがエピタキシャル成長を起こす基板として知られている⁶⁵⁾。しかし Pt の単結晶基板は大面積なものの製造は難しく、極めて高価な材料といえるため工業的には優れた材料とは言えない。イリジウム (Ir) も同様なことが言えるが、単結晶の酸化マグネシウム (MgO) 基板上に堆積し、エピタキシャル成長させた薄膜においても利用が可能である⁶⁶⁾。また、ニッケル (Ni) は埋蔵量が多く、比較的地球上において豊富に存在する物質といえるが、単結晶基板となると極めて高価なものとなる。更に、Ni のもつ強い触媒作用と高い炭素の固溶限界濃度からグラファイトの析出や侵食が起こり、連続膜の形成は困難である⁶⁷⁾。

Table 1-2 基板材の格子定数とダイヤモンドに対するミスフィット率

材料	格子定数 (Å)	ミスフィット率 (%)
ダイヤモンド	3.56	-
Si	5.43	52.5
β -SiC (3C)	4.35	22.2
cBN	3.62	1.69
Pt	3.92	10.1
Ni	3.52	1.12
Ir	3.84	7.87

本研究では既にダイヤモンドのエピタキシャル成長が可能な基板材料として知られている β -SiC^{68,69)}に注目した。 β -SiC とダイヤモンドとのミスフィット率は 22%と比較的大きな値であるが、基板に対して配向したダイヤモンドの核発生サイトにおいて大きな歪みが観察されており⁶⁸⁾、そこで格子緩和が起きているものと考えられる。現在 SiC 基板は、6 インチ程度のサイズまで開発されているが、広く普及した Si ウェハに対して高価である。これは SiC が Si のように熔融状態からの引き上げによりインゴットを作製できないためである。しかし、 β -SiC は Si 表面を炭化することにより容易に生成し、この時形成された SiC 層は Si 基板の結晶方位を受け継ぐことが知られている⁷⁰⁾。これを利用することにより、高配向ダイヤモンド薄膜の成長に必要な、基板の結晶方位を受け継いだ SiC 層を簡易に得ることが可能である。

β -SiC 上にエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜は、高配向膜と言われ多結晶であるものの成長した結晶粒子一つ一つは基板に対してエピタキシャルな関係を有している。また、基板が配向したダイヤモンド粒子で覆われた後に、炭素源濃度を調整して面内方向への成長が支配的となる平坦化成長を施すことにより無配向性の他結晶膜に比べ極めて高い平坦性を確保することができる。これらの特徴は、結晶表面におけるガス吸着により形成される PSCL の特性を利用したガスセンサへ応用する上で多くの利点がある。まず、多結晶膜と比較して表面のラフネスが低いために表面積の個体差が少なく、ガスの吸着量に違いが起きにくいことがあげられる。これによりダイヤモンド薄膜をガスセンサに応用したときに、ガス感度に個体差が発生しにくくなることが期待できる。次にガス吸着にお

いて細孔として振舞う可能性のある表面における粒界密度の低さがある。表面に細孔のある固体表面へのガス吸着・脱離はヒステリシスな特性を持ちやすく、特にガスの脱離が遅くなる事が多いため、センサの応答速度に影響すると考えられる。さらに、結晶の方位が揃っていることはガスセンサとして利用する上でも望ましいと思われる。高配向ダイヤモンド薄膜は多くの場合 Si(001)上に堆積されるが、平坦化成長後の高配向膜の表面はその多くが(001)となる。そのため同一構造の表面にガスが吸着することとなる。水素終端構造と PSCL の形成に必要な酸化性ガスの吸着構造にどのような関係があるかはいまだ説明されていないが、面方位が異なれば終端構造も違うため、吸着構造も変化すると考えられる。このとき酸化性ガスの吸着エネルギーなどに変化が生じる可能性がある。そのような違いがあった場合、ガスの吸着、脱離特性に影響が出ることとなる。多結晶膜の場合、異なる特性を有した様々な結晶面がランダムに出現しているため、これも個体差の原因となる可能性がある。この様な点においても高配向膜を用いることで個体差の低減が図られる。

高配向膜の堆積には、Si 基板上に SiC やその他の Si とダイヤモンドの間中となる格子定数を有する物質を堆積することにより、緩和層を形成する方法もあるが、プロセスの複雑化は避けられない。本研究ではより簡易的な高配向膜の作製を目指し、熱フィラメント CVD 装置を用いた Si 表面の炭化を試み、シームレスなプロセスを検討した。

1-7 研究の目的と意義

本研究では NO_2 を検知対象としたガスセンサの作製を目的としており、そのセンサ材料として CVD 法により堆積されたダイヤモンドを用いた。その動作は酸性ガスが吸着することでダイヤモンド表面に形成される PSCL のコンダクタンスが変化することを利用している。ガス雰囲気中における PSCL のコンダクタンスは経時的に変化するが、その変化速度はガスセンサとして用いる上で測定に要する時間に関わる重要な要素である。本論文では、まずこの変化速度に着目して実験を行った。PSCL の形成には表面終端水素がその深くかかわっており、その状態が PSCL の特性に作用することが予想される。また、終端構造以外にも表面の微細なモフォロジの違いは、ガスの吸着、脱離に影響を与えると考えられる。そこで、一度表面を酸素化したダイヤモンド薄膜に対して、水素雰囲気下におけるアニール処理を異なる時間で行い、表面状態に変化を与えた。処理時間による表面状態の変化は、これら試料の表面水素密度を測定することで確認した。次に、水素ア

ニール処理されたダイヤモンドにおける NO_2 ガス雰囲気中での経時的な PSCL のコンダクタンス変化を比較した。これにより表面状態の違うダイヤモンドにおける NO_2 の吸着速度の違いを調べた。一方、 N_2 雰囲気中において NO_2 が吸着した状態からのコンダクタンス変化を観察することで、 NO_2 の脱離速度についても調査した。

ここまでの実験では、非常に簡易な方法で堆積可能な無配向性の多結晶ダイヤモンド薄膜を用いてきた。しかし、このような薄膜は表面形態に個体差を生じやすく、 NO_2 ガスと反応させた時において PSCL のコンダクタンスや、その変化幅にばらつきが生じた。このような個体差を無くすためセンサ素子には、表面を均一な形状にできる単結晶膜か高配向膜を用いる事が望ましい。そこで、本研究においては、Si 基板上に堆積可能な高配向膜に注目した。Si 自体はダイヤモンドとの格子ミスフィット率が大きく、配向膜の堆積には不向きであるが、SiC を中間層として導入することで高配向膜の堆積が可能となる。従来の方法では、SiC 層は CVD かバイアス支援を用いた表面の炭化により形成された。そのため、本研究ではプロセスのシームレス化と簡易化を目指して、基盤バイアス効果を使用しない熱フィラメント CVD 装置による炭化層の形成を試みた。

本研究はダイヤモンドのガスセンサへの応用に向けて行われた。同時に、 NO_2 ガス雰囲気中におけるダイヤモンド表面のコンダクタンス変化を経時的に観察することにより、PSCL の形成メカニズムについても検討をした。先にも述べたように PSCL は、表面の終端構造と、特定のガスが吸着することの 2 つがそろって初めて p 型伝導を示すと考えられる。このことから、ダイヤモンドの表面状態とガス雰囲気中におけるコンダクタンスの変化を合わせて議論することは PSCL の由来と特性を明らかにする上で重要であると考えられる。これらのことはガスセンサ以外の PSCL を用いたダイヤモンド素子全てにいえることである。よって表面構造の違いとガス雰囲気中におけるコンダクタンス変化を合わせて議論することは、未だ明確な形成メカニズムが判明していない PCSL における物性において新たな知見を与えるものとなる。さらに、デバイスとして用いる上で必要な、優れた結晶性を持つダイヤモンド薄膜の堆積を目指した。このような薄膜の必要性はダイヤモンドをガスセンサとして応用する上においても同様である。しかし、高価な材料や複雑なプロセスを必要とした場合、幅広い工業的な応用に対して障害となる。そこで、既に報告された方法と比較し、安価で簡便な手法を目指し、熱フィラメント CVD 装置を用いた高配向膜の堆積を検討した。本研究では高配向膜の堆積に必要な、SiC 層の形成を熱フィラメント CVD 装置により試みた。

1-8 本論文の構成

1 章は序論であり、大気汚染の現状および原因物質の一つである NO_2 について述べた。次にダイヤモンドの基礎物性について触れ、低圧気相合成の歴史について紹介した。最後に本研究で重要な存在である PSCL と高配向膜について説明した。最後に本研究の目的と意義について述べた。

2 章ではダイヤモンド薄膜に対して表面処理を行い、その条件の違いによる PSCL の NO_2 反応特性の変化について評価した。まず、試料として用いられた多結晶ダイヤモンド薄膜の熱フィラメント CVD 法による堆積条件を説明し、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) 用いた形態評価と、ラマン分光分析法による結晶学的評価の結果を述べる。次に、作製された試料に対して行われた酸素プラズマ照射による処理と水素雰囲気中によるアニール処理の条件についても説明する。更に、処理された試料の表面における化学結合状態を X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA) により、表面水素密度を弾性反跳粒子検出法 (Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA) を用いて評価した。そして処理の前後での NO_2 雰囲気下における PSCL のコンダクタンス変化を観察した結果を述べる。これらの結果を踏まえて、最後に各処理が PSCL の特性に与えた影響について議論する。

3 章では前章までの実験で用いた多結晶膜の問題点を解決するため、高配向膜の堆積を検討した。本研究では無バイアス熱フィラメント CVD 装置を用いて、Si 基板上への高配向膜の堆積に必要な SiC 層を Si の表面炭化により形成することを試みた。まず、用いた Si 基板に対して行った前処理と、試料作製時の炭化条件について述べる。次に SEM を用いた観察から、炭化処理された試料の形態観察を行い、薄膜の形成と空孔 (void) の発生について説明する。さらに、ESCA を用いた化学結合状態の評価を試料表面に対して行い、SiC の形成を確認する。最後に透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) により、形成された SiC 層に対して結晶学的評価を行う。これらの結果を合わせて検討し、炭化層の形成メカニズムと、高配向膜の堆積に向けた検討課題を議論する。

4 章では得られた結果から、本研究における成果をまとめ、ガスセンサへの応用へ向け今後の課題について検討し、本論文の結論とした。

第1章 参考文献

- 1) 李成奇: 東海大学大学院平成十一年度博士論文.
- 2) 平成23年度版環境白書 第2部 第4章.
- 3) 昭和53年7月11日, 環境庁告示38号「二酸化窒素に係る環境基準について」.
- 4) 平成4年法律第70号「自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」.
- 5) 大気汚染防止機器活用辞典 産調出版.
- 6) 柳沢三郎: 公害計測シリーズII 大気汚染の公害計測 日本規格協会.
- 7) 新田正義, 武田義章, 原留美吉: ガスセンサとその応用 パワー社.
- 8) S. Chang: IEEE Trans. Electron Devices 26, 1875 (1979).
- 9) 石地徹: 電学論 E 118, 76 (1998).
- 10) 犬塚直夫, 澤邊厚仁: ダイヤモンド薄膜 産業図書
- 11) 四戸 孝: 東芝レビュー Vol. 59, No. 2, 49 (2004).
- 12) 奥村 元: 応用物理 73, 315 (2004).
- 13) 川原田 洋: 応用物理 67, 128 (1998).
- 14) 国立天文台編: 2013年度 理科年表 丸善出版株式会社.
- 15) 安藤寿浩, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: NEW DIAMOND Vol.10 No.2, 2 (1994).
- 16) 安藤寿浩, 蒲生西谷美香, R. E. Rawles, 佐藤洋一郎: NEW DIAMOND Vol.13 No.2, 2 (1997).
- 17) V. S. Smentkowski, H. Jasnsch, M. A. Haenderson and J. T. Yates Jr.: Surf. Sci. 330, 207 (1995).
- 18) C. Su and J.-C. Lin: Surf. Sci. 406, 149 (1998).
- 19) 八田章光: NEW DIAMOND Vol.17 No.3, 37 (2001).
- 20) 安藤寿浩, 相沢俊, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: NEW DIAMOND Vol.10 No.3, 2 (1994).
- 21) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato: Phys. Rev. B 48, 18348 (1993).

- 22) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Kamo: *Diamond Relat. Mater.* **3**, 975 (1994).
- 23) H. Sasaki and H. Kwarada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1771 (1993).
- 24) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1063 (1991).
- 25) W. G. Eversole: U. S. Patent 3030188 (1962).
- 26) B. V. Spitsyn and B. V. Derjaguin: USSR Inv. Certif. No. 339134 (1956).
- 27) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin: *J. Crystal Growth* **52**, 219 (1981).
- 28) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka; *J. Appl. Phys.* **21**, L183 (1982).
- 29) M. Kitabatake and K. Wasa: *J. Appl. Phys.* **58**, 1693 (1985).
- 30) 広瀬洋一: *材料科学* **28**, 123 (1991).
- 31) 森本信吾: *人造ダイヤモンド技術ハンドブック 第Ⅱ篇 第3章 V サイエンスフォーラム*.
- 32) Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Soda, Y. Horino and N. Fujimori: *Diamond Relat. Mater.* **14**, 1743 (2005).
- 33) 澤邊厚仁: *最新ダイヤモンド薄膜技術 第Ⅳ章 第2節 総合技術センター*.
- 34) 松本精一郎: *人造ダイヤモンド技術ハンドブック 第Ⅱ篇 第3章 IV サイエンスフォーラム*.
- 35) 越野長明: *最新ダイヤモンド薄膜技術 第Ⅳ章 第4節 総合技術センター*.
- 36) Y. Hirose and S. Amanuma: *J. Appl. Phys.* **68**, 6401 (1990).
- 37) J. Millan, *IET Circuits Devices Syst.* **1**, 372 (2007).
- 38) H. Umezawa, M. Nagase, Y. Kato, and S. Shikata, *Diamond Relat. Mater.* **24**, 201 (2012).
- 39) A. Aleksov, M. Kubovic, M. Kasu, P. Schmid, D. Grobe, S. Ertel, M. Schreck, B. Strizker and E. Kohn: *Diamond Relat. Mater.* **13**, 233 (2004).
- 40) 川原田 洋, 梅沢 仁: *応用物理* **73**, 339 (1998).

- 41) Y. Gurbiz, O. Esame, I. Tekin, W. P. Kang and J. L. Davidson: *Solid-State Electronics* **49**, 1055 (2005).
- 42) 平木 昭夫: *NEW DIAMOND* Vol. 21, No. 1, 1 (2005).
- 43) 難波暁彦, 辰巳夏生, 山本喜之, 西林良樹, 今井貴浩: *SEI テクニカルレビュー* **169**, 55 (2006).
- 44) 鹿田真一: *表面技術* **50**, 501 (1999).
- 45) 鹿田真一, 中幡英章, 藤井知: *応用物理* **71**, 327 (2002).
- 46) T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamasaki and H. Okushi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1042 (2006).
- 47) K. Hayashi, Y. Yokota, T. Tachibana, K. Miyata, K. Kobayashi, T. Fukunaga and T. Takeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L22 (2000).
- 48) W. P. Kang, Y. Gubuz, J. L. Davidson and D. V. Kerns: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2231 (1994).
- 49) Y. Gubuz, W. P. Kang, J. L. Davidson and D. V. Kerns: *J. Appl. Phys.* **84**, 6935 (1998).
- 50) 小泉聡, 渡邊賢司, 神田久生, 寺地徳之: *NEW DIAMOND* Vol. 17 No. 4, 10 (2001).
- 51) F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein and L. Ley: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3472 (2000).
- 52) C. E. Nebel, C. Sauerer, F. Ertl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, P. Bergonzo, O. A. Williams and R. Jackman: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4541 (2001).
- 53) S. Ri, C. E. Nabel, D. Takeuchi, B. Rezek, N. Tokuda, S. Yamasaki and H. Okushi: *Diamond Relat. Mater.* **15**, 692 (2006).
- 54) S. Ri, D. Takeuchi, C. E. Nabel, N. Tokuda, Y. Yamazaki, S. Yamasaki and H. Okushi: *Diamond Relat. Mater.* **16**, 831 (2007).
- 55) R. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu and M. Iida: *J. Appl. Phys.* **34**, 5550 (1995).
- 56) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato and M. Iida: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3596 (1995).

- 57) K. Hirama, H. Sato, Y. Harada, H. Yamamoto and M. Kasu: IEEE Elec. Dev. Lett. **33**, 1111 (2012).
- 58) J. A. Garrido, A. Härtl, S. Kuch, M. Stutzmann, O. A. Williams and R.B. Jackmann: Appl. Pyhs. Lett. **86**, 073504 (2005).
- 59) K. Song, Y. Nakamura, Y. Sasaki, M. Degawa, J. Yang and H. Kawarada: Anal. Chim. Acta **573-574**, 3 (2006).
- 60) L. Diederich, O. M. Küttel, P. Aebi and L. Schlapbach: Surf. Sci. **418**, 219 (1995).
- 61) J. B. Cui, J. Ristein and L. Ley: Phys. Rev. Lett. **81**, 429 (1998).
- 62) Y. Takagi, K. Shiraishi, M. Kasu and H. Sato: Surf. Sci. **609**, 203 (2013).
- 63) 嘉数誠, 佐藤寿志, M. Kubovic: 表面科学 **33**, 575 (2012).
- 64) S. Koizumi, T. Murakami and T. Inuzuka: Appl. Pyhs. Lett. **57**, 563 (1990).
- 65) T. Tachimana, Y. Yokota, K. Miyata, T. Onishi, K. Kobayashi: Phys. Rev. B **56**, 967 (1997).
- 66) K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki and A. Sawanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **36** L1214 (2000).
- 67) 町田宅広, 小泉聡, 犬塚直夫, 鈴木一博: NEW DIAMOND Vol.10 No.3, 8 (1994).
- 68) X. Jang, M. Fryda and C. L. Jia: Diamond Relat. Mater. **9**, 1640 (2000).
- 69) H. Kawarada, T. Suesada and H. Nagasawa: Appl. Pyhs. Lett. **66**, 583 (1995).
- 70) I. H. Khan and R. N. Summergrad: Appl. Pyhs. Lett. **11**, 12 (1967).

第2章 水素アニールによる p 型表面伝導層の酸化性ガス反応特性における変化¹⁾

2-1 はじめに

最表面を水素原子(H)により終端されたダイヤモンドには、第1章で述べたように酸化性ガス雰囲気下において表面に導電性の高い p 型表面伝導層(p-type Surface Conductive Layer: PSCL)が形成される²⁻⁴⁾。CVD法によるダイヤモンド薄膜の堆積は、水素が多く含まれる雰囲気中において行われることが多い。そのため、堆積されたダイヤモンド薄膜表面は、as-grown状態で水素終端されており、大気などに曝されるとPSCLが発現する。酸素終端されたダイヤモンドについても、水素プラズマなどの表面処理により水素終端になり、PSCLを形成させることができる⁵⁾。PSCLはダイヤモンド表面に酸化性ガスが吸着することで初めて形成されるが、濃度に対しては極めて敏感で通常の大気中に含まれる程度の希薄な酸化性ガスでも十分にコンダクタンスの減少が確認できる^{2,6)}。また、真空中や不活性ガス雰囲気に曝されることで結晶表面から酸化性ガスの脱離が生じ、表面のコンダクタンスが下がりPSCLが消失していくことが確認されている^{2,7)}。これはダイヤモンド表面とガスの反応に可逆性があることを示している。一方で前章で説明したようにPSCLの形成メカニズムは、結晶表面とガス分子の間において電子授受を伴う化学吸着であると考えられている。通常の化学吸着は、不可逆的なものが多いが、PSCLの形成時における吸着反応の活性化エネルギーは0.1~0.2eVと低いため物理吸着に似た可逆性を示す⁷⁾。このことは水素終端ダイヤモンドをガスセンサとして用いたときに、ガス濃度が経時的に変化する雰囲気においても、それを連続的に測定可能であることを示している。さらに結晶表面におけるガス吸着反応は常温においても起こるため、センサ素子にヒータなどを付加する必要がない。これは、ヒータを必要とする酸化物半導体を用いたガスセンサに対して低消費電力化や小型化といった点において有利となる。

水素終端されたダイヤモンド上に吸着し、PSCLを誘起するガスとして最も代表的なものにNO₂が挙げられる。本研究においてもNO₂を検出対象としたガスセンサの開発を目標としている。吸着ガスは酸化性を有していればPSCLを誘起するというものではない。ダイヤモンド表面に吸着したときにPSCLを形成するかは、ダイヤモンド表面の電子状態と吸着ガスの電子軌道により決まるものという報告がなされている⁸⁾。それによればNO₂以外にもオゾン(O₃)の吸着によってもPSCLは形成され、二酸化硫黄(SO₂)やCO₂では

形成されないとされているが、これは過去の研究結果²⁾と一致する。このことはセンサにガス選択性を与える一因となり、メリットといえる。ただし、アンモニア(NH₃)のような還元性ガスは、吸着した酸化性ガスを還元しPSCLを消滅させる方向に働くので対策が必要となる⁹⁾。

本研究はダイヤモンド薄膜をNO₂ガスセンサとして実用化することが最終的な目的であるが、その際に要求される性能には感度、選択性、応答速度と可逆性、そして外部環境に対する安定性などがある。感度においては0.01ppm程度のガス濃度においてもコンダクタンス変化を起こす²⁾ことから生活環境の濃度を測定するにも十分といえる。選択性については、上記のとおりPSCLの性質上ある程度有しており、更にフィルタなどを併用することで共存ガスの影響を除去することができると考えられる。安定性については、電気的にはバンドギャップが5eV以上と大きく、高温下でも特性の変化が小さい。ただし耐熱性については、PSCLの特性を利用している以上、終端構造の温度に対する安定性により決定される。そのため使用限界温度は、酸素(O₂)の多い雰囲気下では表面酸化が始まる300°C以下、強力な酸化性雰囲気中ではさらに低い温度となる可能性がある。前述のとおり、吸着反応の活性化エネルギーが低いため可逆性を有しているが、吸着に対して脱離反応は圧倒的に遅いことが観察されている^{1,7)}。これは経時的に変化するガス濃度をリアルタイムにモニタする上で問題となる。このように吸着時と脱離時において変化速度が違うことは、NO₂が化学吸着しているからに他ならないが、どちらも速い方がガスセンサとしての性能がよいといえる。本章ではこの応答速度に注目した実験を行った。

PSCLの形成にダイヤモンド表面の終端構造、とりわけそれにとまなう電子状態が重要であることが明らかとなってきたが、ガスの吸着構造についてはあまり知見が無い。李らは(100)と(111)ホモエピタキシャルダイヤモンド膜を用いた実験において、面方位の違いによるPSCLにおける抵抗の違いについて報告をした¹⁰⁾。その結果(111)の方が低い抵抗となることが示され、何がその違いの原因となったかは明らかになっていないが、表面水素密度の違いについて言及している。また、同一方位の結晶面においても水素終端構造は同じとは限らず、(100)ではモノヒドライド(CH)構造とジヒドライド(CH₂)構造が確認され、(111)ではCH構造とメチル基(CH₃)吸着構造が確認されている¹¹⁻¹⁴⁾。これらの構造はas-grown状態では混在しており、その比率がどのように決まるかは不明であるが、ダイヤモンド堆積時のわずかな条件の違いによって変化するものと考えられる。しかし、(100)上におけるCH₂構造と(111)上でのCH₃構造の割合は少ないとみられている。そ

のことから CH 構造の方がより安定で、表面エネルギーは小さいと考えられるが、これらが PSCL の形成に与える影響についてはよく分かっていない。また、終端構造が変われば NO_2 分子の吸着するサイトも変化すると考えられる。そのとき吸着、脱離速度に与える影響はガスセンサを開発する上で興味深い点である。

本章では、熱フィラメント CVD(HFCVD)法により堆積された多結晶ダイヤモンド薄膜に対して比較的簡便な表面処理を施すことで、感度や応答速度といったガス反応特性の向上を試みた。さらに、異なる試料を用いたときに観察される表面状態の違いを原因とした特性に現れる個体差の低減についても検討を行った。HFCVD 法においては、同一条件で堆積したつもりであってもフィラメントの温度などは、その劣化などが原因となり試料ごとにわずかに異なっているため、それが as-grown 状態における表面構造に影響を与える可能性がある。そこで、堆積されたダイヤモンド薄膜の表面を一旦酸素化し初期条件を統一した後、処理時間を変化させた水素アニールにより水素化を行った。これは、電気炉を使用したアニール処理であれば、雰囲気温度以外に薄膜に影響を与える要素が小さく、再現性を高めることができると考えたためである。はじめに、HFCVD 法によるダイヤモンド堆積の条件と、使用したシリコン(Si)基板の前処理について述べる。次に堆積されたダイヤモンド薄膜を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)により形態評価、ラマン分光法により結晶性の評価を行った結果について説明する。続いて薄膜表面を酸素化する目的で行った酸素プラズマ照射と、その後に表面を再水素化するために行った水素アニールの条件について説明する。また、処理の前後においては表面分析を行い、終端の変化とアニール処理時間の違いによる表面水素密度の変化を確認する。PSCL のガス反応特性についても表面処理の前後に測定を行い、その効果について調査する。ここでは、最初に試料に対して行った洗浄の効果について述べる。 NO_2 に対する PSCL の反応についてはコンダクタンスの経時的な変化を観察することで、その変化幅と応答速度に対する表面処理の影響について評価を行った。最後に得られた結果を基に試料に対して施された処理の与えた影響について考察する。

2-2 熱フィラメント CVD 法による多結晶ダイヤモンドの堆積

本章では HFCVD 法を用いて多結晶ダイヤモンド薄膜を堆積し、実験に用いた。堆積に使用した HFCVD 装置の概略を Fig. 2-1 に、堆積条件を Table 2-1 に示す。CVD 法によるダイヤモンドの堆積には炭素源ガスとエッチングガスを用いることが一般的で

あるが、本研究ではそれぞれに気化したアセトン(CH_3COCH_3)と水素(H_2)を使用した。アセトンは常温において液体であるが、揮発性が高く簡単に蒸気となるために取り扱いが簡単で、かつ安価な材料である。さらに、多くの場合において炭素源として用いられるメタン(CH_4)に比べ乖離エネルギーが低く、ダイヤモンドの成長に必要なメチルラジカルの生成が容易で、堆積レートも高いという特徴がある^{15, 16)}。アセトン蒸気と水素はマスフローコントローラにより流量を制御されてチャンバ内に導入された。ガスの導入前に、チャンバ内はロータリポンプにより2Pa以下まで予備排気された。予備排気時の到達真空度はピラニゲージにより確認されたが、ダイヤモンド堆積中の反応圧力はガス種により誤差の出にくいキャパシタンスマノメータにより監視され $1.3 \times 10^4 \text{Pa}$ を保たれた。フィラメントには直径0.2mmのタングステン(W)ワイヤをコイル状に巻いたものを使用した。また、このフィラメントは前もってダイヤモンドの堆積条件と同様の環境にて空焼きを行うことで、炭化タングステン(WC)としてからダイヤモンド堆積に使用した。これは、あらかじめフィラメントを炭化させておくことで、ダイヤモンドの堆積中にフィラメントの炭化がおきてフィラメントの抵抗や温度が変化することで堆積環境が不安定となることを防ぐためである。フィラメント温度はオプティカルパイロメータにより測定され、堆積中はおよそ 1900°C であった。基板はフィラメント直下のモリブデン(Mo)製基板ホルダ上に設置され、基板とフィラメントの距離は3mmとした。基板温度はそのすぐ隣に設置されたK型(クロメル-アルメル)熱電対により測定され、フィラメントへの通電を調整することで 800°C を維持された。基板には(100)n型Si基板に、核発生密度を上げるためのスクラッチ処理¹⁷⁾を施したものを使用した。スクラッチ処理は粒径1, 3, 9 μm のダイヤモンドペーストを混合したものをを用いて40min行われた。スクラッチされた基板は5mm角にカットされ、その後有機溶媒を用いた超音波洗浄により表面の汚れを除去した後、フッ化水素酸(HFaq)により表面の自然酸化膜が除去された。純水中で濯いで HFaq を洗い流した後は、空気に曝されないようアセトン中で保管された。堆積時間は3h一定とし、堆積終了後は基板温度が 100°C 付近になるまでチャンバ内に水素のみを導入し続けた。その後、チャンバ内を排気し室温付近まで冷却された後に基板を取り出した。

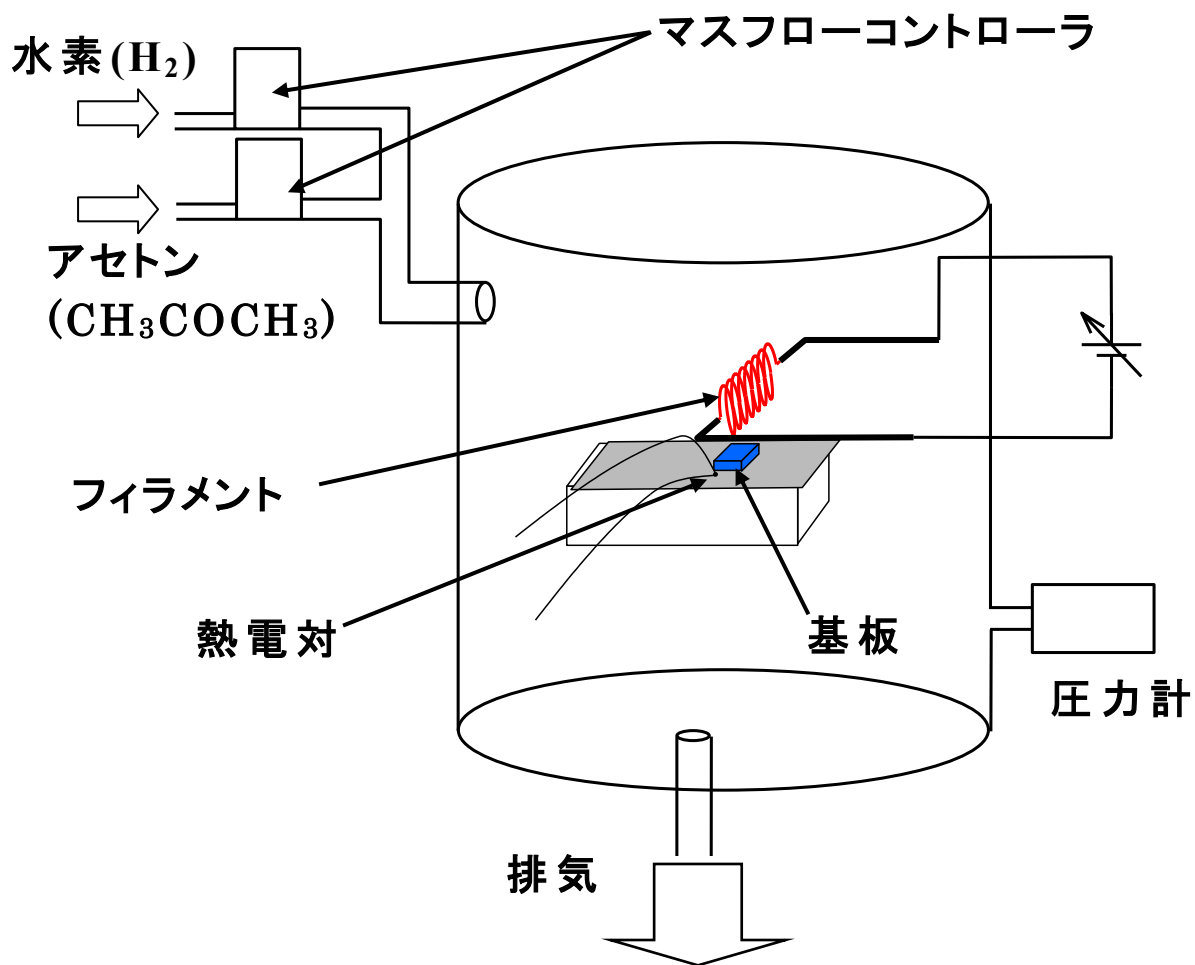


Fig. 2-1 熱フィラメント CVD 装置概略図

Table 2-1 多結晶アンドープダイヤモンド堆積条件

基板	n-Si(100) 5×5mm ²
フィラメント-基板間距離 (mm)	3
水素流量 (ccm)	100
アセトン流量 (ccm)	0.5
到達真空度 (Pa)	< 2
反応圧力 (Pa)	1.3 × 10 ⁴
基板温度 (°C)	800
反応時間 (min)	180

2-3 多結晶ダイヤモンド薄膜の評価

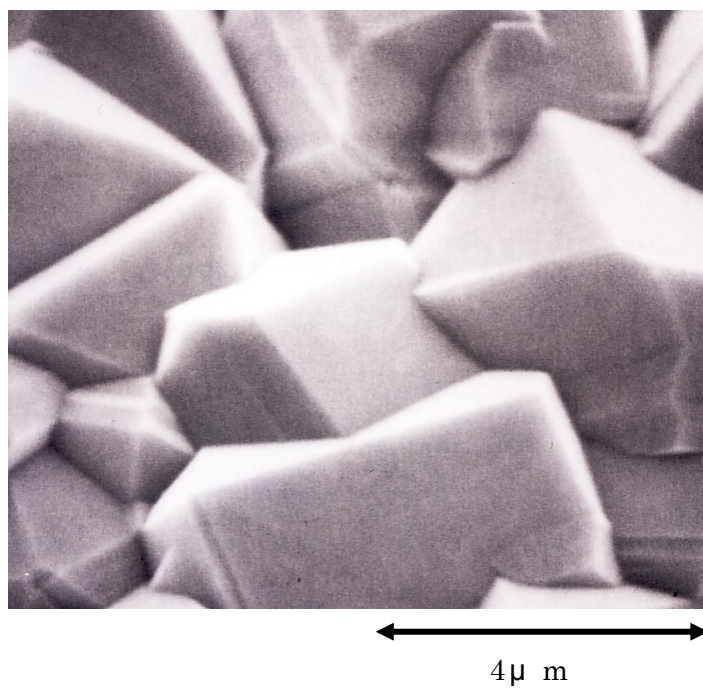
前節で述べた条件により、HFCVD法を用いて堆積された薄膜について形態評価と結晶性の評価を行った。形態評価にはSEMを、結晶性の評価にはラマン分光法を用いた。

2-3-1 SEMによる形態の評価

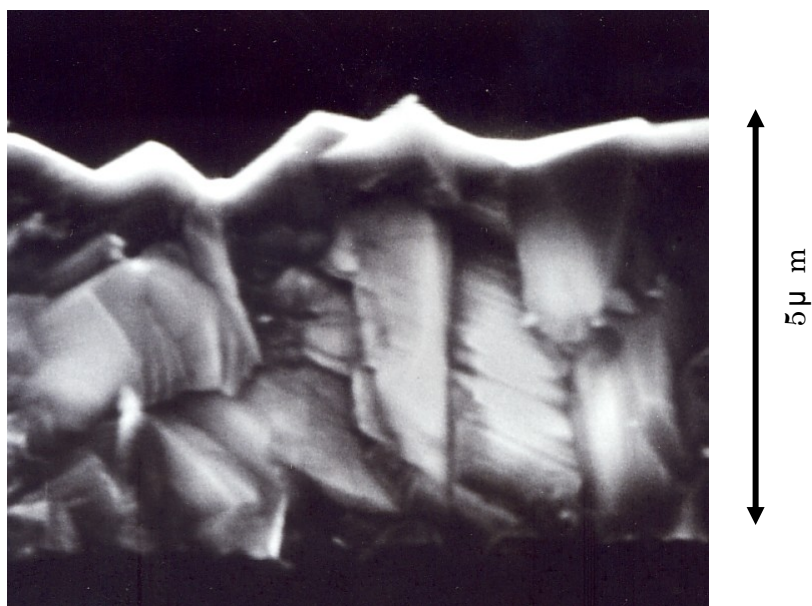
堆積された薄膜のSEM像をFig. 2-2に示す。Fig. 2-2(a)の表面像から堆積された薄膜は、大きな凹凸のある表面形状を有していることが分かる。また、いろいろな形のファセットが確認できたが、これはいくつかの結晶面が表面に現れているためである。同時にその面も様々な方向を向いており、配向性の無い多結晶膜であるとみられる。結晶粒の大きさもは様々であるが、粒径が $3\sim 4\mu\text{m}$ 程度のものが多かった。Fig. 2-2(b)は基板をへき開し、堆積された薄膜を断面方向から観察したものであり、多くの粒界が存在するものの結晶粒は密に詰まって隙間が無く成長している様子が確認できた。この観察により確認された薄膜の膜厚は約 $5\mu\text{m}$ であったが、表面像からも確認された凹凸により $1\mu\text{m}$ 近いラフネスが存在することも観察された。前述の堆積条件と測定された膜厚より算出される平均堆積速度は $1.7\mu\text{m/h}$ となった。

2-3-2 ラマン分光法による結晶性の評価

堆積された薄膜の結晶性を評価するためにラマン分光法を用いた。ラマン分光法では単色光を試料表面に照射したときに発生する散乱光のうち、入射光と振動数の異なるラマン散乱光を検出する。非破壊、かつ大気中でも測定でき、放射線も使用しないことから簡易に分析でき、炭素系材料の評価に広く利用されている。光源には波長 514.5nm のアルゴン(Ar)レーザを使用した。レーザ光の出力は $40\sim 60\text{mW}$ である。光損傷しやすい試料の場合、測定中に試料にダメージが与えられことがあるが本測定では特に認められなかった。Fig. 2-3に天然ダイヤモンドと堆積された試料から得られたラマンスペクトルを示す。天然ダイヤモンドからは 1333cm^{-1} にシャープなピークが観測でき、これがダイヤモンド結晶によるラマンスペクトルである。一方、堆積された薄膜からやや半値幅の広いピークがほぼ同じ位置に確認された。ポリグラファイトやグラッシーカーボンの場合 1590cm^{-1} 付近にグラファイト結晶の面内方向での伸縮に起因するG(Graphite)バンドと、構造的な不規則性によるD(Disordered)バンドが 1360cm^{-1} 付近に現れる



(a) 表面



(b) 断面

Fig. 2-2 堆積された薄膜の SEM 像

18,19). ダイヤモンド薄膜においても sp^3 構造をとらない非ダイヤモンド成分が混入した場合、ダイヤモンド結晶を示すピークより高波数側にブロードなピークが出現し、また、ダイヤモンドのピーク自体も半値幅が大きくなる。しかも、グラファイトの方がダイヤモンドに比べてラマン散乱効率が60倍程度大きく¹⁹⁾、わずかな非ダイヤモンド成分の発生も敏感に検出される。本研究で堆積された薄膜から得られたピークでは、半値幅は天然ダイヤモンドに比べやや大きく結晶性では劣るものの、非ダイヤモンド成分をほとんど含まないダイヤモンドであると認められた。

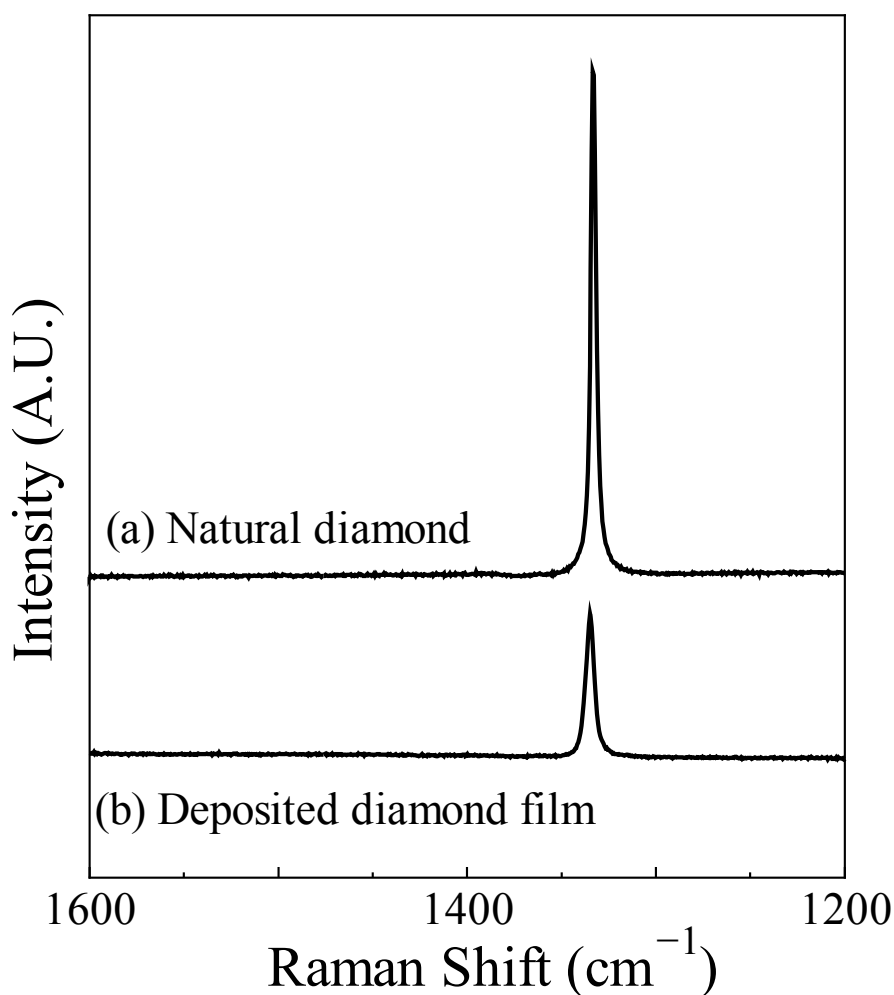


Fig. 2-3 天然ダイヤモンドと堆積されたダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

2-4 酸素プラズマ照射および水素雰囲気下アニールによる表面処理

本実験では Si 基板の上に堆積されたダイヤモンド薄膜に対して酸素プラズマ照射と水素雰囲気下におけるアニール処理による表面処理を施した。本節ではその条件と、それによる表面状態の変化について説明する。実験で使用されたダイヤモンド薄膜は、前節で説明した SEM による観察と光学顕微鏡による観察から表面に穴が無いこと、ラマン分光法による評価で非ダイヤモンド成分がほとんど含まれていないことを確認されたものを使用した。

最初に行った酸素プラズマ照射は、ダイヤモンド表面を一旦酸素終端化し、実験の初期条件を統一する目的で行われた。これは、ダイヤモンド堆積時のわずかな条件の違いにより as-grown 状態のダイヤモンド薄膜は、終端状態に個体差がある可能性があるためである。その後、水素アニールを 10～90min の間で時間を変えて行い、それによる表面水素密度の違いと、PSCL のガス反応特性の違いを検討した。

2-4-1 酸素プラズマ照射

as-grown 状態のダイヤモンド薄膜に対して酸素プラズマ照射を行った。酸素プラズマ照射にはプラズマエッチング装置を用い、チャンバ内に酸素を導入して反応圧力 15Pa、出力 50W、処理時間 10min の条件で行った。酸素プラズマ照射によって、表面が水素終端されたダイヤモンドを、酸素終端化できることは既に知られている²⁰⁻²²⁾。酸素プラズマ以外にも硫酸(H_2SO_4)と硝酸(HNO_3)などの強力な酸化剤の混酸溶液による処理や、酸素を含む雰囲気中における 400℃前後のアニール処理においても表面の酸素化は可能である。

2-4-2 水素雰囲気中におけるアニール

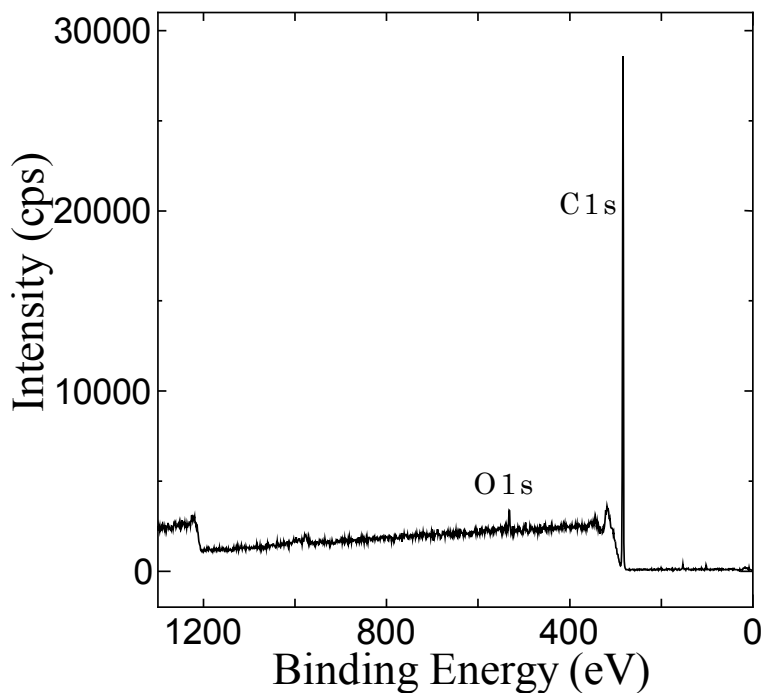
酸素プラズマ照射により表面を酸素終端化されたダイヤモンド薄膜に対して、水素雰囲気中におけるアニール処理を施すことで水素終端化を試みた。水素雰囲気中におけるダイヤモンド表面の水素化は 350℃以上で始まり温度の上昇にともない進行するが、950度以上では表面の水素量が減少するため²³⁾、雰囲気温度は 900℃一定とした。また、圧力は大気圧とし、処理時間を 10～90min の間で 10min ずつ変化させた。アニール終了後は、水素を導入し続けながら自然冷却し、雰囲気温度が室温まで下がったことを確認してから試料を取り出した。

2-4-3 表面処理前後における表面分析

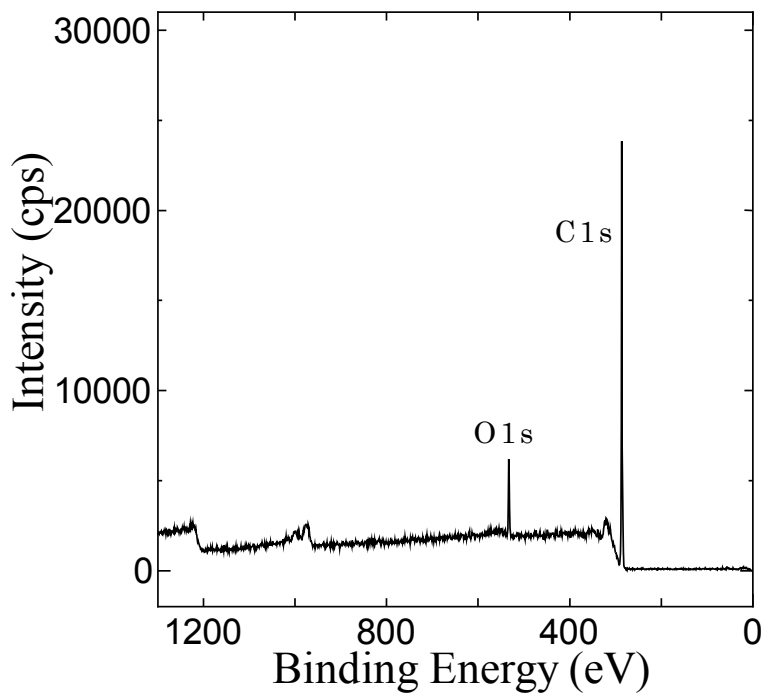
ここでは前述した表面処理の前後において、ダイヤモンド薄膜に対して行った表面分析の結果について述べる。まず、酸素プラズマ処理の前後において ESCA による表面分析を行った。ESCA は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) と呼ばれ、測定試料に X 線を照射することで表面から放出される光電子のエネルギーを計測するものである。光電子の運動エネルギーによって変化するが、その非弾性散乱自由行程 (Inelastic Mean Free Path: IMFP) は、数～数 10 Å 程度と極めて短いため、表面数原子層の範囲における元素分析が可能である。さらに、試料表面から放出された光電子のエネルギーを高い分解能で観測することにより構成原子の化学結合状態についても情報を得ることができる。試料表面より放出される光電子をエネルギー分析器に取り込むために、測定は高真空中で行う必要があり、本研究では 1.7×10^{-7} Pa 以下の圧力で行われた。また、励起光はモノクロメータにより単色化された AlK α 線 (1486.6 eV) を用いた。検出感度は 1 at% 程度とされており、リチウム (Li) からウラン (U) までの元素が分析可能であるが、水素とヘリウム (He) は直接検出できない。しかし、上述の化学結合状態の分析の結果から間接的に水素の存在を類推することは可能である。

Fig. 2-4(a) に表面処理前のダイヤモンド薄膜、(b) に酸素プラズマ照射後のダイヤモンド薄膜における光電子のサーベイスペクトルを示す。表面処理前である as-grown 膜の表面からは、C1s スペクトルの強いピークと弱い O1s スペクトルが確認できる。酸素プラズマ処理後の試料においてもこの 2 元素にともなうピークのみ観察されたが、O1s スペクトルのピークが表面処理前のダイヤモンド薄膜に比べてやや大きいことが認められた。酸素プラズマ処理の前後で ESCA により検出可能な量のフィラメント材などによる不純物の混入はみられなかった。

次に薄膜表面の化学結合状態から、表面の終端状態を観察するために特定元素の光電子スペクトルを詳細に観測した。表面処理前、酸素プラズマ処理後のダイヤモンド薄膜、それに比較のため高配向グラファイト (High Oriented Poly Graphite: HOPG) の C1s スペクトルを測定した結果を Fig. 2-5 に示す。測定は最表面と、アルゴン (Ar) イオンガンによるスパッタ後に行われた。スパッタ条件は加速電圧 0.5 kV、スパッタ時間 30 s であった。まず、HOPG は sp 2 結合で構成されたグラフェンでそのほとんどが構成されているため、これから得られたピークは C-C 結合のうち sp 2 結合を示すものとして扱う



(a) 表面処理前



(b) 酸素プラズマ処理後

Fig. 2-4 ダイヤモンド薄膜表面の ESCA サーベイスpekトル

ことができる。また、このピークはスパッタの前後においても変わらず、HOPG の導電性が高いため、光電子の放出によるチャージアップを考慮しなくてよい。次に、表面処理前におけるダイヤモンド薄膜のスペクトルを見ると、スパッタ前では 283.2eV にピークが存在したが、スパッタ後には 284.8eV に高エネルギー側へシフトした。一方、酸素プラズマ後の試料では更に高エネルギー側の 285.7eV から 285.3eV へと低エネルギー側へシフトが認められた。これはケミカルシフトと呼ばれる現象で、ある原子と違う元素が化学結合したとき、電子陰性度の違いにより内殻電子の束縛エネルギーが変化することによるものである。今回の場合ダイヤモンドを構成する炭素(C)と終端元素となる H, および酸素(O)における電気陰性度の違いが原因であり、その大きさは $O < C < H$ となっている。電気陰性度とは

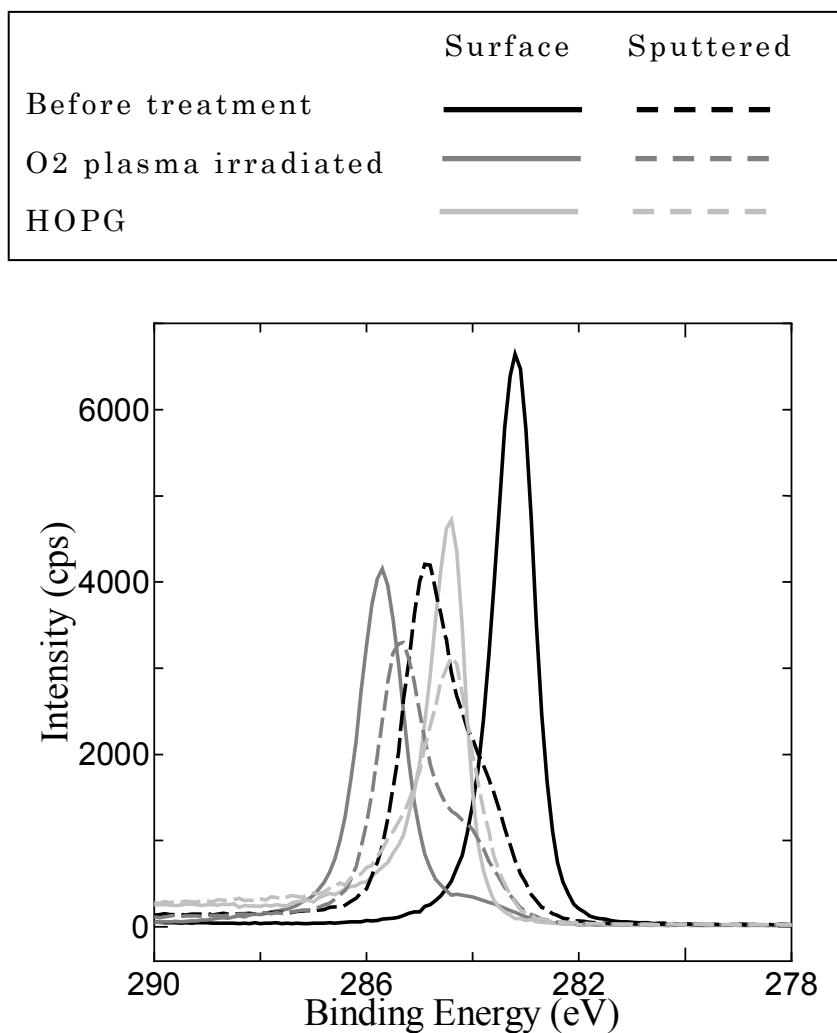


Fig. 2-5 表面処理前、酸素プラズマ処理後のダイヤモンド薄膜、および HOPG の C1s スペクトル

共有結合した原子の電子をひきつける尺度であり、この差は電子分布に偏りを生じさせ、分性の原因となる。ケミカルシフトにおいては、付着原子の電気陰性度が構成原子より大きい場合、束縛エネルギーは高エネルギー側にシフトし、その逆も起きる。今回測定された結果においては、表面処理前のダイヤモンド表面には水素が終端元素として結合しているため、C1s 軌道の束縛エネルギーは低エネルギー側にシフトしたと考えられる。酸素プラズマ処理後のダイヤモンド表面は酸素終端となっており、そのため高エネルギー側にシフトしたとみられる。このようなシフトは ESCA を用いたいくつかの研究において報告されている²⁴⁻²⁶⁾。また、スパッタ後のスペクトルにおいては、メインピークより 1eV 程度の低エネルギー側に低いピークが現れたが、これはイオンスパッタによるダメージで表面の一部がグラファイト化したことで sp_2 の C-C 結合現れたためとみられる^{27,28)}。

Fig. 2-6 に示されるのは、Fig. 2-5 において測定された表面処理前、および酸素プラズマ処理後のダイヤモンド薄膜における O1s スペクトルの様子である。このスペクトルでは表

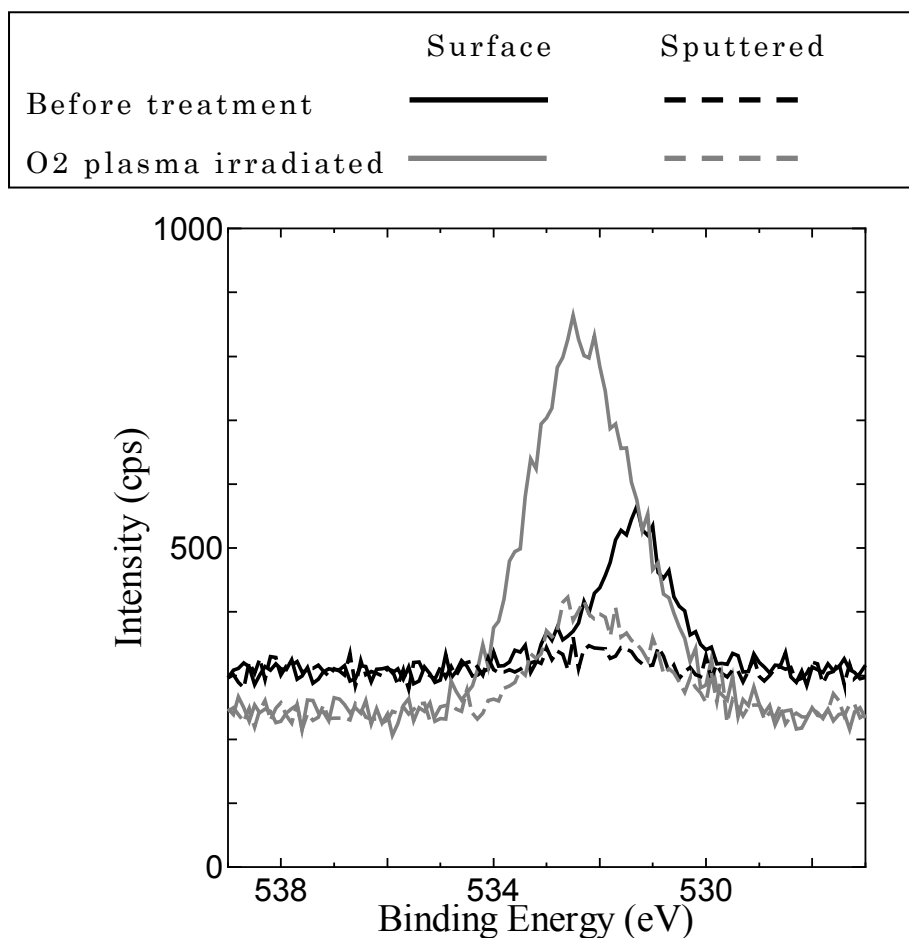


Fig. 2-6 表面処理前、酸素プラズマ処理後のダイヤモンド薄膜 O1s スペクトル

面処理前と酸素プラズマ処理後の薄膜では、検出されたピーク位置が異なることが認められた。また、表面処理前のダイヤモンド薄膜においてはスパッタ後に O1s スペクトルのピークはほぼ消滅した。酸素プラズマ処理後の薄膜においては、C1s スペクトルからも酸素終端によるものと思われるシフトが確認されたことから、O1s スペクトルにおけるピークも終端酸素に由来するものと考えられる。酸素プラズマ処理後の試料において測定された O1s スペクトルのピークは、532.5eV 付近にあり、これはすでに報告されている酸素終端ダイヤモンドのピーク位置²⁹⁾とほぼ一致する。それによると、このときのダイヤモンド表面における酸素の吸着構造は、C-O-C(エーテル)構造や C=O(ケトン)構造、もしくはそれらが組み合わさった構造が考えられる。表面処理前の試料における O1s スペクトル中のピークは、酸素プラズマ処理後におけるものよりも低エネルギー側に存在しているため、表面における酸素吸着によるものとは考えにくい。少量の OH 基吸着の可能性もあるが、C1s スペクトルにおいて酸素吸着を示すような高エネルギー側でのショルダーピークも存在しないため、このほとんどは表面吸着水によるものとみられる。

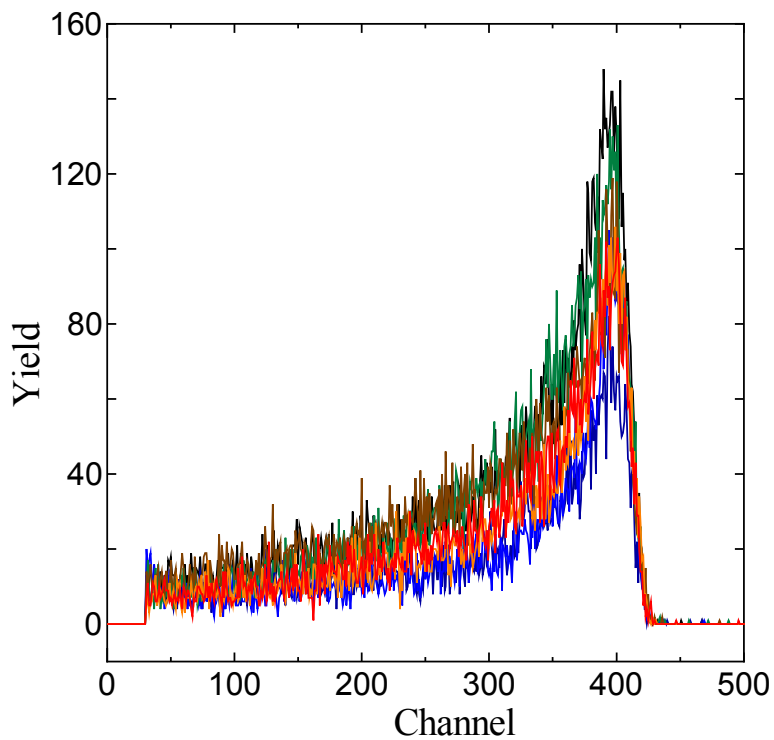
これらの結果より、C1s スペクトルにおいて表面処理前のダイヤモンド薄膜はバルク中に対してピークが低エネルギー側にシフトしており、酸素プラズマ後ではその逆となっていることが観察された。さらに、O1s スペクトルより観察されたピーク的位置を合わせて表面処理前では表面が水素終端となっていることと、酸素プラズマ処理により酸素終端化されたことが確認された。

次に、水素アニール処理後の試料において行った表面処理の結果について述べる。ESCA を用いた場合水素を直接検出できないこと、検出感度が数 at%程度と低いことから結晶表面を終端している水素密度を測定するには不向きであると考えた。そこで、アニール処理時間を変化させた試料における表面水素密度の測定には、弾性反跳検出分析法(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)を用いた。ERDA は高エネルギーイオンビームを試料に照射し分析を行う手法の一種であり、装置の構成はラザフォード後方散乱分析法(Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS)とほぼ同一である。RBS においては検出対象となるものは試料構成原子に後方散乱された入射イオンであるが、最も軽い水素原子と衝突した入射イオンは後方に跳ね返されることは無いので検出できない。一方、ERDA では前方散乱された試料表面の原子を検出するため、水素原子であっても検出が可能である。そのため入射イオンは試料に対して浅い角度で照射され、検出器はその前方に置かれる。また、入射したイオンも検出器方向に

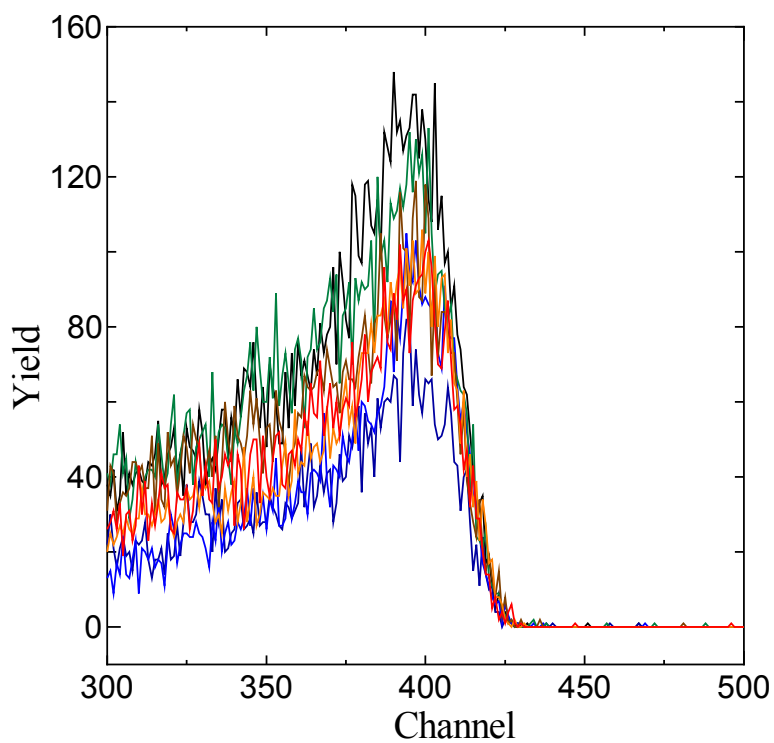
散乱されるため、水素のみを透過するフィルタを検出器の前に設置することで水素を選択的に検出することが可能になる。検出器は散乱された原子の運動エネルギーを測定し、そこから得られるスペクトルは RBS 同様に組成と深さ方向の情報を有している。これは、散乱された原子が試料表面を飛び出すまでに非弾性散乱を受け、エネルギーを失うためである。

本研究における ERDA において用いられたイオンビームは、ヘリウム(He)イオンを 3.1MeV に加速したものをを用い、蓄積電荷量は 20 μ C とした。Fig. 2-7 に得られた ERDA スペクトルを示す。横軸のチャンネルは散乱された水素原子の運動エネルギーに関係し、数字が大きいほどエネルギーが高く、表面寄りの情報に相当する。得られたピークを積分し、その値を内部に含まれる水素量が既知の標準試料での値と比較することで面積あたりの水素密度を算出することができる。ここでの調査の対象は、表面の水素密度であることと、コンタミネーションを考慮し、Fig. 2-7(b)に示される表面近傍に相当するピークのうち、積分区間をチャンネルが 350~410 の間とした。Fig. 2-8 に ERDA スペクトルより求められた水素アニールされた試料の表面水素密度を示す。この結果、水素アニール時間 40min まではアニール処理時間の増加にともない表面水素密度に上昇が認められた。また、水素アニール時間 40min 以上では、表面水素密度は若干減少し、ほぼ一定となった。

このような結果より、酸素プラズマ処理により一旦酸素終端となったダイヤモンド表面が水素アニール処理により水素終端化されることが確認された。表面の水素化は、本実験で用いた大気圧、900 $^{\circ}$ Cの条件においてはアニール時間 40min 未満において不十分であり、およそ 40min においてほぼ全ての表面が水素終端となったとみられる。一方、水素アニール時間 40min 以降にみられる表面水素密度の減少については、終端構造の変化などが考えられるが、ERDA の測定においてはその構造を特定することはできない。すでに報告されている³⁰⁻³²⁾ERDA を用いた測定では、ダイヤモンドの表面水素密度は $9.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \sim 1.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 程度と報告されている。これらの値は表面の処理により増減があるが、用いられた試料は単結晶ダイヤモンド、もしくはホモエピタキシャル基板であるため、本研究で用いたダイヤモンドより表面積が小さい。そのため、本実験での ERDA により計測された表面水素密度は、これらの報告値よりもやや大きくなる傾向がある。また、理想的な表面において表面水素密度はダイヤモンド(100)の場合、終端構造が 1×1 構造の場合 $3.14 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、 2×1 構造の場合 $1.57 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ となる。



(a) 全体



(b) 表面付近

Fig. 2-7 水素アニールされたダイヤモンド薄膜 ERDA スペクトル

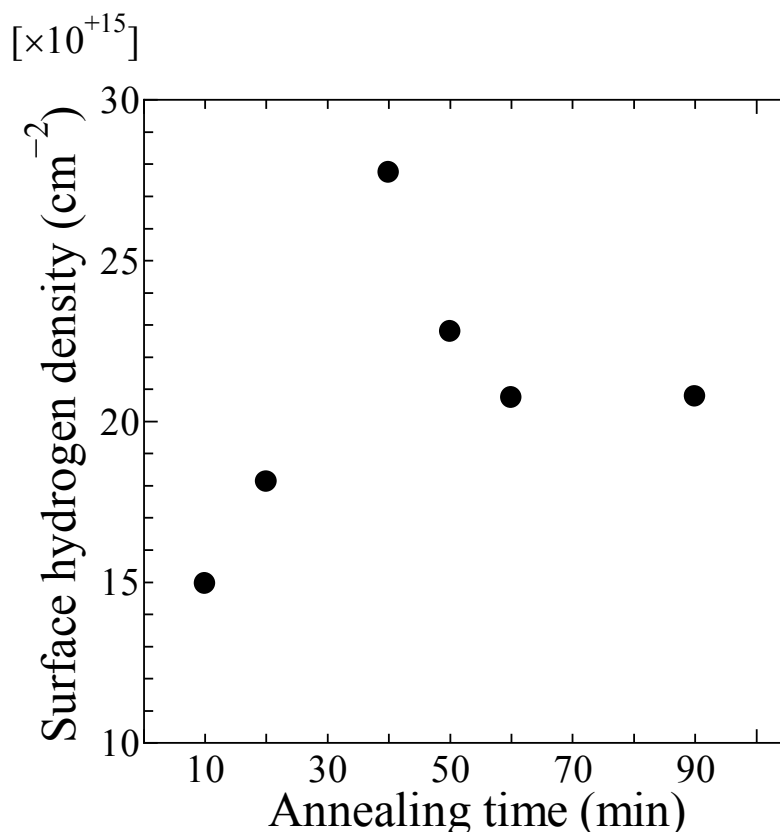


Fig. 2-8 水素アニール時間による表面水素密度の変化

2-5 ダイヤモンド薄膜上の表面伝導層における表面処理の影響

本研究では酸素プラズマ照射，およびその後に行った水素雰囲気中アニールによるダイヤモンド表面に形成される PSCL への影響を調査した。特に，PSCL を有するダイヤモンド薄膜をガスセンサとして応用することを目的に，PSCL の雰囲気ガス中に対する反応特性の変化に注目した。前節における各表面処理の前後における表面分析の結果から，表面処理前において水素終端されていたダイヤモンド表面が，酸素プラズマ処理で酸素化され，水素アニール処理によって再び水素化されることが確認された。そこで，それぞれの状態における PSCL の形成を Seebeck 効果により検証した。Seebeck 効果は物体中の温度差が電圧に変換される現象で，その起電圧の方向から半導体の伝導タイプを判定することもできる。本実験ではエッチングにより先端を尖らせた W プローブを 2 本試料表面に接触させ，その片方を加熱しプローブ間の電圧をガルバノメータで観察することで伝導タイプを確認した。この実験は大気中において行われた。その結果を Table 2-2 に示す。既に説明したように PSCL の形成には水素終端された表面と酸化性ガスの吸

Table 2-2 各処理前後における伝導タイプ

試料	伝導タイプ
表面処理前	p
酸素プラズマ処理後	反応無し
水素雰囲気アニール後	p

着が必要であるが、大気中には微量の酸化性ガスが含まれている。この結果からも表面処理前に加え水素アニール後においても PSCL の形成に必要な水素終端構造がダイヤモンド薄膜表面に構成されていることが確認された。また、水素アニールは処理時間を 10~90min の間で変化させたが、全ての試料において PSCL の形成が確認された。一方、酸素プラズマ照射後の試料においては、Seebeck 効果による起電圧は確認できず、p 型、n 型いずれの伝導タイプも確認されなかった。これは、PSCL が形成されておらず、さらに堆積されたダイヤモンド薄膜がアンドープであることから電子やホールといったキャリアが熱で生成されないためである。

本節ではこのように各表面処理により PSCL の除去と再形成が確認された試料において PSCL の電気的特性を測定することで、表面処理の与える影響を調査する。最初に薄膜堆積直後、および水素アニール直後に PSCL が大気中で速やかに形成される様子を観察する。次に、 N_2 から一定濃度の NO_2 に雰囲気ガスを変化させたときのコンダクタンス変化を観察し、本研究における表面処理の NO_2 反応特性に対する影響を調査する。さらに、ガス反応特性の測定に前もって行われた試料洗浄の効果についても説明する。

2-5-1 表面処理前、および表面処理後の大気中における抵抗変化

大気に曝された水素終端ダイヤモンドの表面には、速やかに PSCL が形成されることが知られている²⁾。これはダイヤモンド表面に大気中の酸化性ガスが吸着するためである。ここでは PSCL の形成を確認するために堆積直後、および水素アニール直後における大気中でのダイヤモンド薄膜表面の抵抗を測定した結果について述べる。試料には前述した HFCVD 法により Si 基板上に堆積されたダイヤモンド薄膜を用いた。また、後に説明する NO_2 雰囲気におけるコンダクタンス変化測定の前処理として行った試料洗浄の効果を検証した。この試料洗浄は、雰囲気ガス依存特性を測定する前に、試料表面に付

着する大気中を浮遊する汚染物質の除去を目的に行った。洗浄は超音波洗浄により行い、洗浄液には純水とメタノール(CH_3OH)を用い、それぞれ60s行った。最初に行った純水による洗浄は、大気中に漂う亜硝酸塩や塩分など水溶性物質の除去を目的とした。純水による洗浄の後、試料を速やかに CH_3OH 中に移し、非水溶性の吸着物と水分の除去を目的に洗浄を行った。大気中での試料表面の抵抗測定には2端子法を用いた。プローブには直径1mmのWワイヤをエッチングして先端を細くしたものを使用した。プローブ間隔は2mmとして、それを試料中央付近に接触させた。抵抗の測定は、プローブ間に5Vの電圧を印加し、そのときの電流を計測することで行った。電圧の印加と電流の計測にはADVANTEST製R8252デジタルエレクトロメータを使用した。計測器への試料の設置は、堆積直後、および水素アニール直後の測定においてはチャンバ、および電気炉内の水素雰囲気中で室温まで冷却した後に試料を取り出し、速やかに測定器に設置して行った。同様に洗浄後の測定においては、ブロウを用いて試料表面の CH_3OH を除去してから速やかに行った。

Fig. 2-9に堆積直後、および表面処理前の試料を洗浄した直後の抵抗変化を示す。どちらの試料においても計測開始初期において抵抗の急激な減少が認められた。堆積は密閉されたチャンバ内で行われ、また原料ガス中にPSCL形成に関わるような酸化性ガスは存在しない。そして、PSCL形成を起こすガス吸着は、ほとんど物理吸着に近い活性化エネルギーの低い化学吸着と考えられている⁷⁾ことから、堆積中のような高温下において吸着ガスは脱離する。よってこの計測結果における急激な変化は、チャンバから取り出された瞬間から酸化性ガスの吸着が始まりPSCLが形成されていることを示している。時間が経つにつれて抵抗の変化は緩やかになり、ほぼ一定となっている。一方、洗浄直後の試料においても同様に計測開始時に急激な変化がみられる。このことから本実験における洗浄により表面の付着物と同時に吸着ガスを除去されたが、堆積直後に比べてやや早い時間に抵抗変化が緩やかになっていることから粒界等にもガスが入り込んでおり、これは本実験における洗浄では全て除去されなかった可能性がある。

Fig. 2-10は60minの水素アニールを試料に施した直後と、その試料を洗浄した直後の大気中における抵抗変化の様子である。この場合においても計測開始初期に大きな抵抗変化が観察された。この特徴はHFCVDにより堆積された直後におけるものと同様である。この結果より、水素アニールされた試料においても表面処理前と同様の性質を有したPSCLが形成されたことを確認した。しかし、次に行われたガス雰囲気中におけ

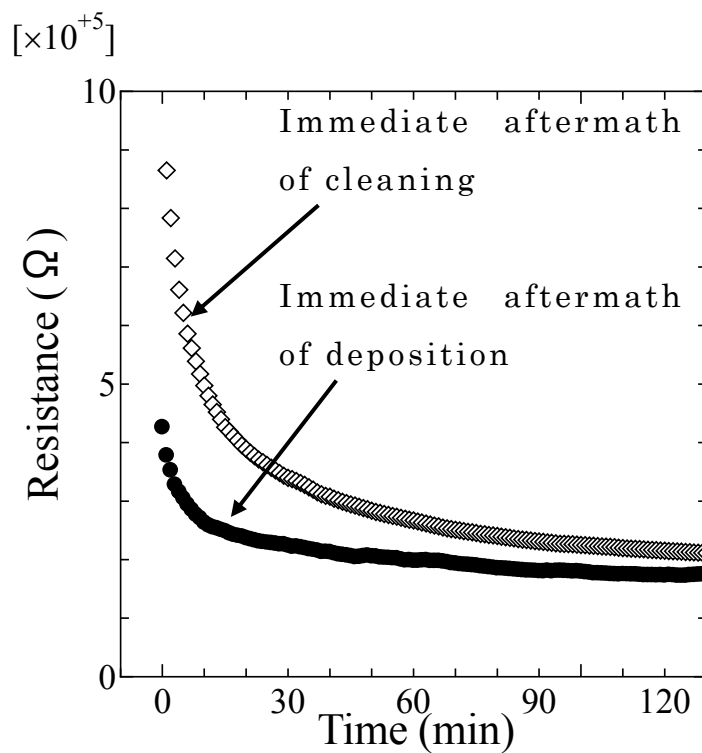


Fig. 2-9 表面処理前における大気中における抵抗変化

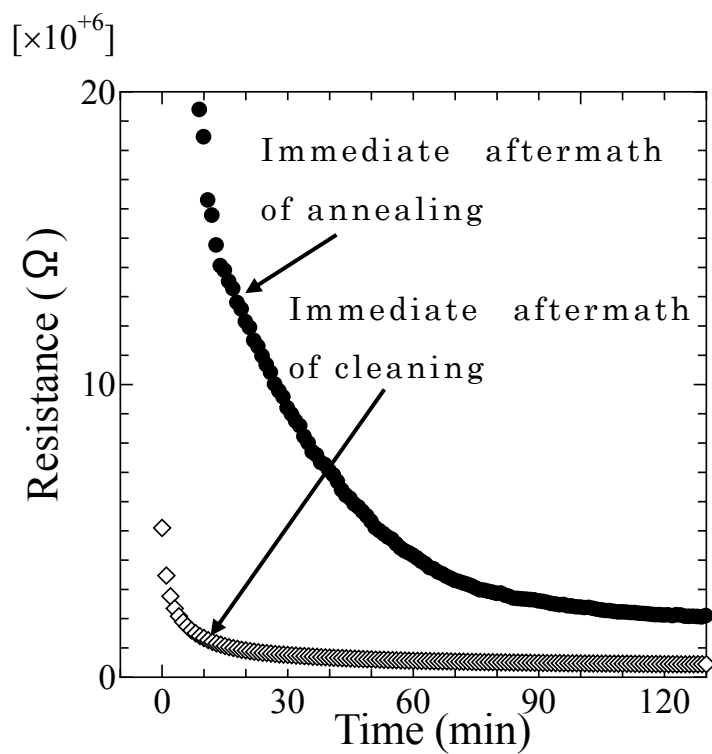


Fig. 2-10 水素アニールされた試料の大気中における抵抗変化

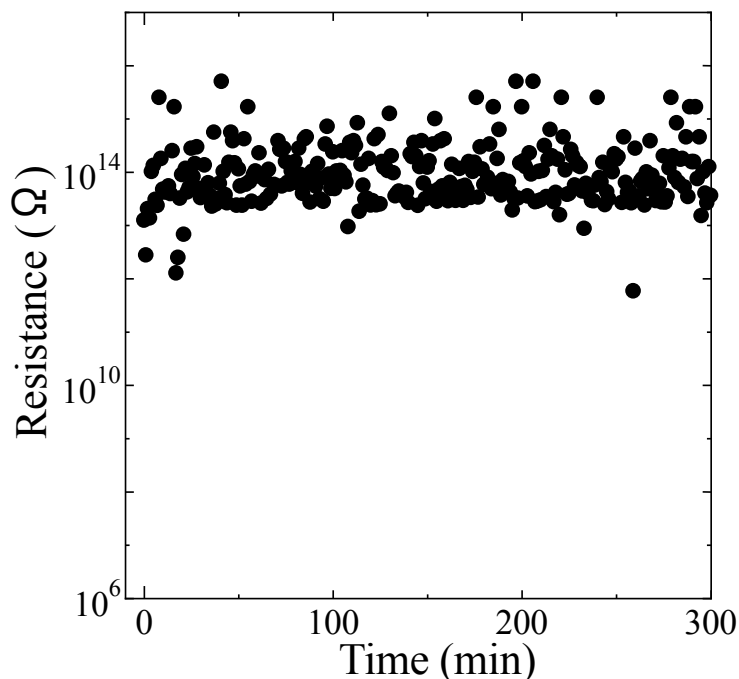


Fig. 2-11 酸素プラズマ処理された直後の試料における大気中での抵抗

るコンダクタンス変化の測定結果において詳しく述べるが、抵抗の減少幅や変化速度においては違いが生じている。また、測定開始時点の抵抗がそれぞれ異なっているのは、吸着反応が極めて速いためチャンバや電気炉から試料を取り出してから、もしくは洗浄液から引き上げてから測定器に設置し、測定を開始するまでの時間における差の影響が大きいためである。

酸素プラズマ処理を行った直後の試料表面に対しても同様に表面抵抗を測定した結果が Fig. 2-11 である。この試料においては PSCL が形成されないため、時間経過に関わらず常に抵抗が高く、電気的にはほぼ絶縁状態といえる。

このように表面処理後の試料においても、PSCL の形成とに特徴的なコンダクタンスにおける雰囲気依存性の発現が確認された。PSCL は水素終端されたダイヤモンド表面に NO_2 のような特定の酸化性ガスが吸着することで形成されることは既に説明したが、本研究の目的はその終端水素の密度や吸着構造をアニール処理により変化させ、それが PSCL の形成に与える影響を調査することにある。前述の ERDA による観察ではアニール時間により表面水素密度に違いが生じ、水素終端密度や終端構造が変化している可能性が示唆された。そこで、表面水素密度と PSCL のキャリアであるホール生成量の関係を調査するため、アニール処理後の試料に対して van der Pauw 法を用いたホー

ル効果によるキャリア面密度の測定を行った。測定は大気中で行い、試料を 1.7T の磁界中に設置して行った。水素アニール時間による ERDA により測定された表面水素密度と、van der Pauw 法により測定されたホール面密度の変化を Fig. 2-12 に示す。水素アニール時間 40min までは、表面水素密度の増加と同様にホール面密度も増加することが確認された。しかし、アニール時間 40min 以降においては傾向が一致しておらず、表面水素密度はやや減少した後ほぼ一定となったが、ホール面密度はその後やや増加する傾向となった。過去の研究において水素終端面に酸化性ガスが吸着することでダイヤモンド表面にホールを生成するモデルを提案した³³⁾。このモデルにおいてはホールの生成される数と表面水素密度は比例関係にあるとされたが、今回の結果においては必ずしもそうとはならなかった。このことから、アニール時間 40min の前後においては試料表面の終端構造が異なることによりガス吸着量とホール生成数の関係、もしくは吸着サイト数に変化が生じている可能性が示唆される。

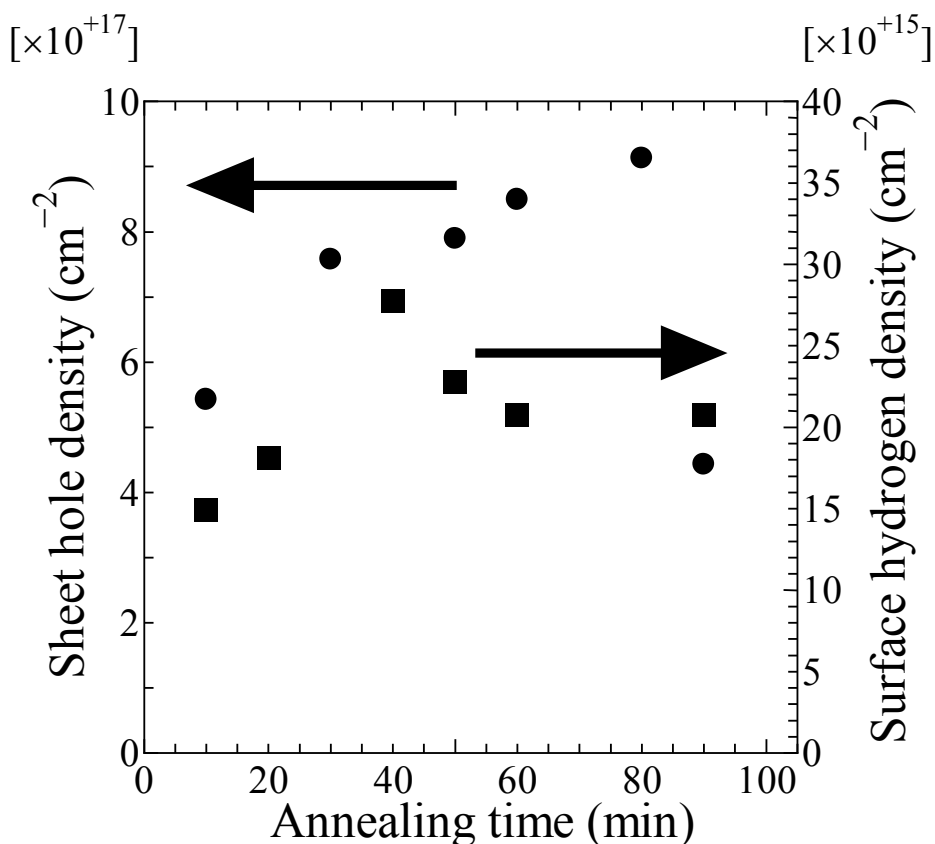


Fig. 2-12 アニール時間による表面水素密度とホール面密度変化

2-5-2 表面処理された試料の NO_2 雰囲気中におけるコンダクタンス変化

ここまでの調査により、酸素プラズマ処理により一旦表面を酸素終端とした試料に対して、異なる時間の水素アニールを施した結果、アニール時間により表面水素密度とホール面密度が変化することを確認した。次に、これらの表面処理により表面の状態を変化させた試料を用いて、 NO_2 雰囲気中におけるコンダクタンス変化の様子を経時的に観察することで、ガス反応特性に与える影響について調査した。

Fig. 2-13 にガス雰囲気中における試料表面のコンダクタンス測定に用いた装置の概略を示す。試料は小型の密閉されたチャンバ内に設置され、この内部で試料表面に2本のプローブを接触させて測定を行った。また、測定は室温、大気圧下で行われた。プローブは大気中における抵抗測定と同様にデジタルエレクトロメータに接続し、これを用いてプローブ間に5Vの電圧を印加して、その時流れる電流を測定することで試料表面のコンダクタンスを測定した。導入ガスは N_2 および NO_2 であり、これらはマスフローコントローラにより流量を一定に調整して導入した。このとき NO_2 は N_2 により希釈され 12ppm の濃度で導入された。チャンバへの導入量は 200ccm 一定であり、チャンバ容積は約 0.82cc であるため、導入ガスを切り替えたときチャンバ内のガス濃度は速やかに切り替わるものと考えられる。 NO_2 には腐食性があるが、プローブにはロジウム(Rh)メッキされたものを用いており、室温下において 12ppm 程度の NO_2 雰囲気では腐食されない。チャンバの排気口より先にはバブラ装置が取り付けられ、排気されたガスの逆流を防いだ。測定試料をチャンバ

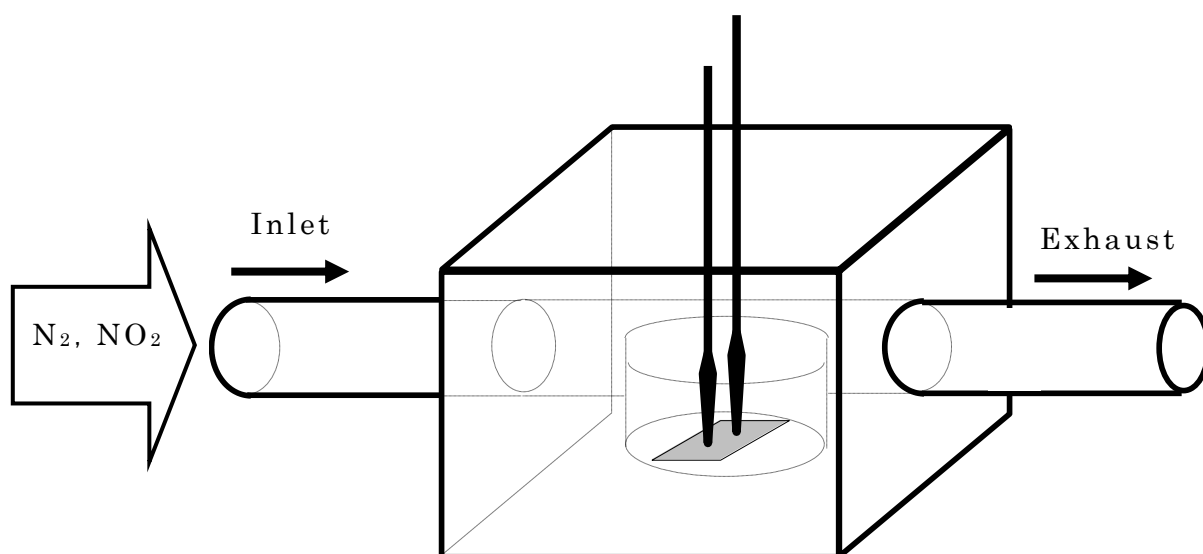
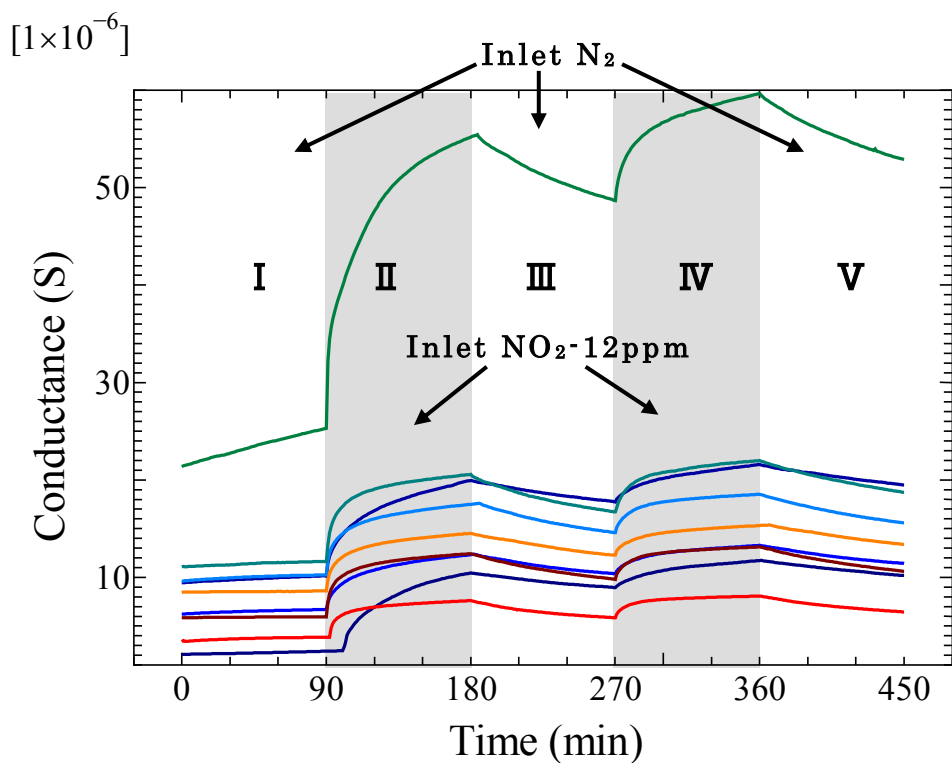


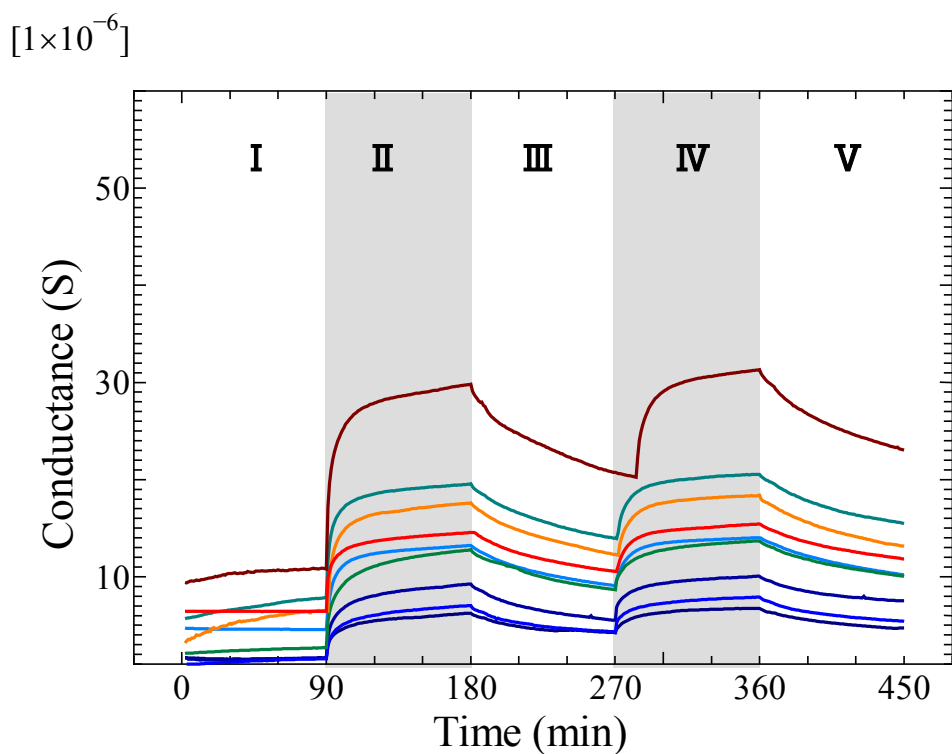
Fig. 2-13 ガス雰囲気中電気コンダクタンス測定装置概略図

内に設置するにあたり、試料には前節で説明した洗浄を行った。洗浄を行った試料は極力汚染を避けるために洗浄液の除去の後、速やかにチャンバ内に設置し、その後チャンバには N_2 を導入した。測定開始時からまず 90 分間 N_2 を導入した状態で測定し、次に 90 分間 NO_2 を導入した。その後、再び N_2 を 90 分間導入した。さらにこの N_2 導入の後、再び NO_2 を 90 分間導入、次に N_2 を 90 分間導入した。この間、試料に流れる電流を 1 分ごとにサンプリングし、コンダクタンスの経時的な変化を観察した。このような測定を表面処理前の試料と、酸素プラズマ照射を経て 10~90min の水素アニールを施した表面処理後の試料に対して行い、表面処理の PSCL のガス反応特性に与える影響について調査した。

Fig. 2-14 (a) に表面処理前の試料における抵抗変化の様子を示す。グラフ中において示される色の違う測定結果は、この後施される水素アニール時間が異なることを示しているが、この時点では洗浄以外の表面処理は一切行われていない。領域 I, III および V においては測定チャンバ内に N_2 が導入されており、領域 II および IV において 12ppm に希釈された NO_2 が導入されている。いずれの試料においても NO_2 を導入するとコンダクタンスの増加が認められた。このことから、 NO_2 を含んだガスを導入することによりダイヤモンド表面に NO_2 が吸着し、PSCL を形成するホールが多く生成されることでコンダクタンスが増加したとみられる。次に N_2 を導入するとコンダクタンスの減少が認められたが、これは吸着していた NO_2 の脱離が起り、吸着量の減少とともにホールが減少することで PSCL のコンダクタンスが下がったためである。また、このことから吸着反応の活性化エネルギーが低い室温においても脱離反応が起きることを示している。このような変化は 2 度目の NO_2 導入以降にもみられ、反応に可逆性があることが確かめられた。しかし、コンダクタンスやその変化幅は試料によって違いがある。これは Fig. 2-15(a) に示される各領域におけるコンダクタンスの変化幅においても確認できた。これは試料によってダイヤモンドの表面積が違うことが最大の原因であると考えられる。試料は多結晶であるためにダイヤモンド表面に多くの凹凸があり、表面積は基板面積よりも大きいことが SEM による表面形態から観察されている。その表面積はダイヤモンドの粒子サイズや堆積中の二次核発生などの影響で変化すると考えられ、これら堆積環境のわずかな違いにより試料ごとに個体差が生じたと考えられる。一方、結晶最表面における終端構造や終端割合においても、同様の理由から個体差を有している可能性が高く、これもまた表面処理前の試料における特性のばらつきに寄与していたと考えられる。Fig. 2-14 (b) に示されるのは、表面処理



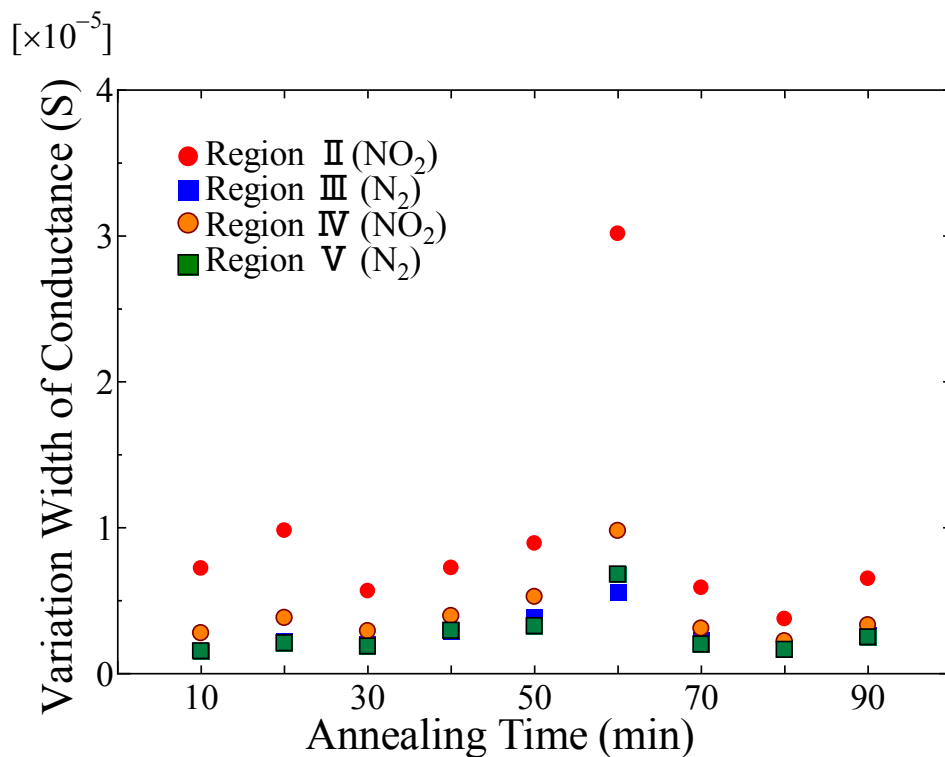
(a) 表面処理前試料



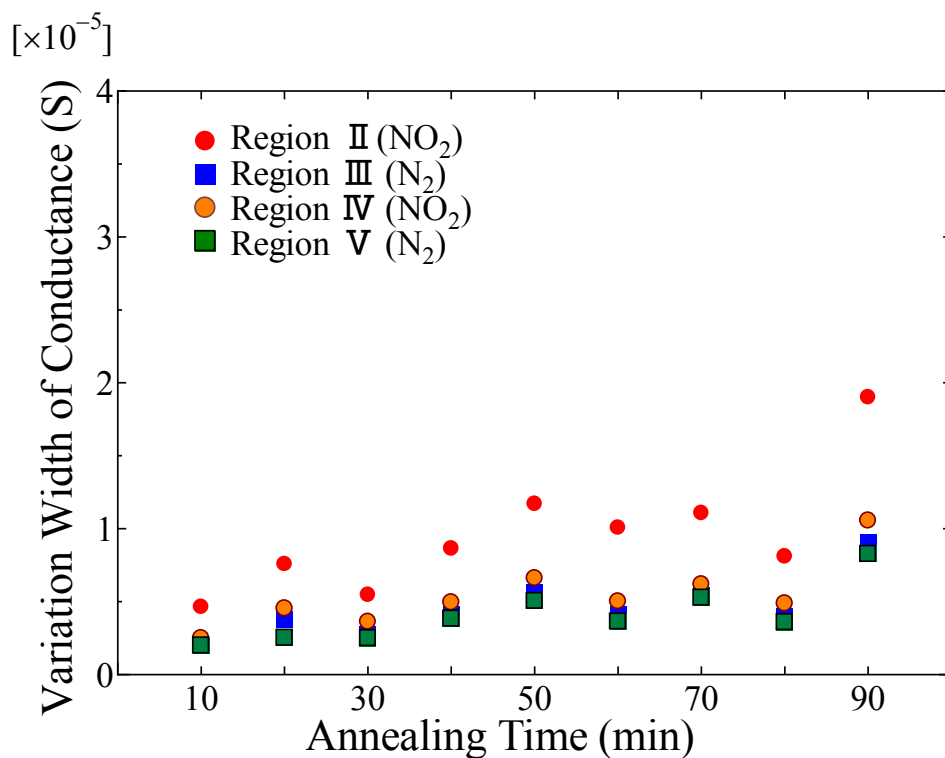
(b) 表面処理後試料

Annealing time 10min ←————→ 90min

Fig. 2-14 NO₂ ガス雰囲気中におけるコンダクタンス変化



(a) 表面処理前試料



(b) 表面処理後試料

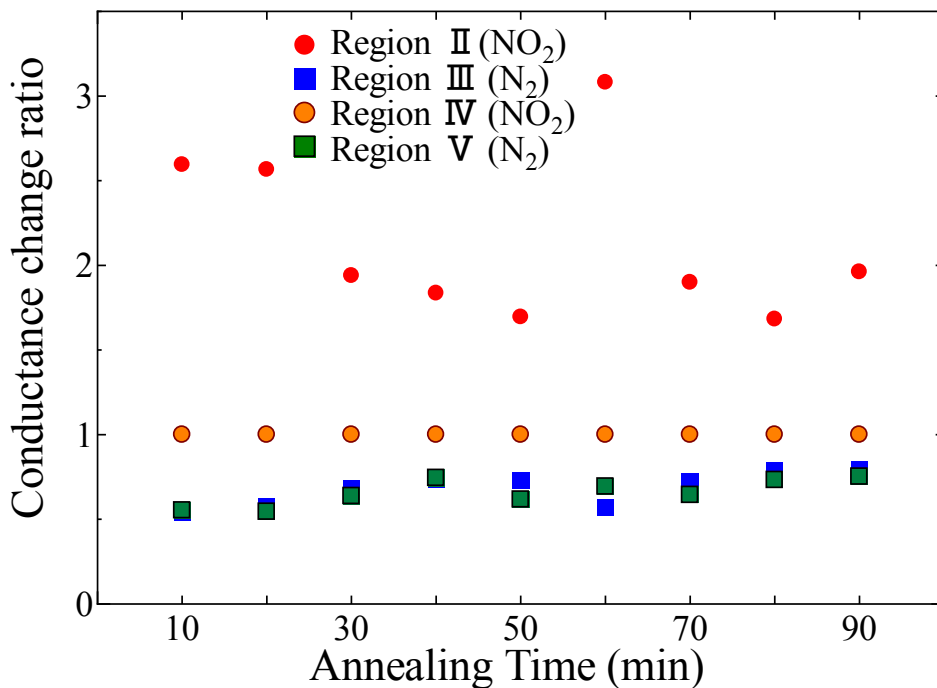
Fig. 2-15 NO_2 ガス雰囲気中におけるコンダクタンスの変化幅

後の試料におけるコンダクタンスの変化であり、Fig. 2-15 (b)にその時の各領域における変化幅を示す。表面処理後の試料においては、水素アニール時間の違いに関わらず NO_2 の導入と N_2 の導入によるコンダクタンスの変化傾向に違いは無かった。しかし、雰囲気ガスに対するコンダクタンスの変化幅は、表面処理の前後において異なることが分かる (Fig. 2-15)。

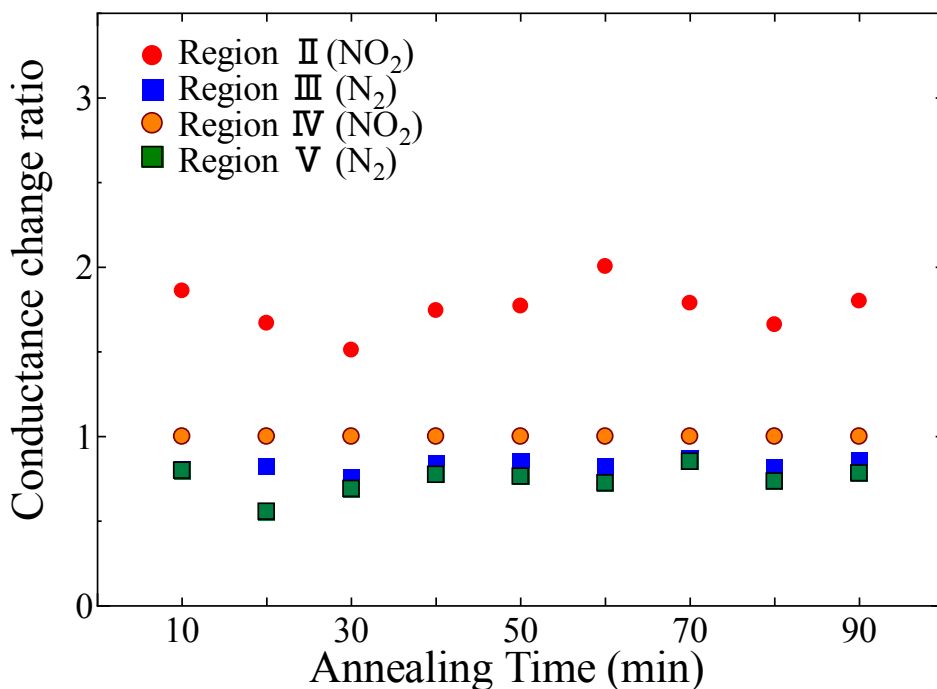
2-5-3 表面処理による NO_2 反応特性の変化とその考察

これまでに得られた結果を元に、酸素プラズマ照射、および 10~90min の水素アニール処理が試料のダイヤモンド表面に形成された PSCL に与えた影響を検討する。まず、水素終端ダイヤモンドをガスセンサに応用したとき、感度に相当するコンダクタンスの変化幅に対する効果について述べる。

既に述べたように、本研究で用いられた HFCVD 法により堆積された多結晶ダイヤモンド薄膜には、as-grown 状態においてわずかな堆積環境の差異により表面積などに個体差を有していた。そこで、複数試料を用いた実験の結果から処理時間の違いによる特性の変化を抽出するために、得られたデータの規格化を行った。Fig. 2-16 は Fig. 2-14 における領域 IV にあたる NO_2 導入時におけるコンダクタンスの変化幅を基準とした、各領域におけるコンダクタンスの変化率を表したものである。このグラフでは領域 IV が基準のため 1 となっている。領域 III と V では表面処理の前後において大きな差はないが、表面処理後の方がやや 1 に近い結果となった。Fig. 2-16 における変化率が 1 に近いほど領域 IV において吸着した NO_2 の量とその前後の領域において脱離した NO_2 の量が近いことを示している。一方、領域 II にあたる 1 回目の NO_2 導入時においては変化率が大きく、ここで吸着した NO_2 は 90min の N_2 導入時にすべて脱離しなかったことを表している。また領域 II の変化率は、試料による大きな差が表面処理前ではあったが、表面処理後においては水素アニール時間によらずほぼ一定となった。ここでの変化率は全体的に表面処理前の方が大きかったが、Fig. 2-16 ではアニール前後のそれぞれにおける領域 IV の変化幅を基準としているためガス反応感度自体が表面処理後に比べ大きいかは分からない。そこで、表面処理前の試料における領域 IV での変化幅を基準としてコンダクタンスの変化率を表したものが Fig. 2-17 である。この結果より表面処理における水素アニール時間が 60min を超えた試料において、コンダクタンスの変化が大きくなっていることが確認できた。さらに、水素アニール時間 50min まででは、表面処理前の前後であまり変化していない



(a) 表面処理前試料



(b) 表面処理後試料

Fig. 2-16 NO₂ 導入時(領域IV)を基準としたコンダクタンスの変化率

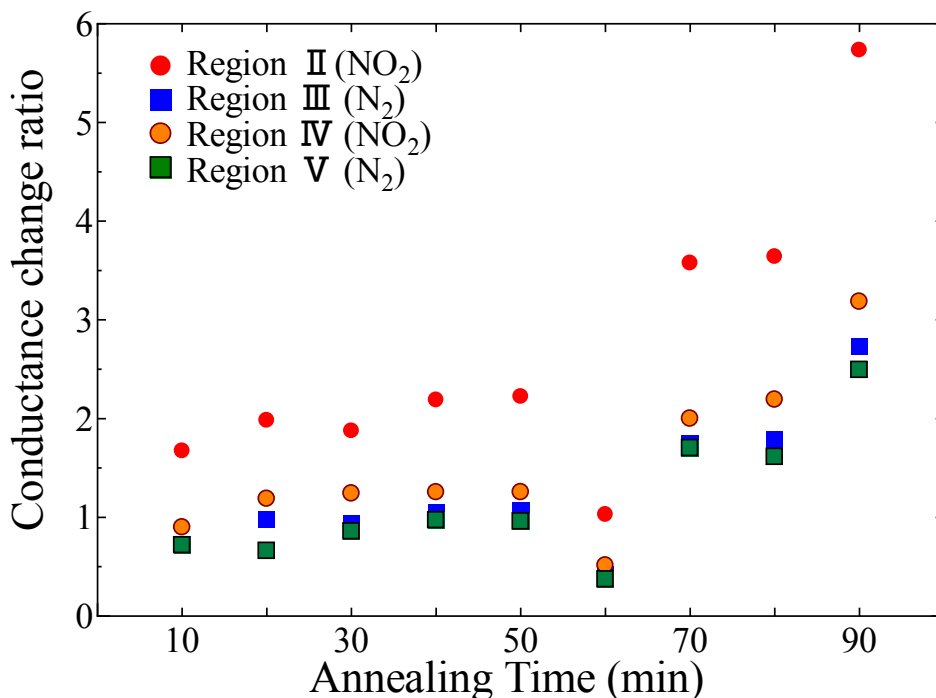


Fig. 2-17 表面処理前における NO₂ 導入時（領域Ⅳ）を基準とした表面処理後試料のコンダクタンス変化率

ことがわかる。

ここまでの検討から、表面処理によりいくつかのガス反応特性に変化が生じていることが判明した。まず、水素アニール時間 70min 以上の試料においては、表面処理前と比較してガス導入によるコンダクタンスの変化が大きくなり、感度の増加が認められた。水素アニール時間 60min 未満の試料においては大きな感度増加はみられなかったが、表面処理前に比べ領域Ⅱにおける変化幅の個体差が小さくなることを確認した。また、表面処理後の試料においては領域間における変化幅の違いは小さくなった。このことはガス感度が 2 倍以上に増加した水素アニール時間 50min 以上の試料にもいえる。これらの結果から、表面処理後の試料においてはガスの吸着脱離が速やかになり、90min の間にそれぞれの反応が平衡状態に近づいたと考えられる。そこで次にガス反応によるコンダクタンスの経時的な変化を詳細に分析することにした。

既に説明した通り表面伝導層の形成において NO₂ は、ダイヤモンド表面に化学吸着をしていると考えられる。化学吸着に適合する吸着速度式として次に示される Elovich 式が知られている。

$$\frac{dv}{dt} = m \times \exp(-\tau_{ads} v) \quad (2-1)$$

ここで v は吸着量, τ_{ads} は吸着レートを示す. これを積分すると

$$v = \frac{1}{\tau_{ads}} \times \ln(t - t_0) + c \quad (2-2)$$

となり, 吸着量の経時的な変化を示す式となる. ここでの t は時間, t_0 , m , c は定数である. この式より, 時間軸を対数にして吸着量をプロットしたときの傾きから吸着レートを求めることができる. 一方, 半導体における一般的な負電荷吸着によるキャリア生成モデル³⁴⁾ や, 飯田らによるモデル³³⁾によれば, ガス吸着によるホールの生成量はガス吸着量に比例する. このことから表面伝導層コンダクタンス G_s は

$$\begin{aligned} G_s &= \sigma_s \frac{Wd}{L} \\ &= \frac{Wd}{L} q\mu_p p \end{aligned} \quad (2-3)$$

で示される. このとき σ_s は表面伝導層の伝導率, μ_p はホール移動度, p はホール密度, d は表面伝導層の厚さ, W , L はコンダクタンスを測られる電極間の幅と長さである. これらのことから表面伝導層の厚みとホール移動度がほぼ一定と仮定したとき, コンダクタンスはガス吸着量に比例すると考えることができる. そこで, 表面伝導層におけるガス濃度の変化に対する応答速度の評価として, 時間軸を対数としてコンダクタンス変化をプロットしたときの傾きから吸着レートを求めることにした. また, このような評価を表面処理の前後に行うことで, その応答速度に与える影響について調べた.

Fig. 2-19 に表面処理前の試料 9 個, およびこれらの試料に 10~90min の水素アニールを含む表面処理を施した試料の NO_2 導入時(領域 II・IV)におけるコンダクタンスの経時的な変化の様子を示す. NO_2 導入時においてダイヤモンド表面では NO_2 ガス分子の吸着が起きていると考えられ, このグラフの傾きは吸着レートを示している. まず, 表面処理の前後においてコンダクタンスは直線的に増加せず, 途中で傾きが変わるような傾向をしており, 吸着レートの異なるいくつかの過程が存在しているとみられる. 表面処理前に

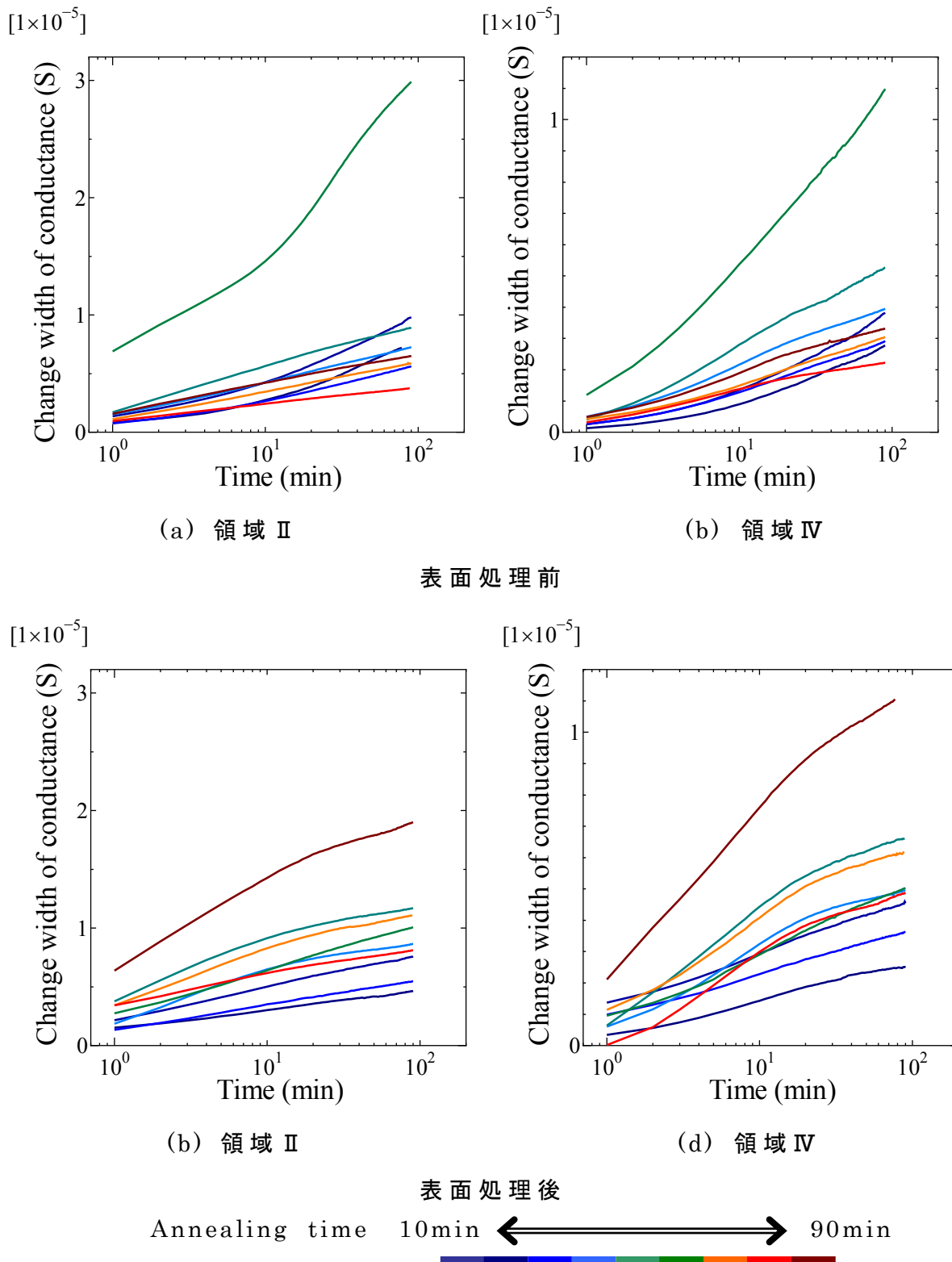


Fig. 2-19 NO₂ 導入時のコンダクタンス変化

おいては、吸着レートの変化傾向においても試料による個体差が認められるが、表面処理後においては初期の吸着レートの方が速く、その後遅くなる様子がみられた。しかし傾きは水素アニール時間により異なる結果となった。90min 間の領域における途中で吸着レートが低下するのは、吸着サイトが埋まり吸着が飽和に近づいたためと考えられる。

Fig. 2-20 に N_2 導入により NO_2 を排出した時(領域 III・V)におけるコンダクタンスの経時的な変化の様子を示す。これら N_2 を導入時においてはダイヤモンド表面では吸着していた NO_2 の脱離が起きていると考えられ、グラフの傾きは脱離レートを示している。これらの結果においても、90min 間を通して脱離レートは一定ではなく、表面処理の前後において 10min 前後を境に変化している事が示された。また、その変化傾向は表面処理の前後において大きな違いは認められなかったが、脱離においても試料による個体差が見られた。

以上のように 90min 間の領域中において吸着、脱離レートが変化することが示された。ここでは、ガスセンサの応答性能に大きな影響を与えられ、初期の過程におけるレートに注目して処理の前後における変化をまとめる。前述したガスの吸着量とコンダクタンスの関係より吸着、脱離レートは、Fig. 2-19 および 2-20 におけるグラフの傾きから τ を求めることで評価した。表面処理の前後における NO_2 の吸着、脱離時における τ の変化を Fig. 2-21 に示す。まず、 NO_2 導入時の τ を見ると、試料による個体差が確認できた。これは同一条件でダイヤモンド薄膜においても吸着特性に影響を及ぼす表面構造等において個体差が存在しているためといえる。処理の前後で比較をすると、水素アニールを 60min 間施した Sample No. 6 の試料以外では表面処理により τ が減少しており、吸着レートの増加が確かめられた。 N_2 導入による NO_2 の脱離時の τ においても表面処理前には試料の個体差が認められた。ところが、表面処理後の τ は、水素アニール時間によらずほぼ一定となり個体差の減少が認められた。同時に処理前と比較して τ が減少しており、脱離レートが速まることが示された。一方、 NO_2 の吸着時と脱離時の τ を比較すると全体的に脱離速度の方が遅い。これは脱離に必要な活性化エネルギーが吸着のそれに比べて高いためと考えることができる。この傾向は表面処理後においても変わらず、吸着より脱離は 10 倍程度遅いとみられる。

このように試料による個体差を含みつつも、本研究による表面処理により、ガス濃度の変化に対する応答速度の向上が見いだされた。そこで、表面処理における水素アニール時間の応答速度への影響を検討するために、吸着、脱離時における τ の表面処理前

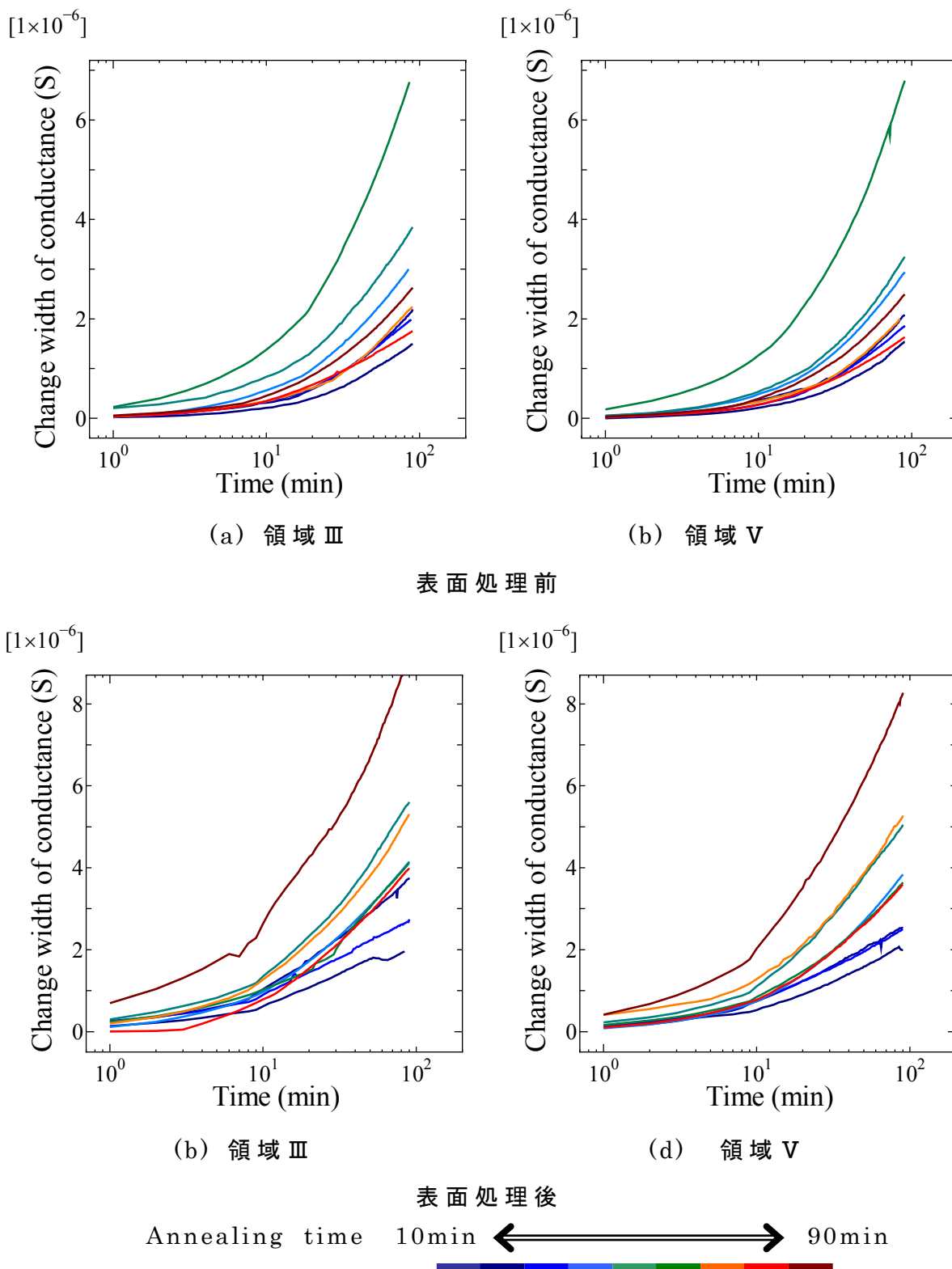


Fig. 2-20 N₂ 導入時のコンダクタンス変化

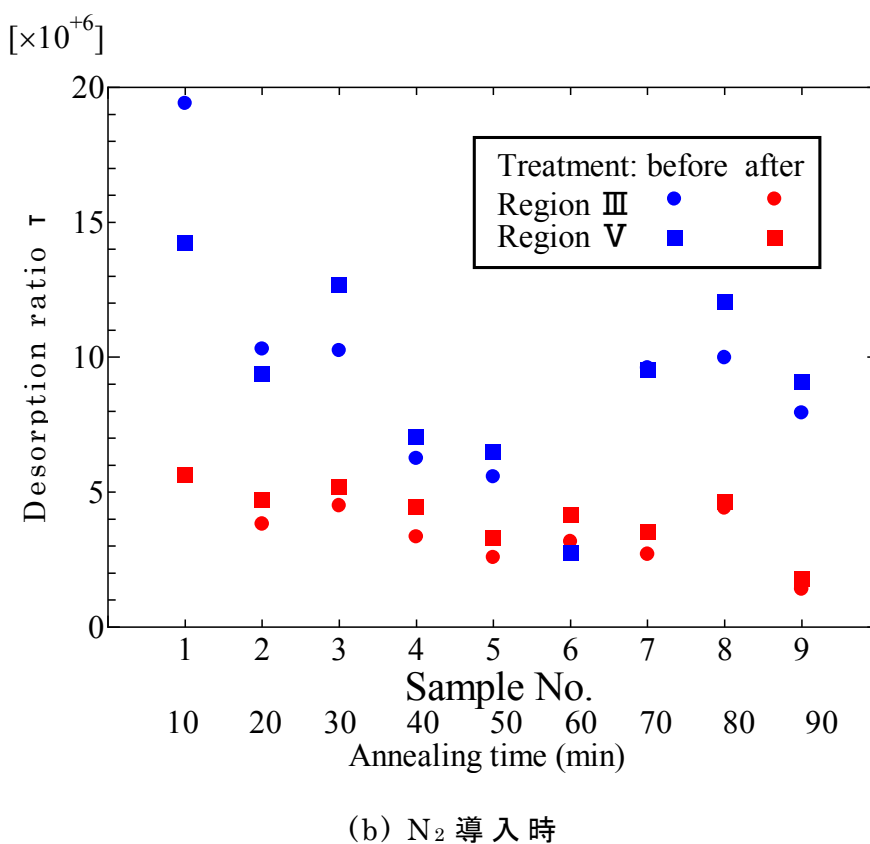
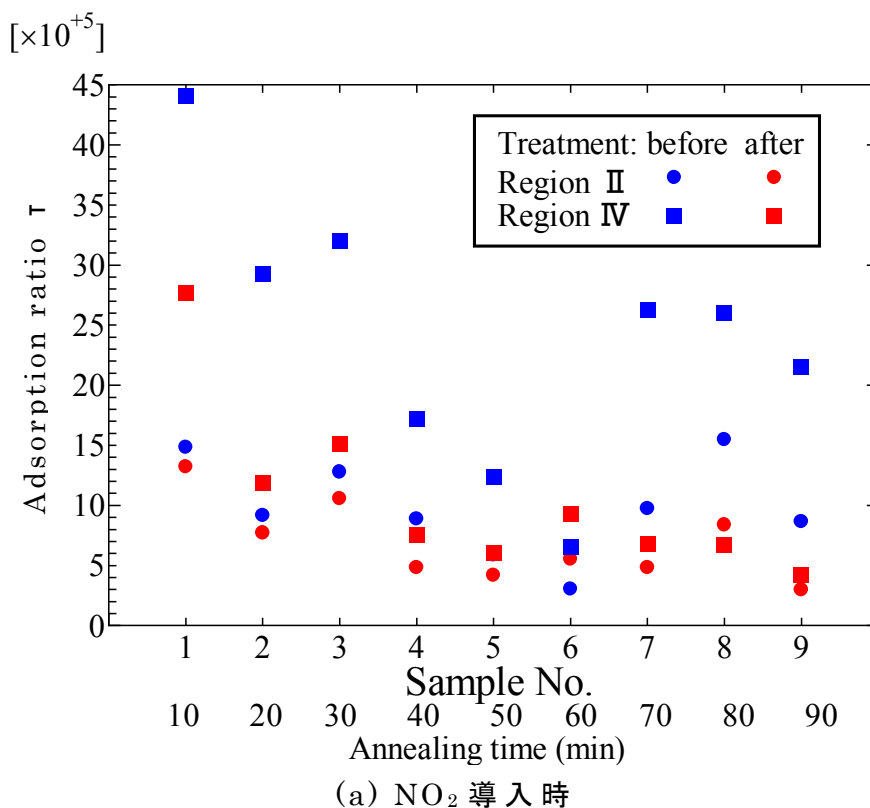


Fig. 2-21 表面処理前後における吸着，脱離レートの変化

を基準とした変化率を導出した。変化率 RC は以下の式で示される。

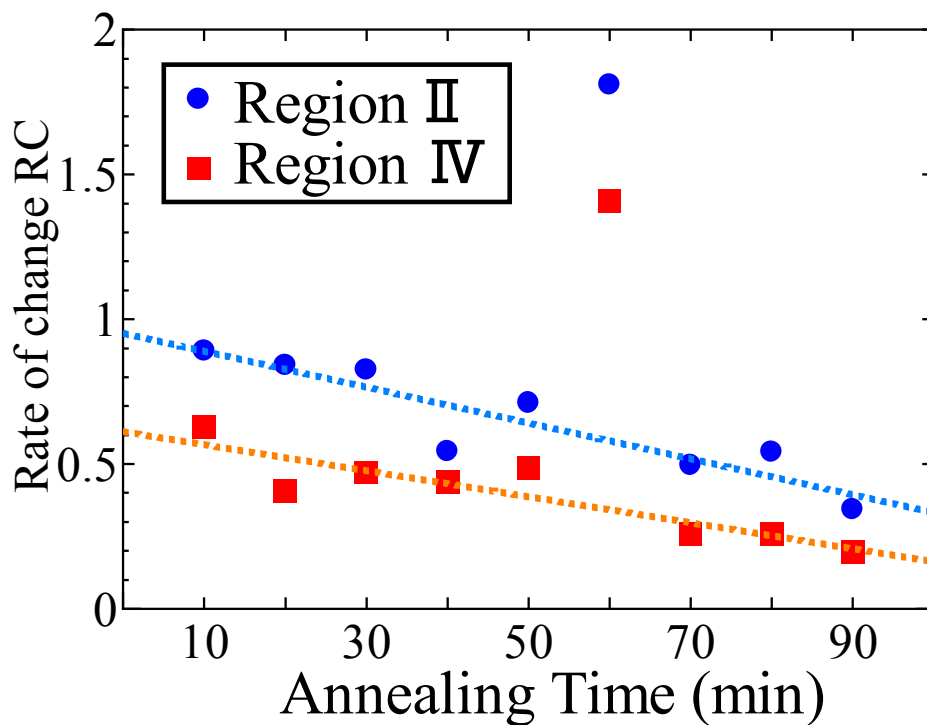
$$RC = \frac{\tau_{treated}}{\tau_{pre-treated}} \quad (2-4)$$

このとき $\tau_{treated}$ は処理後の τ を, $\tau_{pre-treated}$ は処理前の τ を示している。このように導き出される変化率を Fig. 2-21 に示された τ を元に求め, 吸着, 脱離速度に対する表面処理の影響について検討を行った。

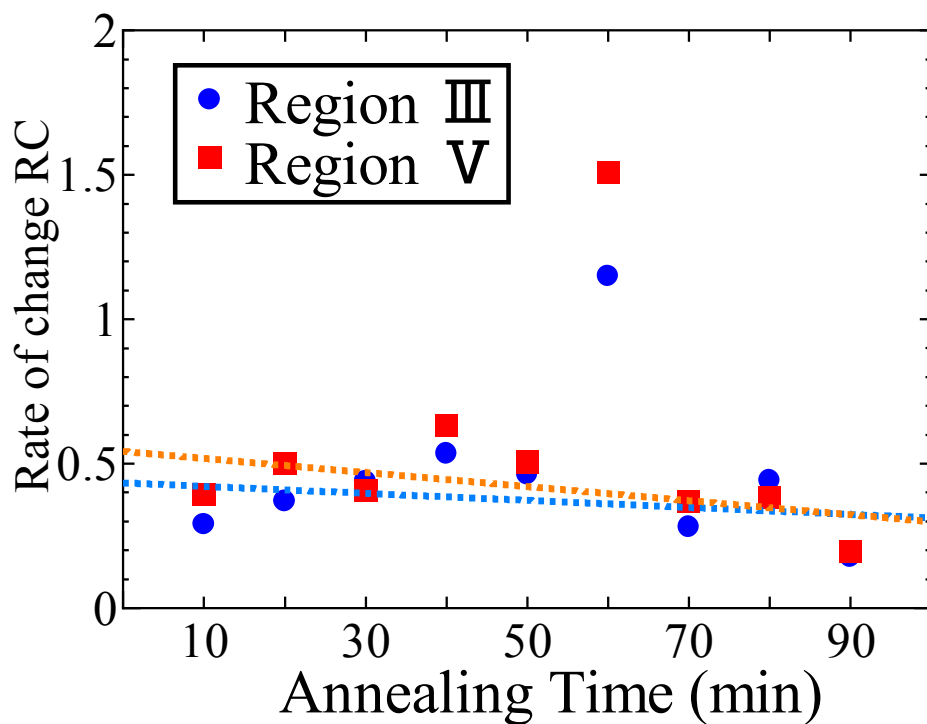
Fig. 2-22 に表面処理の前後における τ の変化率を示す。まず, NO_2 導入時について見ると, 水素アニール 60min の試料以外は RC は 1 以下となっており表面処理前に比べて τ は小さくなっており, 吸着レートの増加が確認できる。吸着レートの増加は水素アニール時間が長いほど顕著で, アニール時間 10min 間では RC が 1 に近いが, 90min 間では 0.4 以下と, 処理前より倍以上速くなった。このことから吸着レートの増加に, 水素アニールが効果的であることを見いだした。

次に N_2 導入時を見ると, 一つの試料を除いて RC が 0.5 前後となり脱離レートの増加が認められた。しかし, 水素アニール時間との相関ほとんど無く, ほぼ一定の変化率を示した。このような変化から, 脱離レートの増加においても本研究における表面処理が有効であることが分かったが, その主な効果は酸素プラズマ処理によりもたらされたと考えられる。

本研究における実験結果から, 表面処理前において NO_2 濃度変化に対するコンダクタンスの応答速度に試料による個体差が観察された (Fig. 2-21)。ガス応答速度における試料による個体差は, 試料により表面状態に不均一が生じていたためと考えられる。表面の不均一性の要因としては, 薄膜表面におけるモフォロジや終端構造の違いなどがある。前者においては, 結晶の粒子サイズや, ファセットが異なることによる粒子形状の変化を原因としたマクロな違いと, 結晶表面の微細なステップや欠陥などのミクロな違いに分けられる。後者の終端構造については, 同一面方位においてもいくつかの構造が存在することが報告されている¹¹⁻¹³⁾。これらの試料間における表面の不均一性は, 多結晶ダイヤモンドを堆積するときのわずかな環境の違いや結晶が無配向であることに起因する。マクロなモフォロジの違いによる試料表面積の変化は, ガス吸着量に差異を生じさせ, コンダクタンスの変化幅において試料間に差が発生する。一方, 吸着を起こす表面構造が同一の状態であれば, NO_2 の吸着速度などの特性には大きく影響しない。しかしながら, 吸



(a) NO₂ 導入時



(b) N₂ 導入時

Fig. 2-22 表面処理前後における τ の変化率

着ポテンシャルに影響を及ぼすマイクロなモフォロジの変化は吸着特性に影響を及ぼす。それは結晶表面に現れるステップなどが存在する箇所においては、吸着の安定性が異なるためである。さらに化学吸着において吸着速度に影響を与えるもののうち、試料の違いにより変化することが考えられるものとして吸着構造が挙げられる。表面伝導層は特定の終端構造により現れることから、NO₂のガス吸着構造は終端構造の影響を受けるといえる。同一結晶面においてもいくつかの終端構造が存在することは既に述べたが、本研究で用いられたダイヤモンド薄膜は多結晶体でそのモフォロジは様々である。そのため終端構造の不均一が試料により起きやすく、それが吸着速度に個体差を生み、ガス応答速度に影響したと考えられる。

表面処理後においてもガス応答速度の試料による個体差は観察されたが、処理前と比較するとその速さに変化が確認された(Fig. 2-22)。NO₂の吸着速度においては、水素アニール時間が長いほどその増加が明らかであり、この傾向は感度における変化傾向に近い。このことは水素アニール時間による表面水素密度の違いから終端構造の変化が確認された(Fig. 2-18)水素アニール時間 40min 間以上において顕著である。したがって、終端構造によりガス吸着構造に変化が生じ、それによりガスに対する感度と応答速度が増加したことが見いだされた。

また、N₂導入時におけるNO₂の脱離速度は水素アニール時間の影響は小さく、酸素プラズマ照射による効果であると考えられた。水素アニール時間により上記のような表面構造の違いが観察されたにも関わらず、脱離速度にあまり違いが無かったことから、それは吸着したNO₂の脱離活性化エネルギーに大きな影響を与えないことを示した。それ以外に脱離速度を変化させる要素として、ステップや細孔などガス分子を強く吸着させるサイトの存在が考えられた。つまりステップなどが無い平坦な結晶表面ほど応答性が高いということになる。ダイヤモンドにおいては水素プラズマによる表面の平坦化などが報告されている³⁵⁻³⁷⁾が、水素と同じく、ダイヤモンドに対しエッチング作用を持った酸素プラズマにおいても結晶表面の欠陥が除去された報告もある³⁸⁾。これらのことから、酸素プラズマ照射、および水素アニールを用いた本研究における表面処理においても同様に結晶表面にマイクロな凹凸を作り出す結晶欠陥が低減し結晶表面の平坦化が起きたと考えられる。また、水素アニール時間との相関が低かったことから、水素に比べて酸素プラズマの方がエッチング作用は強く効果的であったといえる。さらに脱離速度における試料による個体差が、表面処理後では小さくなる様子が観察されたことから、ダイヤモンド表面のモフォロジが均一

化されたことが示唆された。しかし、表面処理後においても脱離速度は吸着速度に比べて遅い結果となった。過去の研究において提案されたモデル³³⁾では、水素終端ダイヤモンド表面に酸ミストが吸着することにより PSCL が形成されることを示した。しかし、今回の実験では導入ガスに水分は含まれていないことから1章において説明した負電荷吸着により試料表面近傍にホールが生成したと考えられる。負電荷吸着機構では NO_2 がダイヤモンド表面に吸着することで表面近傍の電子を受け取りイオン化し NO_2^- となり、一方でダイヤモンド表面にはホールが形成される。イオン化した吸着種 (NO_2^-) とダイヤモンド表面の間にはクーロン力が働くため吸着種の脱離には分子間力により吸着した場合以上のエネルギーを必要とする。Fig. 2-21 の実験結果に示されるように吸着に比べ脱離速度が遅くなることは、このことを示している。

以上のことから、本研究における表面処理によりガス応答速度の向上が達成された。特に吸着速度においては表面水素密度の変化とあわせて考え、水素アニール時間による終端構造の変化が要因であることが示された。また、脱離速度の向上には酸素プラズマ照射による結晶の平坦化が効果的であることが示された。さらに、表面処理前に比べ処理後は応答速度における個体差の低減も認められた。

2-6 まとめ

本章では、HFCVD法を用いて Si 基板上に堆積されたダイヤモンド薄膜に対して酸素プラズマ処理と、その後に水素アニール処理を行い、ダイヤモンド表面の改質を試みることで、ガスセンサとして用いる上での性能向上を目指した。まず、堆積されたダイヤモンド薄膜を評価し、粒径が約 $3\sim 4\mu\text{m}$ 、膜厚が約 $5\mu\text{m}$ の多結晶膜で、非ダイヤモンド成分がほとんど含まれていないことを確かめた。このようなダイヤモンド薄膜を試料とし、これに対して10minの酸素プラズマ照射と、10~90minの水素雰囲気中でのアニール処理を行った。処理の前後において試料表面に対して分析を行った結果、酸素プラズマ照射により酸素終端、水素アニール処理により水素終端となっていることを確認した。また、水素アニール時間による表面水素密度の変化を測定した結果、水素アニール時間40分程度まではアニール時間にとまって表面水素密度が増加することが観察された。アニール時間をそれ以上増やした試料においては、表面水素密度が若干減少した後一定となった。これより、水素アニール時間の増加による水素終端化の進行と終端構造の変化が示唆された。次に、試料表面に形成された PSCL の NO_2 雰囲気中における経時

的なコンダクタンス変化を観察したところ、処理の前後において酸化性ガスである NO_2 雰囲気中で PSCL のコンダクタンスが経時的に増加し、その後 NO_2 を N_2 ガスにより排出することによりコンダクタンスが減少することが確認された。しかし、そのコンダクタンスの応答速度は処理の前後により違いがあり、特に処理後の試料における NO_2 雰囲気中でのコンダクタンスの変化では、水素アニール時間の増加により速くなる結果となった。また、表面処理前の試料において応答速度における個体差が存在したが、処理の過程により脱離速度は均一となった。さらに、水素アニール時間 70min 以上の試料においては、ガス反応の感度においても増加が認められた。このことからダイヤモンドをガスセンサとして用いる上で、本研究で行った処理が PSCL のガス反応特性を向上させ、均一化させる手段として有用であるといえる。これらの結果は、表面水素密度に現れた水素アニール処理時間による表面構造の変化が、ガス反応特性に影響を及ぼしたためと考えられる。しかし、本研究では終端構造とガス反応特性の関係が明らかにできなかったことから、更なる詳細な表面構造および吸着メカニズムとそれが電気的特性に与える影響の解明が必要であると考えられる。ただし、そのような調査には結晶表面の面方位が揃っていない、また粒界の影響が大きい無配向多結晶膜は不向きであると考えられる。そして、さらに応答速度を上げるためにはガスが入り込む可能性がある粒界の密度が低い膜、もしくは単結晶膜が望ましい。高価な基板材料を用いればそのような膜も堆積可能であるが、工業応用を目指す点において、そのような材料を用いることはコスト的に不利となる。そこで本研究においては Si 基板上への高配向薄膜の堆積に注目した。次章においては HFCVD 法を用いた高配向ダイヤモンド薄膜の堆積について検討していく。

第 2 章 参考文献

- 1) 春田憲一, 木村英樹, 黒須楯生: 電学論 E 129, 259 (2009).
- 2) 李成奇: 東海大学大学院平成十一年度博士論文.
- 3) F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein and L. Ley: Phys. Rev. Lett. 85, 3472 (2000).
- 4) C. E. Nebel, C. Sauerer, F. Ertl, M. Stutzmann, C. F. O. Graeff, P. Bergonzo, O. A. Williams and R. Jackman: Appl. Phys. Lett. 79, 4541 (2001).

- 5) S. A. Grot, G. Sh. Gildenblat, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier: *IEEE Elec. Dev. Lett.* **11**, 100 (1990).
- 6) R. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu and M. Iida: *J. Appl. Phys.* **34**, 5550 (1995).
- 7) 嘉数誠, 佐藤寿志, M. Kubovic: *表面科学* **33**, 575 (2012).
- 8) Y. Takagi, K. Shiraishi, M. Kasu and H. Sato: *Surf. Sci.* **609**, 203 (2013).
- 9) R. Gi, K. Tashiro, S. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kimura, T. Kurosu and M. Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3492 (1999).
- 10) 李成奇, 秋葉幸男, 黒須楯生, 飯田昌盛: *東海大学紀要工学部* Vol. 36 No. 2, 15 (1996).
- 11) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato: *Phys. Rev. B* **48**, 18348 (1993).
- 12) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato and M. Kamo: *Diamond Relat. Mater.* **3**, 975 (1994).
- 13) H. Sasaki and H. Kwarada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1771 (1993).
- 14) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1063 (1991).
- 15) Y. Hirose and Y. Terasawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L519 (1986).
- 16) 広瀬 洋一, 寺沢 雄貴, 岩崎 一也, 高橋 勝巳, 手塚 和男: *真空* **30**, 60 (1987).
- 17) 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 加茂睦和, 瀬高信雄: *表面科学* **5**, 54 (1984).
- 18) Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. L. McCreery: *Chem. Mater.* **2**, 557 (1990).
- 19) 吉川正信, 岩上景子: *表面技術* **49**, 750 (1998).
- 20) I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk and A. Fujisima: *J. Electronal. Chem.* **473**, 173 (1999).
- 21) H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D. A. Tryk and A. Fujishima:

- Electrochem. Solid-State Lett. **2**, 522 (1999).
- 22) C. Pietzka, A. Denisenko, A. Romanyuk, P. J. Schäfer, L. A. Kibler, J. Scharpf and E. Khon: *Diamond Relat. Mater.* **19**, 213 (2000).
- 23) 安藤寿浩, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎: *NEW DIAMOND Vol.10 No.2*, 2 (1994).
- 24) J. Shirafuji and T. Sugino: *Diamond Relat. Mater.* **5**, 706 (1996).
- 25) J.I.B. Wilson, J. S. Walton and G. Beamson: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 183 (2001).
- 26) 杉野隆: *NEW DIAMOND Vol.11 No.4*, 31 (1995).
- 27) S. A. Rakha, C. Jianqing, X. Huihao, Y. Guojun, D. Zhu and J. Gong: *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1247 (2009).
- 28) S. T. Jackson and R. G. Nuzzo: *Appl. Surf. Sci.* **90**, 195 (1995).
- 29) S. Ferro, M. D. Colle and A. D. Battisti: *Carbon* **43**, 1191 (2005).
- 30) H. Yagi, A. Hatta and T. Ito: *Appl. Surf. Sci.* **137**, 50 (1999).
- 31) A. Bergmaier, G. Dollinger, A. Aleksov, P. Gluche and E. Kohn: *Surf. Sci.* **481**, L433 (2001).
- 32) K. P. Loh, X. N. Xie, X. Zhang, E. J. Teo, T. Osipowicz, M. Y. Lai and N. Yakovlev: *Diamond Relat. Mater.* **11**, 1385 (2002).
- 33) M. Iida, Y. Yasumori, I. Y. Choe, T. Kato, T. Kurosu and H. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 842 (2005).
- 34) 新田正義, 武田義章, 原留美吉: *ガスセンサとその応用* パワー社 (1987).
- 35) O. M. Küttel, L. Diederich, E. Schaller, O. Carnal and L. Schlapbach: *Surf. Scie.* **337**, L812 (1995).
- 36) H. Buchkremer-Hermanns, C. Long and H. Weiss: *Diamond Relat. Mater.* **5**, 845 (1996).
- 37) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi and K. Kajimura: *Appl. Surf. Scie.* **125**, 120 (1998).
- 38) M. Yamamoto, T. Teraji and T. Ito: *J. Crystal Growth* **285**, 130 (2005).

第3章 熱フィラメント CVD 装置を用いた Si 表面炭化による SiC 層形成^{1, 2)}

3-1 はじめに

前章ではダイヤモンド薄膜をガスセンサ素子に応用する可能性と、表面処理による性能向上について述べた。その中で、表面の改質だけでは解決できない問題が示された。PSCL の雰囲気依存特性を利用したガスセンサは、ダイヤモンド薄膜の表面状態、すなわち表面積や表面の欠陥、面方位の影響を受けやすい。そこで、ガスセンサとしてさらなる応答性向上や個体差を小さくするためには、使用するダイヤモンド薄膜を無配向の多結晶膜よりも、平坦性が高く、ファセットの揃った単結晶や配向膜を用いることが望ましい。またこのような薄膜は、無配向多結晶膜に比べてキャリア移動度など電子的物性に優れるため、ガスセンサ以外の応用においても大きなメリットがある。たとえば近年パワーエレクトロニクスにおける小型化、低損失化へのニーズの高まりから、GaN, SiC などのワイドバンドギャップ半導体を用いたダイオードやトランジスタが実用化されつつある³⁾。このようなワイドバンドギャップ半導体は高い絶縁破壊電界に加え優れた耐環境性などから注目されており⁴⁾、ダイヤモンドもその一つとして応用が期待される材料である。ダイヤモンドは高い機械的強度や耐食性、高キャリア移動度など電子材料として優れた性質を持つとともに、単原子物質であることから成膜も容易であるため「究極の半導体」とも呼ばれている。半導体として研究されているダイヤモンドのほとんどは薄膜状であり、1章で紹介した各種の CVD 法により作製される。これは大気圧、もしくはそれ以下に減圧された雰囲気内で基板上に堆積させる方法で、高圧合成法に比べて大面積なダイヤモンド膜を得るのに優れた方法である。このような CVD 法の一つに熱フィラメント(Hot-Filament: HF)CVD 法がある。HFCVD 法では、チャンバ内に反応ガスである炭化水素などの炭素源ガスとエッチングガスである水素(H₂)を導入し、それらをフィラメントの熱により分解させる。そして、ガスの解離により生成されたメチルラジカルや水素ラジカルが基板上に到達し、それらが拡散、凝集することによりダイヤモンドの核が発生し、成長することで薄膜となる。HFCVD 法は他の CVD 法と比較してフィラメントの数や長さを増やすことにより大面積基板への成膜に対応できる方法である。

一方で上述のように堆積された薄膜の品質は、電子物性に大きな影響を与える。そのため、本研究の目標であるガスセンサ以外のデバイスに応用するケースでも薄膜の結晶

性は優れている方がよい。CVD法によるダイヤモンド堆積において鏡面研磨されたシリコン(Si)基板を用いた場合、核発生密度が低くなることから、あらかじめスクラッチ処理を施すことが多い⁵⁾。ただしスクラッチ処理された基板に堆積された薄膜は、2章において作製ものように配向性をもたない多結晶膜となり、キャリア移動度の低下や電気的特性に個体差を生じるなどの問題を引き起こす。さらに、表面に形成されるPSCLの特性を利用したガスセンサに応用した場合、不規則な表面形態がガス反応特性に個体差を生むことが2章における実験で示された。Si上にダイヤモンドを堆積させる場合、この2つの間にあるミスフィット率は52.5%と大きく、良質な薄膜を得る障害となっている。ダイヤモンドのエピタキシャル成長に適した基板には白金(Pt)や立方晶窒化ホウ素(c-BN)などが挙げられるが^{6,7)}、これらの材料は高価であることや、大面積を得るのが困難であるなどの理由により、工業的応用に適しているとはいえない。そこで、本研究では炭化シリコン(SiC)に注目した。立方晶SiC($3C\text{-SiC} \cdot \beta\text{-SiC}$)とダイヤモンドとのミスフィット率は22.0%と比較的大きい。しかしSi基板上にSiC層を挿入した高配向ダイヤモンド薄膜の堆積について報告があり、これらの中で、バイアス支援により基板表面の炭化反応を促進するか、あらかじめSiC薄膜の堆積が行われた^{8,9)}。Si(100)基板上における高配向膜の堆積においては、SiC層上に発生したダイヤモンド核の内、エピタキシャルな核をvan der Drift機構¹⁰⁾により選択的に配向成長させる。その後、平坦化成長させることで薄膜表面は(100)ファセットが支配的となり、結晶の成長とともに表面は平坦になり、粒界も減少していく¹¹⁾。このように作製された高配向ダイヤモンド膜は表面が平坦なだけでなく、無配向な多結晶膜に比べておよそ5倍の高いホール移動度を持つ¹²⁾電子物性的に優れた薄膜が得られている。

本章ではSi基板上に高配向ダイヤモンド薄膜を得るために必要とされるSiC薄膜を、バイアス支援を用いずにHFCVD装置を用いて作成することを目的としている。これは、ダイヤモンド薄膜堆積において大面積化が比較的容易なHFCVD装置を用いて、より簡易かつシームレスなプロセスにより高配向膜を作製するためである。本実験ではHFCVD装置を用いてSi(100)表面の炭化によりSiC層の形成を試み、得られた試料の評価を行う。作製された試料は、電界電子放出型(Field Emission: FE)SEMにより表面付近の形態評価、ESCAにより化学結合状態の評価、また、透過型電子顕微鏡(Transition Electron Microscopy: TEM)により形成されたSiC層の結晶性を評価した。また、複数の条件により作成された試料の評価結果から、炭化によるSiC薄膜

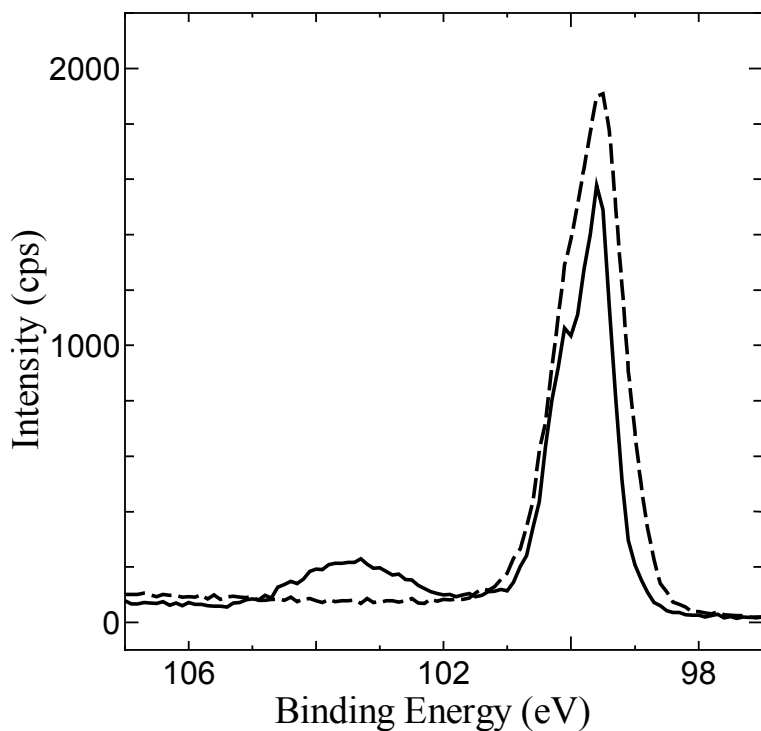
の形成メカニズムについて検討を行った。

3-2 HFCVD 装置による Si 基板の炭化

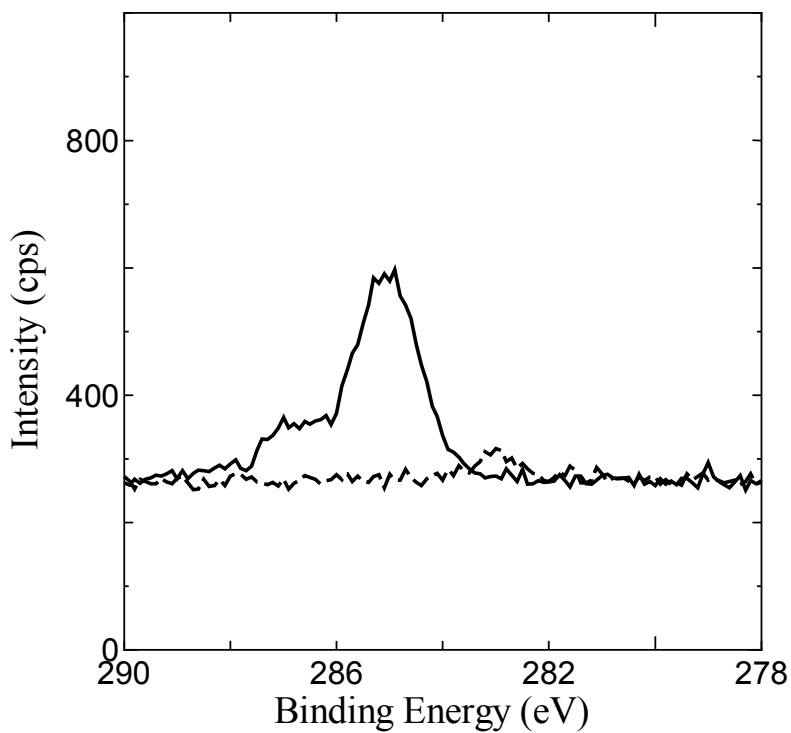
Si 基板の炭化には、2 章においてダイヤモンド薄膜の堆積に用いたものと同様な HFCVD 装置を使用した。試料の作製条件を Table 3-1 に示す。炭化反応時の基板温度は、900℃とダイヤモンド薄膜の堆積時よりも高く、反応圧力は 1300Pa と低い。そのため、本章の試料作成時におけるフィラメント温度は前章に比べより高くなるので、フィラメント材を W からタンタル(Ta)に変更した。単体では Ta の融点(2985℃)よりも W の融点(3407℃)の方が高いが、炭化状態での融点は炭化タンタル(TaC)が 3880℃、WC は 2900℃と、Ta が有利になる。フィラメントは 2 章の実験と同様に、直径 0.2mm のワイヤをコイル状に巻いたものを使用した。フィラメントは W フィラメントの時と同様に、空焼きにより予め炭化させた後に試料の作製に用いた。反応時のフィラメント温度は、2000～2200℃の間であり平均は約 2100℃であった。試料の作製に使用した Si 基板は、5mm 角にカットしてから、トリクロロエチレン(C_2HCl_3)、アセトン、メタノールを洗浄液とした超音波洗浄をした後、自然酸化膜を除去するため HFaq 処理を行った。自然酸化膜の除去は、目視により基板表面の疎水性を観察することで確認した。また、これらの表面洗浄を施された Si 基板表面を ESCA により分析した結果、自然酸化膜はそのほとんどが除去されたことが確認された。Fig. 3-1 に洗浄後の Si 基板から得られた Si2p および C1s 光電子スペクトルを示す。実線は最表面から得られたスペクトル、破線は加速電圧 0.5kV、0.5 min の Ar スパッタの後に得られたスペクトルである。Si2p スペ

Table 3-1 Si 基板炭化条件

基板	n 型 Si(100)
フィラメントー基板間距離 (mm)	4
水素流量 (ccm)	100
アセトン流量 (ccm)	0.2 ~ 0.6
反応圧力 (Pa)	1300
基板温度 (°C)	900
反応時間 (min)	10,30,60



(a) Si2p



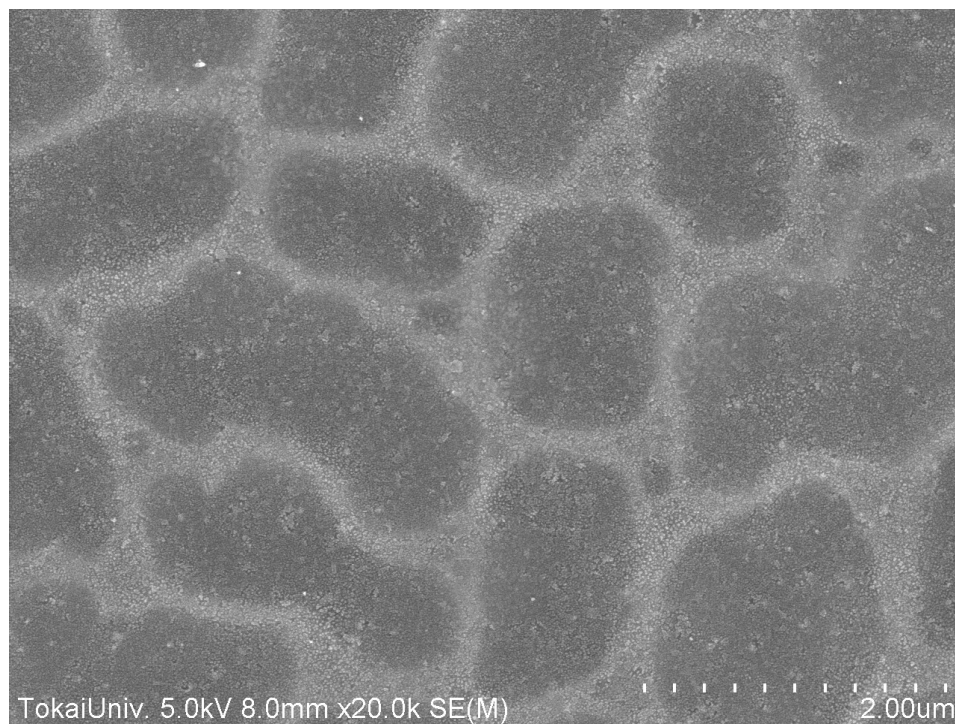
(b) C1s

Fig. 3-1 洗浄後の Si 基板表面における光電子スペクトル

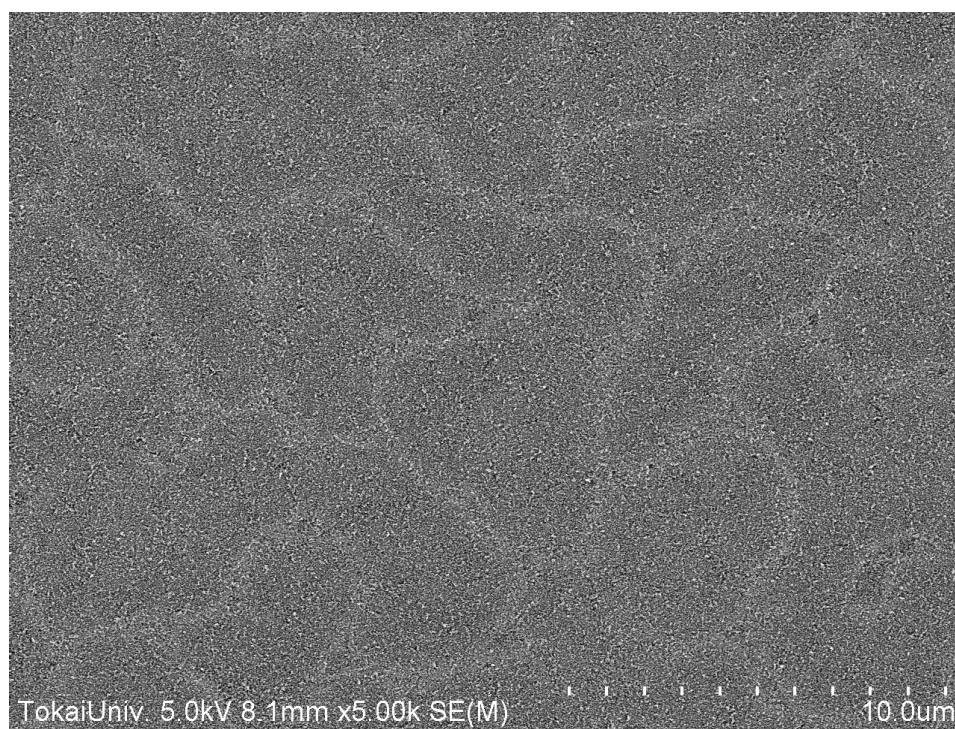
クトルからはスパッタの前後において 99.5eV, および 100.1eV に Si-Si 結合にともなう強いピークが観察された。また, スパッタ前においては 103.5eV 付近に二酸化ケイ素 (SiO_2) 形成にともなうブロードなピークが弱く確認できるが, 短く弱いスパッタにより完全に消滅している。このことから, 酸化膜がわずかに検出されたが, 極めて薄いとみられるため炭化反応を阻害することはあまり無いと考えられる。C1s スペクトルからも若干のピークが認められるが, これは大気中や ESCA 装置内に漂う炭化水素等によるコンタミネーションと表面に残留したアセトンによるものと考えられる。洗浄後の Si 基板はアセトン中に保存され, ブロウによりアセトンを除去した後に HFCVD 装置のチャンバ内にある基板ホルダ上に速やかに設置した。

3-3 FE-SEM による試料の形態評価

HFCVD 装置により Si 基板表面を炭化処理した試料の形態評価を FE-SEM による観察から行った。FE-SEM は FE 型電子銃を用いた SEM であり, 熱電子放出 (Thermonic Emission: TE) 型電子銃を使用した SEM と区別して呼ばれる。FE 電子銃は TE 電子銃に比べ電子源の大きさが小さく輝度が高いことや, 放出電子のエネルギー幅が小さく, 低加速電圧でも高分解能を得やすい特徴がある。また, 低加速電圧において十分な分解能を得ることが可能なことから, 表面の非常に浅い範囲の情報のみを取り出すことができる。これは加速電圧が高いと, 試料表面に入射した電子が散乱しエネルギーを失って吸収されるまでの範囲が広がり, 二次電子の発生領域が広がるためである。軽元素においてこの傾向は, 特に顕著となるため FE-SEM の特徴は本研究での観察において有利に働く。Fig. 3-2 にアセトン流量 0.2ccm, 反応時間 10min および 60min で作製された試料の表面 SEM 像を示す。反応時間 10min で作製された試料からはいくつもの角の丸い四角い黒い模様が確認された。この四角い模様は反応時間 60min の試料においても観察されたが, 10min のものと比べてそのコントラストが低く見えにくくなっていた。また, その大きさは, 隣り合ったものが融合しているものもあり, 反応時間 10min では 1~2 μm のものが多く, 60min ではやや大きくなって 3 μm 前後であった。これらの試料をへき開し断面方向から観察した SEM 像を Fig. 3-3 に示す。断面 SEM 像からは, 試料の表面下に空孔(void)の存在が観察された。さらにその void 上部は, 試料表面に形成された薄膜により塞がれていた。反応時間 10min で作製された試料にみられた void は, 逆ピラミッド型をしており, 60min ではそれが横に広がった形

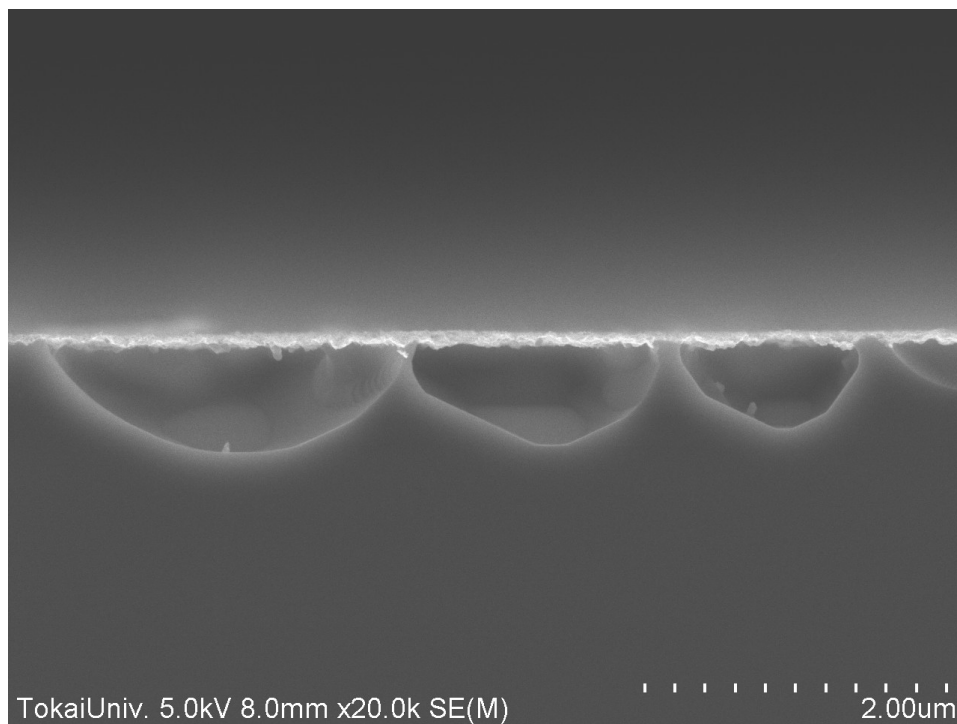


(a) 反応時間 10min

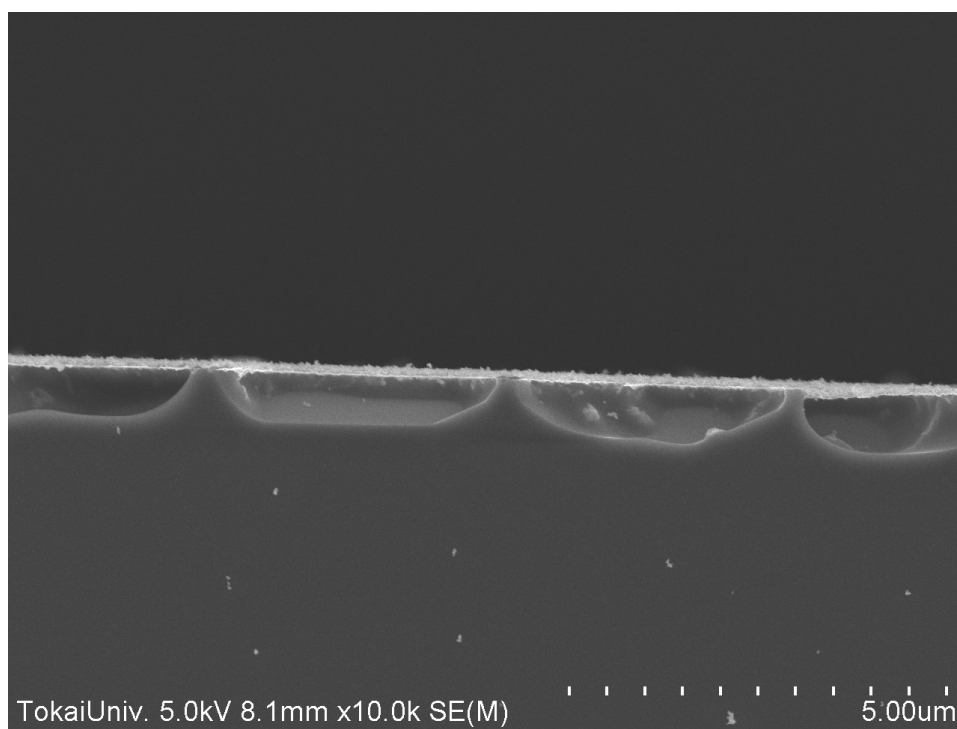


(b) 反応時間 60min

Fig. 3-2 アセトン流量 0.2ccm の条件で炭化された Si の表面 SEM 像



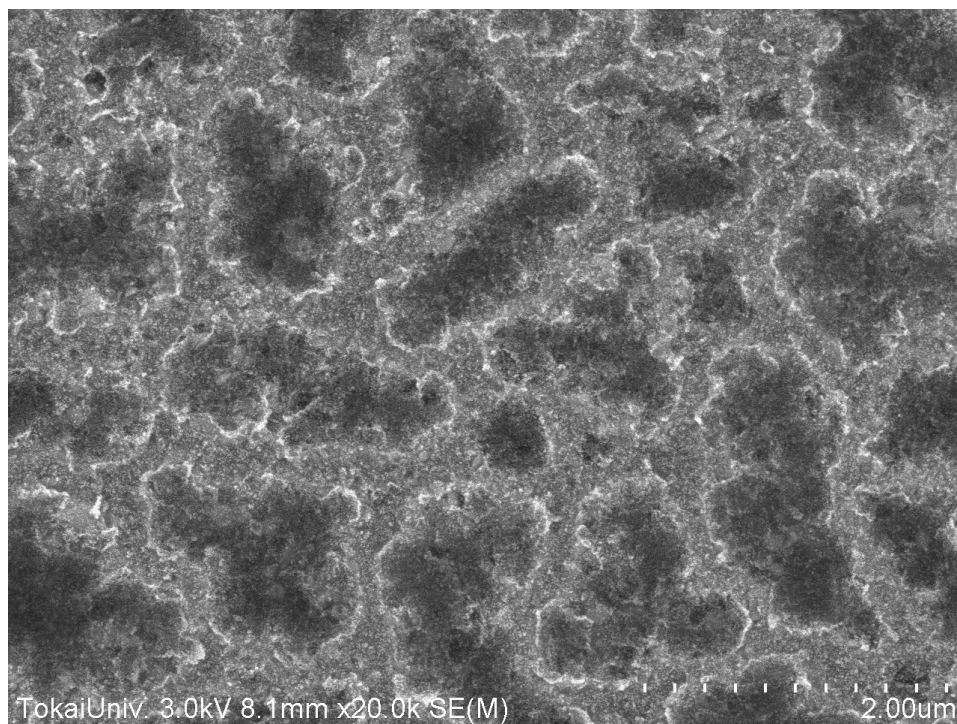
(a) 反応時間 10min



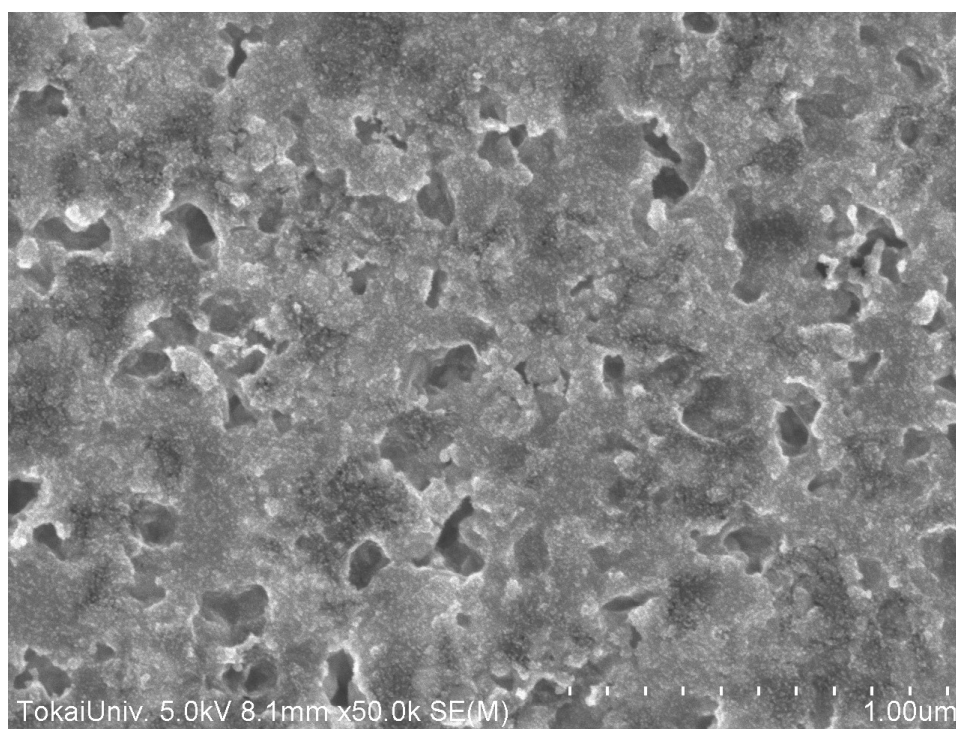
(b) 反応時間 60min

Fig. 3-3 アセトン流量 0.2ccm の条件で炭化された Si の断面 SEM 像

であった。それぞれの試料から観察された void の大きさは、表面 SEM 像において認められた四角い模様の大きさとほぼ一致していることから、この模様は上面を薄膜で覆われた void によるものと確認された。次にアセトン流量を 0.4, および 0.6ccm に増やし、反応時間 60min で作製された試料の表面 SEM 像を Fig. 3-4 に示す。また、これらの試料を断面方向から観察した SEM 像を Fig. 3-5 に示す。アセトン流量 0.4ccm で作製された試料においては表面、断面 SEM 像から void が明瞭に観察でき、その上面を覆う薄膜が観察された。void の大きさは、隣り合った void が繋がることで大きくなっている部分もあるが $1\mu\text{m}$ 前後であった。これは反応時間が同じ 60min で作製された試料においてもアセトン流量 0.2ccm の時と比較すると小さくなっていた。アセトン流量 0.6ccm の試料においては、表面近傍の形態はさらに異なり、表面の凹凸が大きくなり、表面 SEM 像からは void の存在を示す模様が見えにくくなっていた。断面 SEM 像においても void の存在は認められたが、void 内部に粒子状の構造物がありこれまでとは異なる形状であった。Si 基板表面を炭化された試料の SEM 観察により得られた、アセトン流量と反応時間による void サイズの変化を Fig. 3-6 に示す。アセトン流量の増加により void サイズは小さくなる傾向がみられ、アセトン流量 0.6ccm 以上の条件では void は確認されなくなった。また、反応時間による void サイズの違いはアセトン流量が少ないほど大きく、アセトン流量 0.2ccm, 反応時間 60min では極端に大きくなった。一方アセトン流量 0.6ccm の場合、反応時間 30min と 60min ではほとんど void の大きさに差は無かった。これはアセトン流量が低い条件では長い反応時間においても void の成長が止まらず、反対にアセトン流量の高い条件では早期に void の成長が停止していることを示している。また、低いアセトン流量では void の成長が続くことで、上述したような隣りあった void の結合が進行しやすく、反応時間の増加にともない急激に void が大きくなったと考えられる。

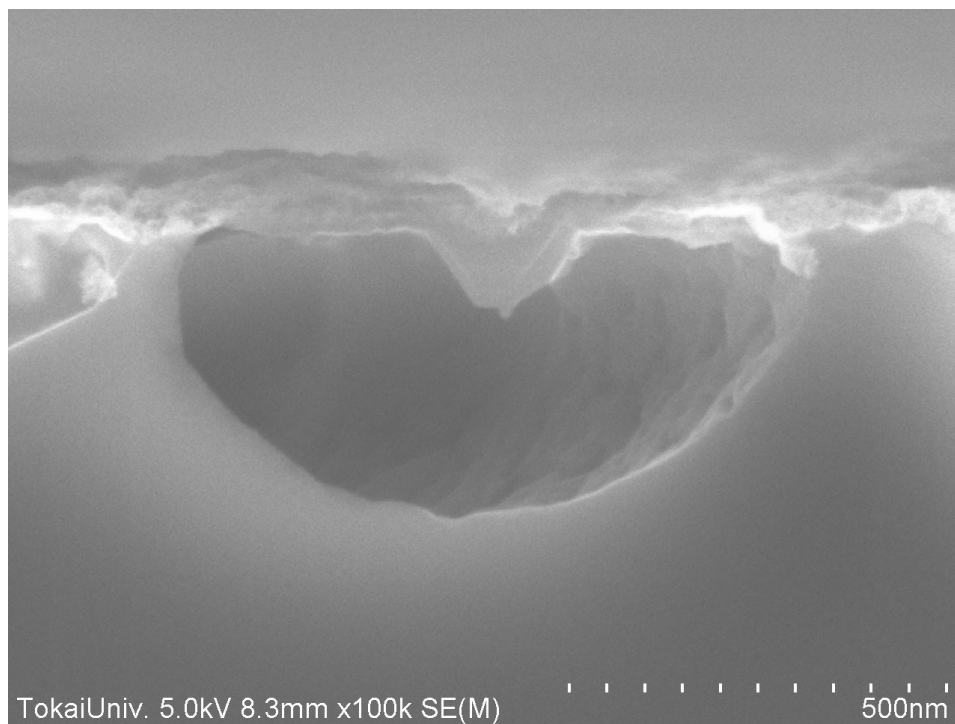


(ア) アセトン流量 0.4ccm

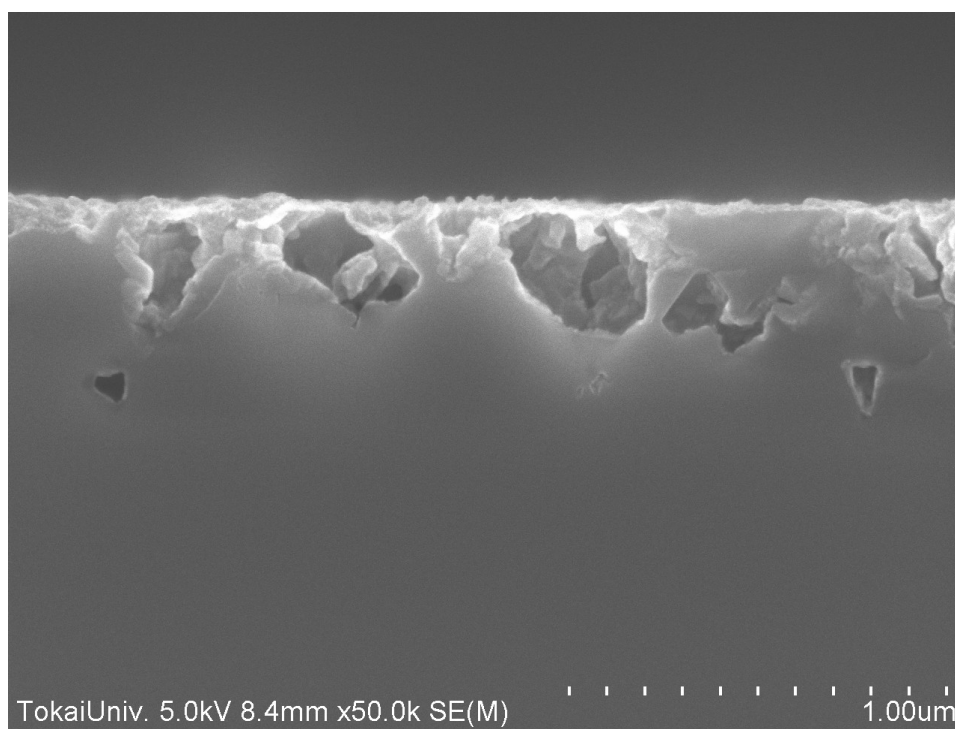


(イ) アセトン流量 0.6ccm

Fig. 3-4 反応時間 60min で炭化された Si の表面 SEM 像



(a) アセトン流量 0.4ccm



(b) アセトン流量 0.6ccm

Fig. 3-5 反応時間 60min で炭化された Si の断面 SEM 像

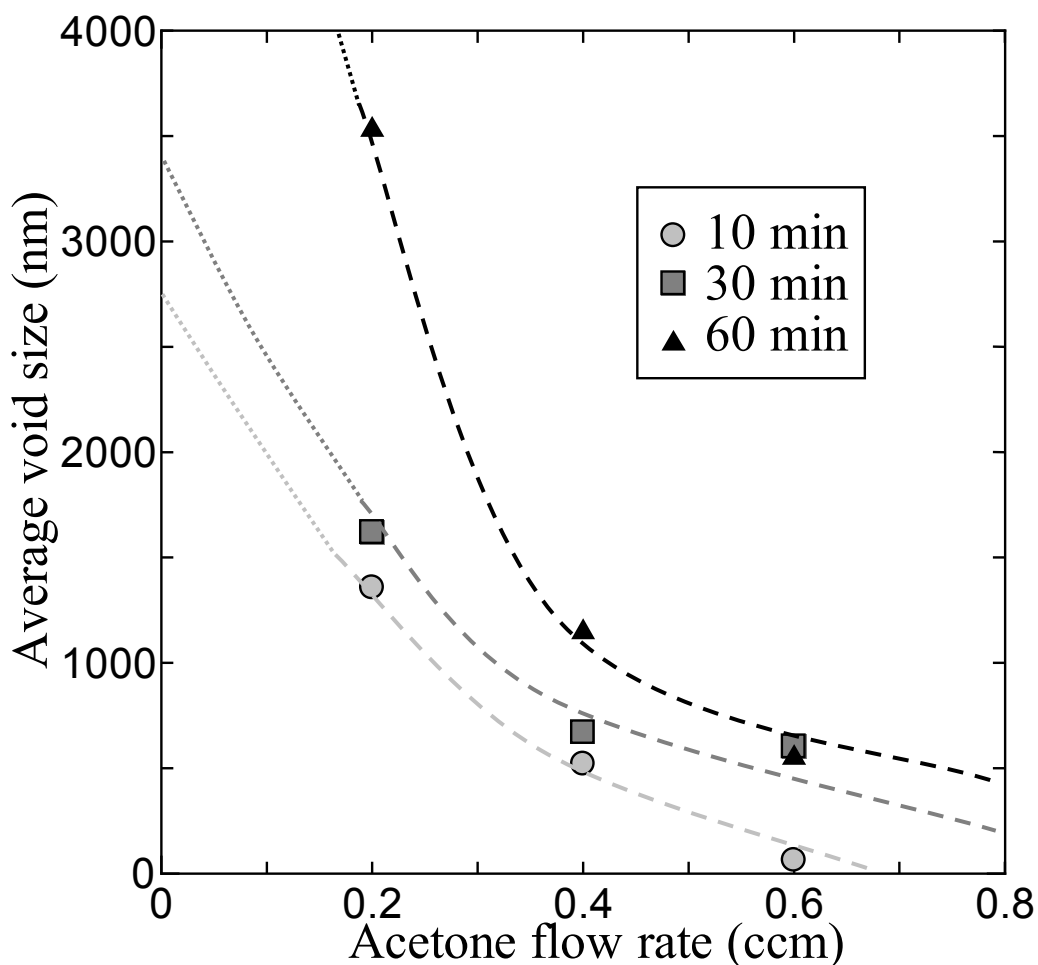


Fig. 3-6 アセトン流量と反応時間による void サイズの変化

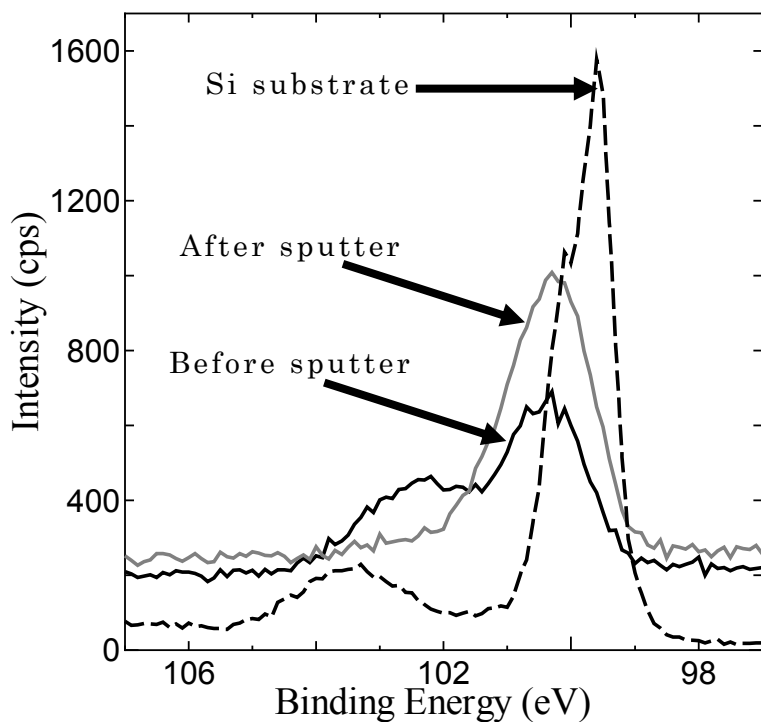
3-4 ESCA による化学結合状態の評価

前節での SEM による試料の観察により、表面を覆う薄膜およびその下に形成された void が確認された。しかし、SEM による観察では試料表面に SiC が存在するかは分からない。また、SEM に付随することの多いエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray spectrometer: EDX) では元素分析は可能であるが、化学結合状態の分析には不向きであり、炭素とシリコンの単体が混在しているか、SiC として存在しているのかは判別できない。さらに電子ビーム照射による特性 X 線の発生範囲は、SEM における二次電子の発生範囲よりも広く、空間分解能が低くなるため、狭い範囲や void 上面に存在する薄膜のような極めて薄い膜の分析には適していない。そこで、本研究において試料表面の化学結合状態の評価には深さ分解能の高い ESCA を用いた。これは 2 章においても説明したように ESCA において検出対象である試料表面から

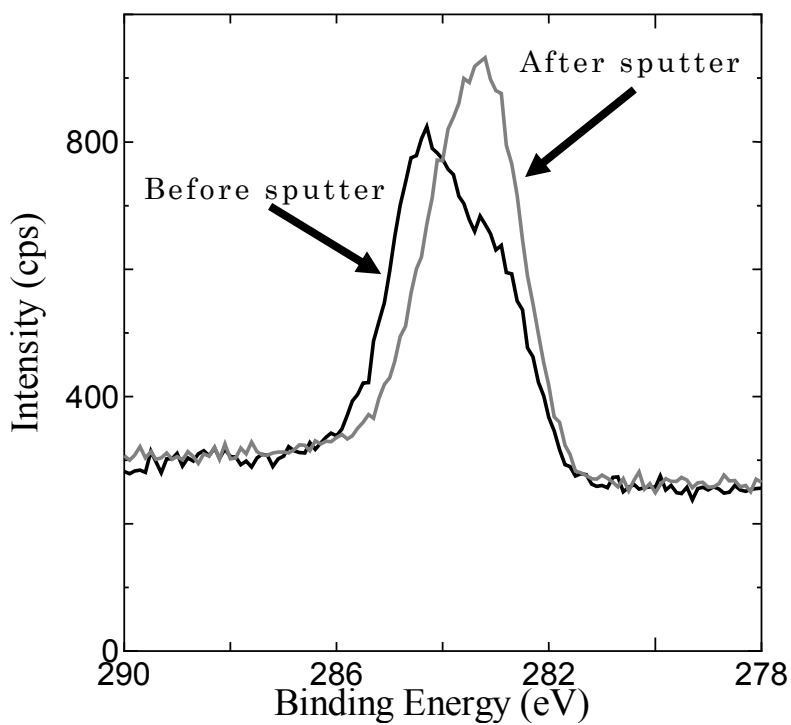
放出される光電子は、試料内での自由行程が短く、表面付近の情報のみを取り出せるためである。深さ方向における組成や、結合状態の変化についても、装置に付随する Ar イオンガンを用いた試料表面のスパッタと、光電子スペクトルの測定を繰り返すことで知ることができる。

ESCA による化学結合状態の分析においては、前章においても述べたケミカルシフトが重要な役割を果たす。つまり試料を構成している元素の光電子スペクトルにおけるシフト量を観察することで、その元素とそれに結合している元素の結合状態を推定できる。観察されたシフトがどのような結合に基づくものかを調べる上で、一般的な方法として既に報告されているシフト量を参考にしたり、組成の分かっている試料を同じ装置で測定する方法が挙げられる。そこで本研究においても、スパッタ法により Si 基板上に堆積された SiC 膜を標準試料として光電子スペクトルの測定を行った。Fig. 3-7 に測定された Si2p, および C1s 光電子スペクトルを示す。Si2p スペクトルを見ると、Si 単体である Si 基板から検出される Si-Si 結合にともなうのピーク(99.5, 100.1eV)に比べてやや高エネルギー側の 100.4eV 付近に強いピークが確認された。それよりも高エネルギー側では Si と酸素(O)の結合に起因すると思われるピークがみられたが、0.5kV, 2min の Ar スパッタを行うことでこのピークは消滅していたことから、これは表面の自然酸化によるものと考えられた。また、C1s スペクトルでは、スパッタ前において炭化水素などによるコンタミネーションの影響がみられるが、スパッタ後の波形からは 283.2eV 付近にピークが観察された。ESCA における SiC のピーク位置はいくつかの調査がされており、Si2p スペクトルにおいては 100.3~101.3eV, C1s スペクトルにおいては 282.7~286.1eV の間で報告がされている¹³⁻¹⁵⁾。これらの報告ごとにシフト量が異なるのは測定された試料の膜厚の違いや、測定時における帯電の影響、また、装置における特性の違いによる影響などが考えられるが、今回スパッタ膜において観察されたピークシフトはこれまで報告された範囲内にあった。そこで、HFCVD 装置を用いて炭化された試料における ESCA の分析では、これらの観測された値を後述する波形分離時に Si-C, および C-Si 結合によるシフトを決定する上で参考にした。さらに 2 章において紹介した HOPG やダイヤモンド薄膜の測定結果といくつかの報告¹⁶⁻¹⁸⁾を参考にして、C-C 結合においても sp² 結合と sp³ 結合を分離した。

作製された試料を ESCA で評価するにあたり、まずはサーベイスペクトルを測定することで、試料表面に含まれる元素を調べた。作製された試料表面のサーベイスペクトルの例を Fig. 3-8 に示す。このサーベイスペクトルより、基板を構成する Si 以外に C, 酸素(O)



(b) Si2p



(a) C1s

Fig. 3-7 スパッタにより堆積された SiC 膜の光電子スペクトル

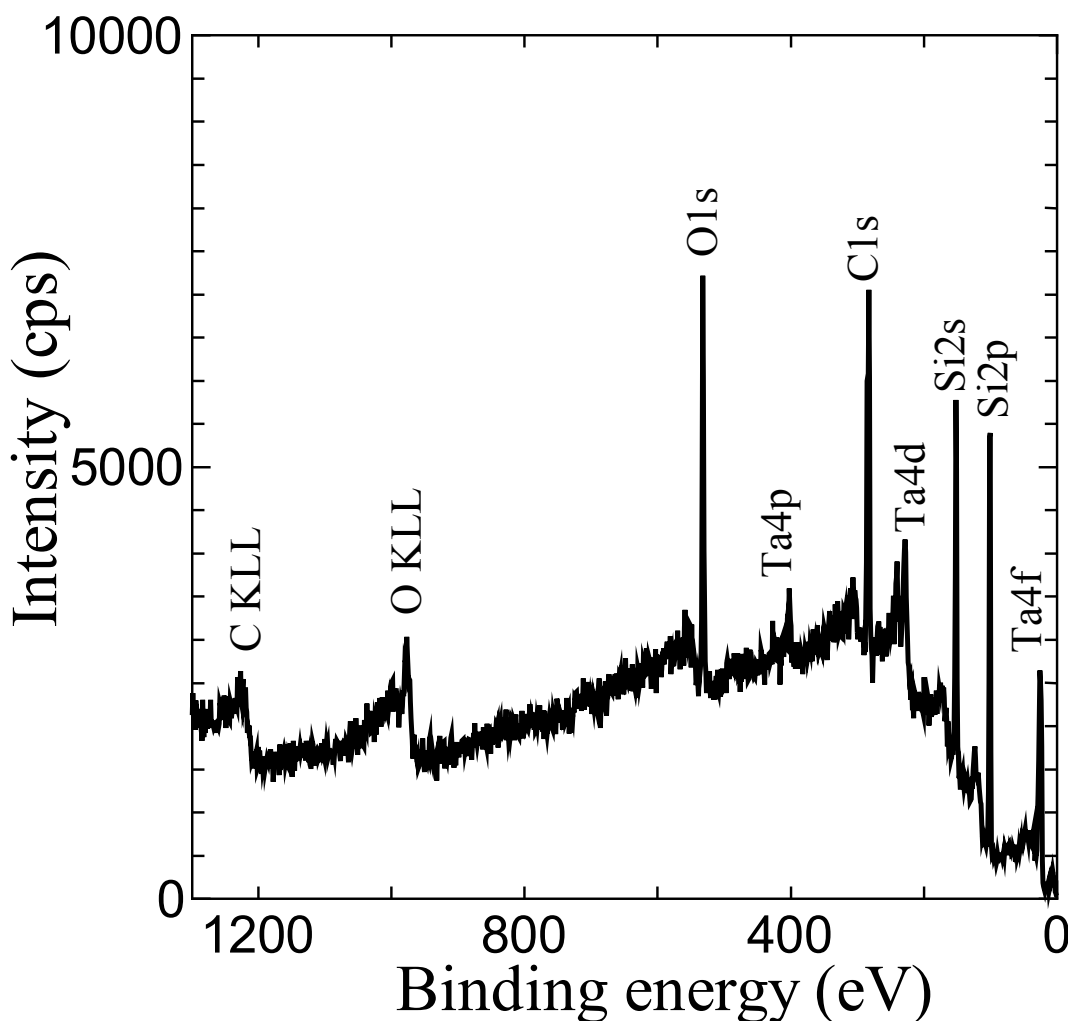


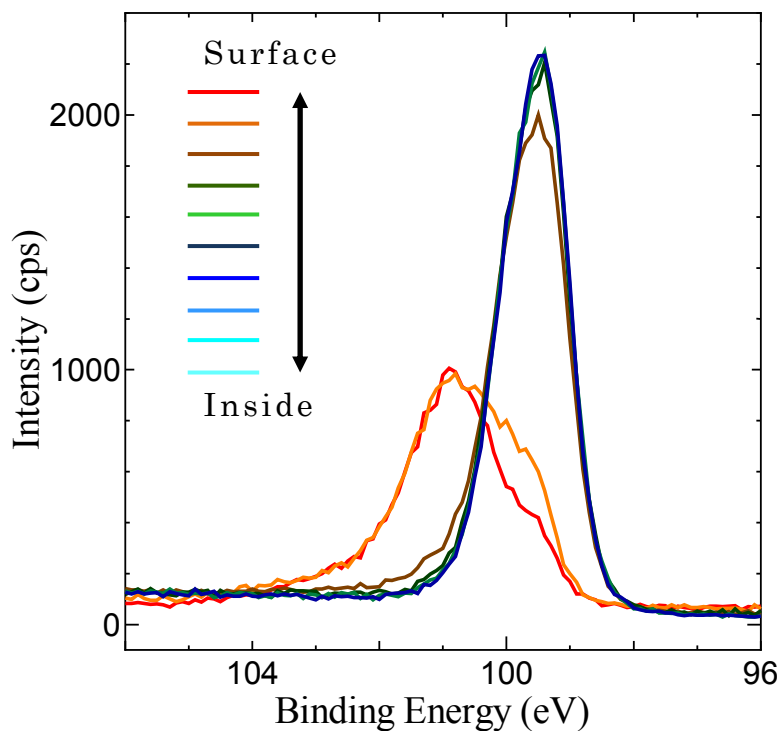
Fig. 3-8 作製された試料におけるサーベイスペクトルの例

またフィラメント材料である Ta が検出された。ESCA において Ta は、C や Si に比べて 10 倍前後の感度があるため、微量に含まれる場合においても比較的大きなピークとして観察されやすい。Fig. 3-8 に示されるスペクトルから概算された試料表面における Ta の含有率は約 3%と微量であった。

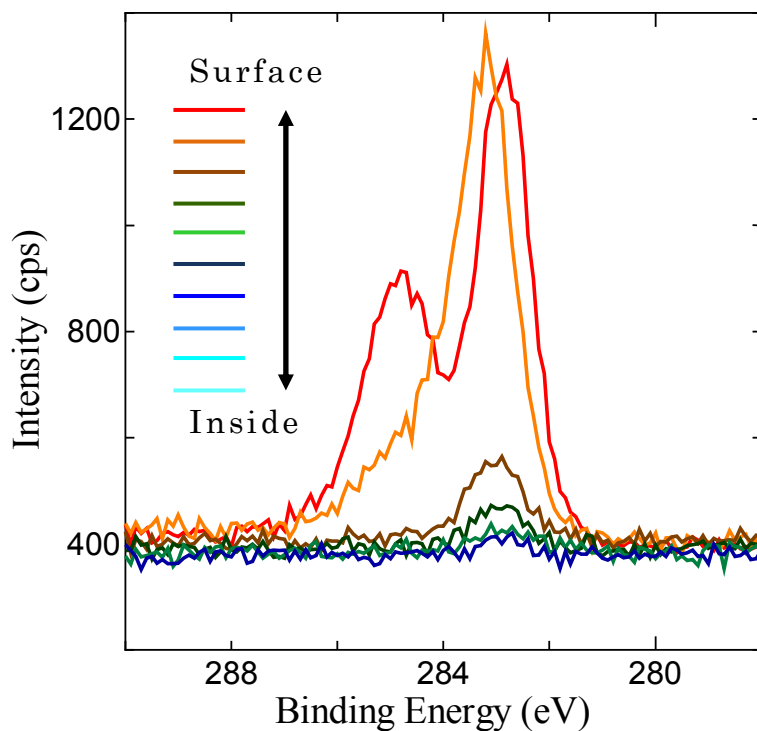
次に、特定の電子軌道からのスペクトル(ナローバンドスペクトル)を詳細に測定することでピーク位置のシフト量から化学結合状態の推定を行い、試料表面に置ける SiC の同定を試みた。本研究では Si2p と C1s スペクトルに対してナローバンドスペクトルの測定を行い、双方のスペクトルにおける SiC 形成にともなうケミカルシフトをしたピークから作製された試料での SiC の形成を確認した。また、Ar イオンスパッタを併用することにより深さ方向における結合状態の変化についても検討を行った。Ar スパッタは最表面を分析した後、

まず加速電圧 0.5kV, 照射時間 0.5min で 1 回行った。これは試料作成に使用したチャンバから ESCA 装置に試料を導入されるまでに大気暴露されることによる、コンタミネーションの影響を避けるためである。次に加速電圧 2.0kV, 照射時間 1min の条件でのスパッタと, Si2p, および C1s ナローバンドスペクトルの測定を交互に数回行った。Fig. 3-9,10 にアセトン流量 0.2ccm, Fig. 3-11,12 に 0.4ccm, Fig. 3-13,14 に 0.6ccm の条件で作製された試料における Ar スパッタを併用した ESCA による観測結果を示す。アセトン流量 0.2ccm で作製された試料においては, Si2p と C1s スペクトルから 1 回目のスパッタ後まで SiC の形成を示すピークがみられ, 試料表面には SiC 層が形成されていることが確認できた。さらにスパッタを重ねることでそのピークは速やかに消滅していく様子が観察されたことから SiC 層は薄く平坦に存在していたと考えられる。この傾向については, 反応時間 30min で作製された試料の方が SiC によるピークが完全に消えるまでのスパッタ回数がやや多く, SiC 層の膜厚が厚かったと考えられる。また, C1s スペクトルにおいて最表面にみられる C-Si 結合よりもエネルギーの低い位置にあるピークは, サーベイスペクトルにおいても Ta が検出されていることから, フィラメントの TaC によるものと考えられる。一方, スパッタを行った試料のサーベイスペクトルにおいて Ta は, 微量もしくは検出されないため, Si 基板内部への拡散などは無いものといえる。

アセトン流量 0.4ccm で作製された試料の光電子スペクトルにおいては, 反応時間で深さ方向における結合状態の変化が大きく異なることが認められた。反応時間 10min で作製された試料では, アセトン流量 0.2ccm で作製された試料のように, 少ないスパッタ回数で SiC 形成にともなうピークの減少が確認できた。しかし, 反応時間 30min で作製された試料では, スパッタを重ねることで Si2p スペクトルにおいては徐々にピーク位置が Si-Si を示す位置に移動し, 細くなっていき, C1s スペクトルにおいては C-Si を示すシフトしたピークが少しずつ小さくなる様子が観察された。このことから, 反応時間 10min に比べ 30min においては SiC 層が厚くなっていることが分かったが, 波形の変化が緩やかであることから SiC 層は面内方向において均一に存在していなかったと考えられる。また, C1s スペクトルにおいて, 1 回目のスパッタ後においても 285eV 付近にブロードなピークが存在し, 最表面にコンタミネーション以外の炭素膜が存在していることが示唆された。

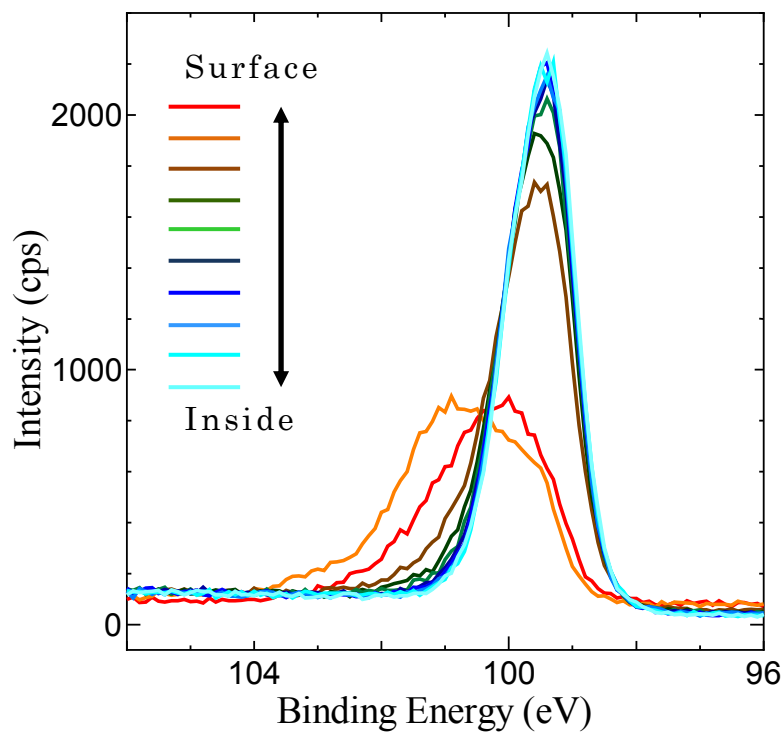


(a) Si2p

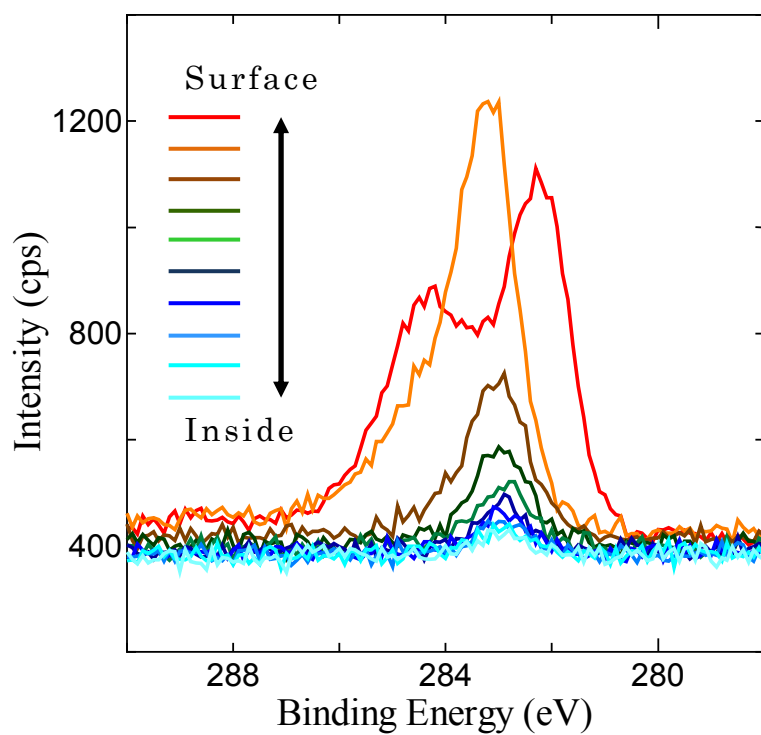


(b) C1s

Fig. 3-9 アセトン流量 0.2ccm 反応時間 10min の条件で作製された試料の光電子スペクトル

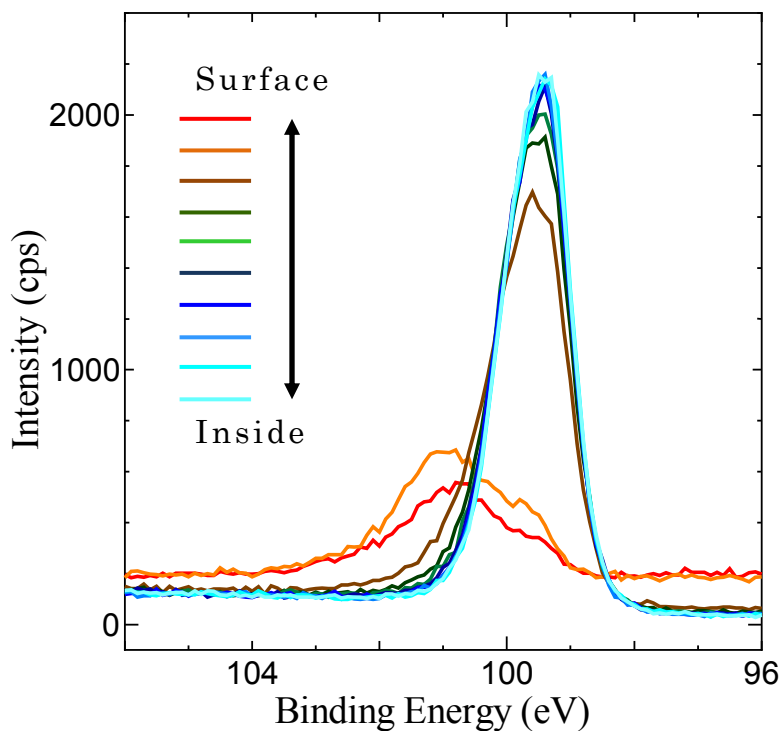


(a) Si2p

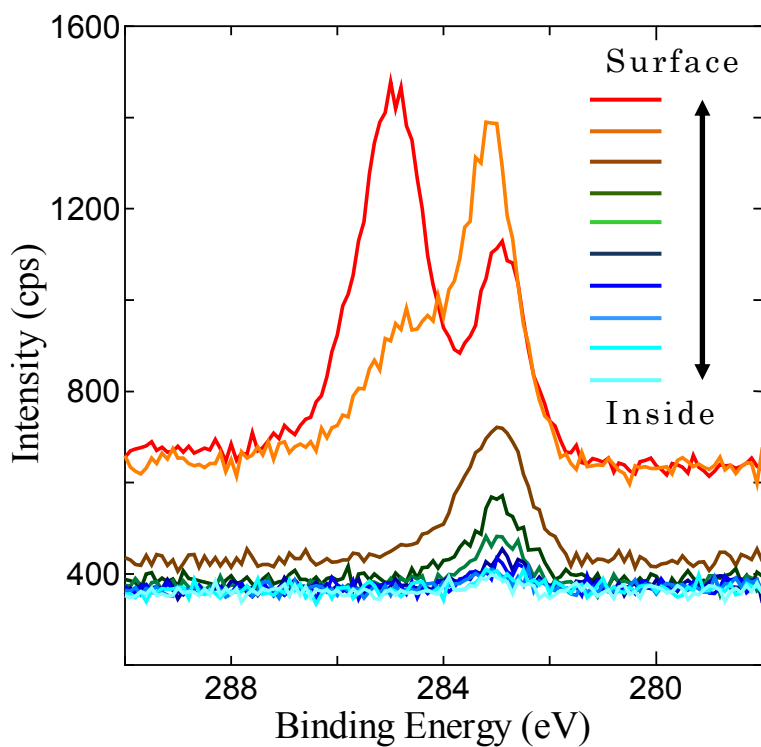


(b) C1s

Fig. 3-10 アセトン流量 0.2ccm 反応時間 30min の条件で作製された試料の光電子スペクトル

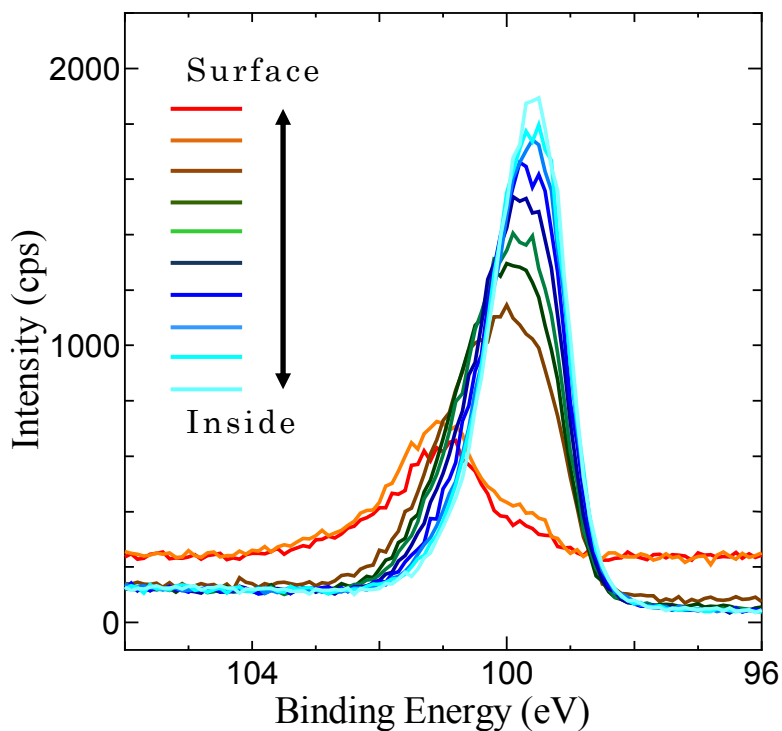


(a) Si2p

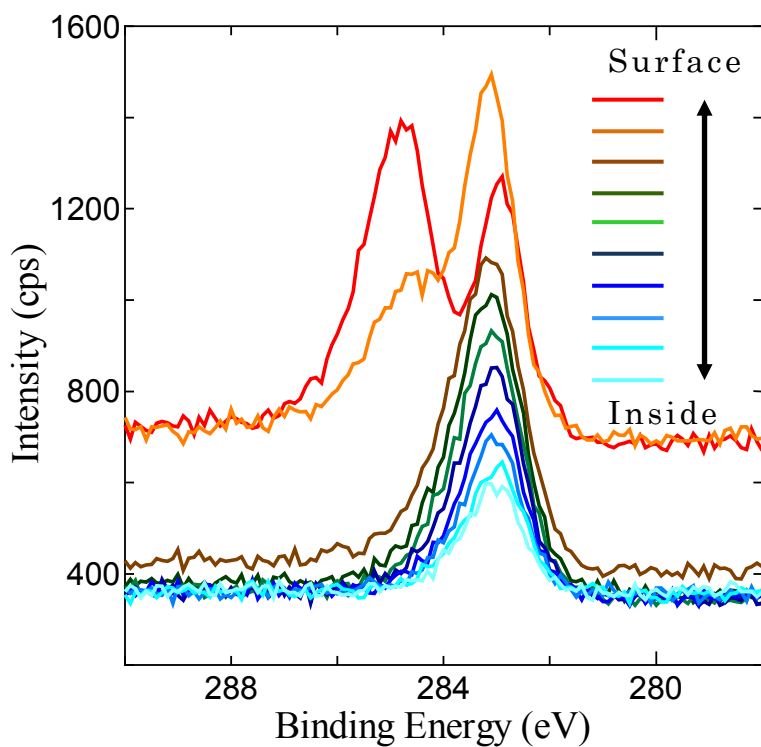


(b) C1s

Fig. 3-11 アセトン流量 0.4ccm 反応時間 10min の条件で作製された試料の光電子スペクトル

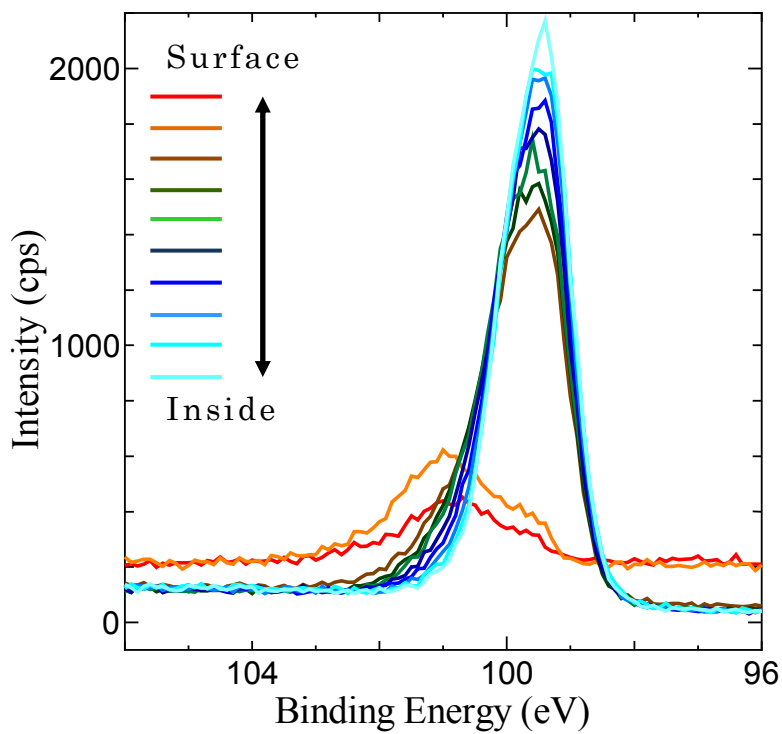


(a) Si2p

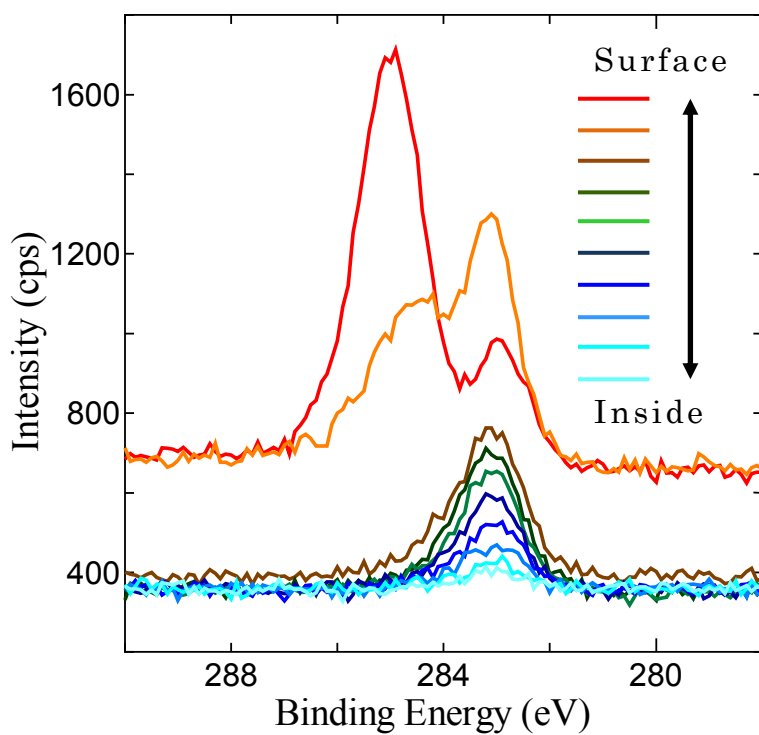


(b) C1s

Fig. 3-12 アセトン流量 0.4ccm 反応時間 30min の条件で作製された試料の光電子スペクトル



(a) Si2p



(b) C1s

Fig. 3-13 アセトン流量 0.6ccm 反応時間 10min の条件で作製された試料の光電子スペクトル

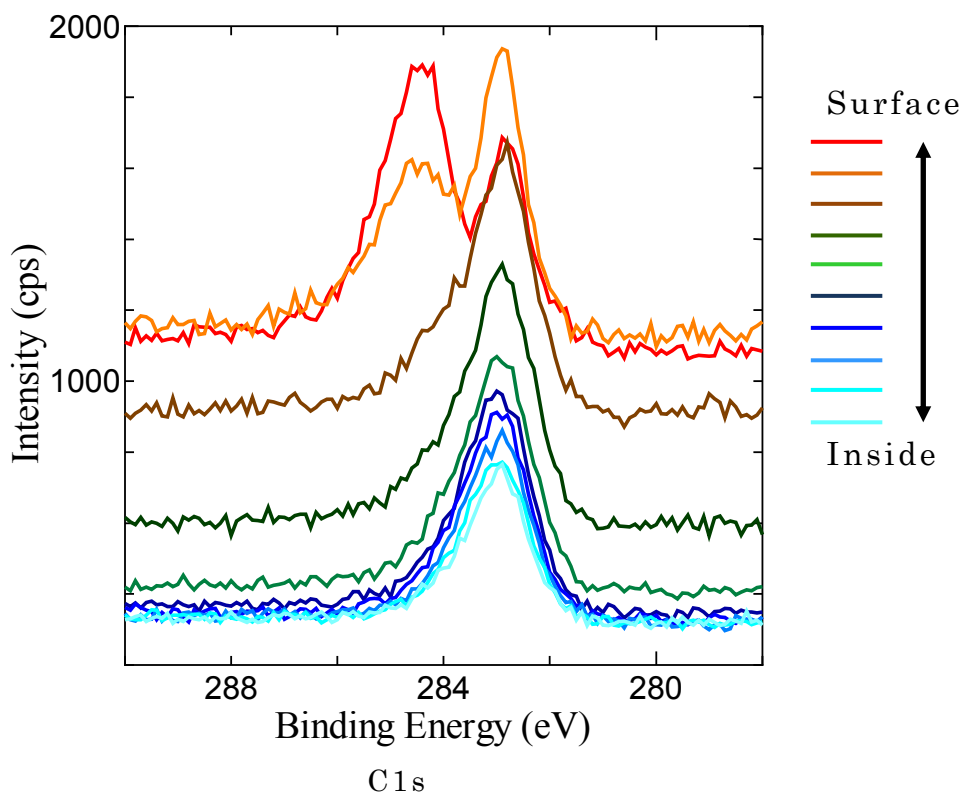
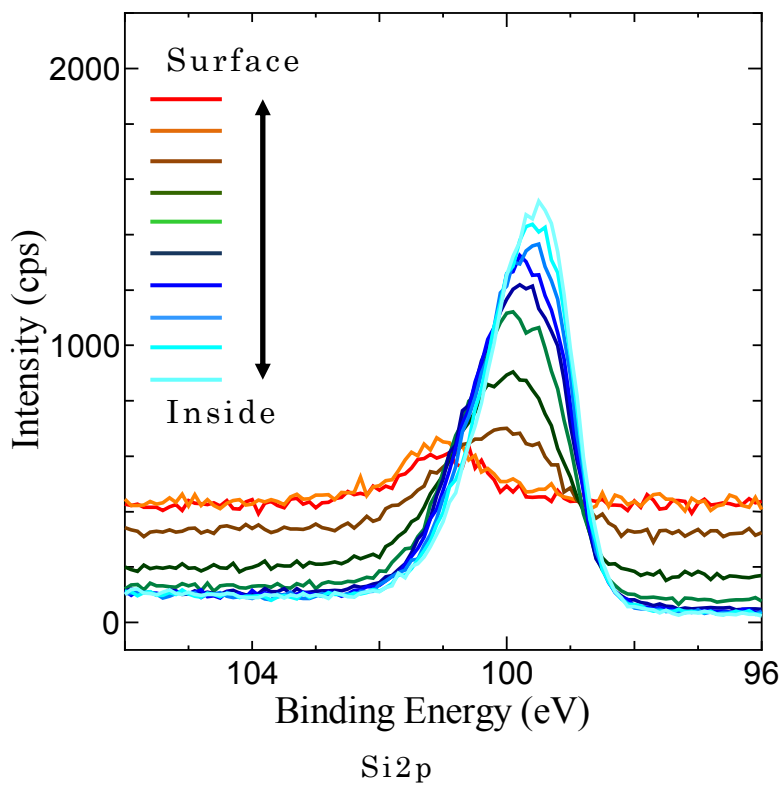


Fig. 3-14 アセトン流量 0.6ccm 反応時間 30min の条件で作製された試料の光電子スペクトル

アセトン流量 0.6ccm で作製された試料から得られたスペクトルは、反応時間 10min および 30min とともに 0.4ccm のものと似た形となった。しかし、この条件で作製された試料の Si2p スペクトルは、スパッタを繰り返しても Si-Si 結合を示すピークより高エネルギー側にややふくらみを持っており、試料内部においてもわずかに SiC が存在していることを示していた。特に反応時間 30min で作製された試料においては Si2p スペクトルのピークがブロードとなってこの傾向が現れていた。また、アセトン流量 0.4ccm の試料においても確認された表面における炭素膜の堆積は、より明確に観察された。

これら光電子スペクトルの観察から、試料表面付近に SiC 層が存在していることが確認された。また、炭化条件によって、最表面に炭素膜の堆積が認められたり、スパッタにより SiC の形成にともなうピークの消滅する様子が異なったりするなど、試料構造が異なることが示唆された。そこで最表面、および各スパッタ後に測定され得られた各軌道の光電子スペクトルを波形分離し、その変化を観察することにより深さ方向における試料を構成する組成の変化を評価した。作成された試料より得られた Si2p, および C1s 光電子スペクトルを波形分離した例を Fig. 3-15 示す。源波形である光電子スペクトルはアセトン流量 0.2ccm, 反応時間 30min で作成された試料に対し最初のスパッタを行った後に得られたものである。一つのピークはガウス分布に従うものと仮定し、バックグラウンドの決定には Shirley 法を使用した。ガウス分布は一般的に以下のように記述される。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-1)$$

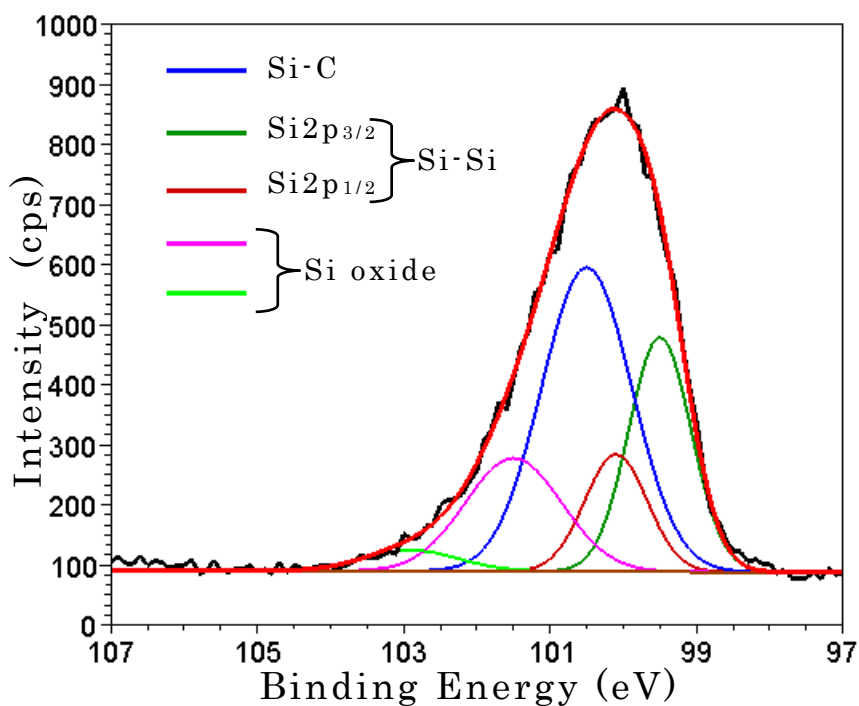
このとき μ は平均, σ^2 は分散を示す。この式においてピークは $x=\mu$ のときにあり、その時最大ピーク高 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$ となる。これをピークの頂点における高さ y_0 と置けば(3-1)式は

$$f(x) = y_0 \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-2)$$

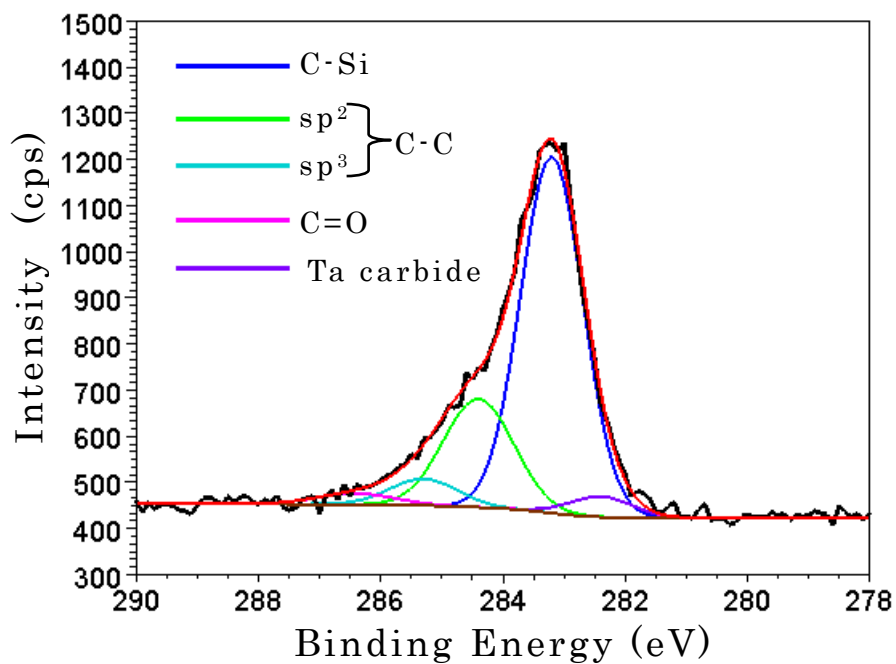
となる。また、分散はピークを中心から波形の広がりを示す指標なるが、波形分離時にはグラフ形状からより理解しやすい半値幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) が用いられることが一般的である。ガウス分布における FWHM は

$$w_1 = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma \quad (3-3)$$

で示され、式(3-2)と(3-3)よりガウス分布は



(a) Si2p



(b) C1s

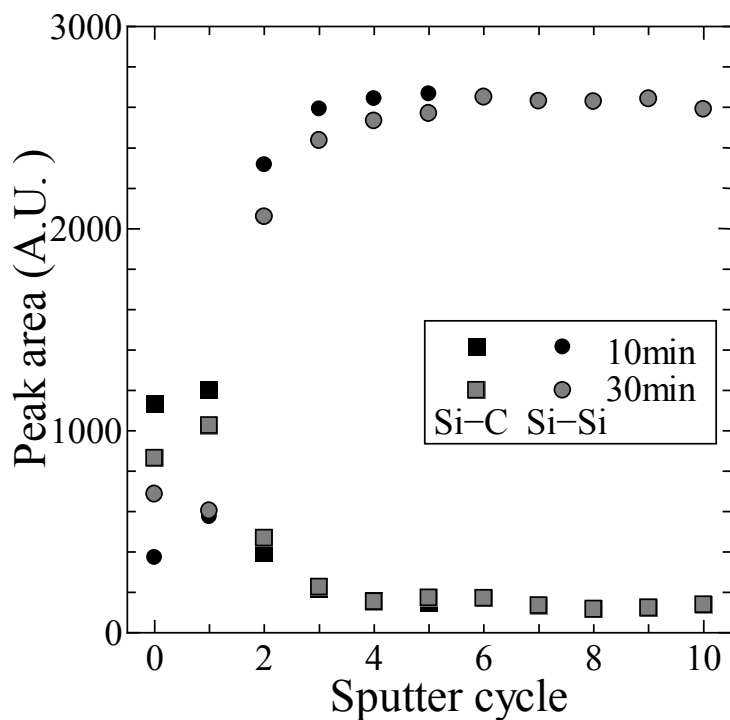
Fig. 3-15 光電子スペクトルにおける波形分離の例

$$f(x) = y_0 \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (x - \mu)^2}{w_1^2}\right) \quad (3-4)$$

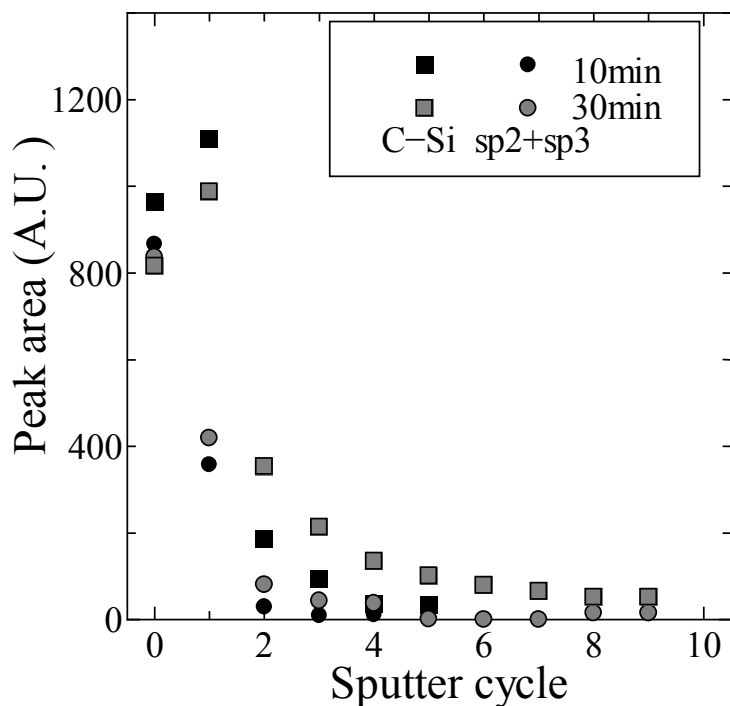
と変形される。波形分離時にはこちらの式を用い、源波形と標準試料のデータ、および既に報告されているシフト量からピーク位置と半値幅の決定を行った。また、ピークの高さは数値解析ソフトウェアである Scilab による最小二乗法でいくつかのピークを合わせた合成波形において、源波形をよく再現できるよう最適値を求めた。さらにこの結果から得られるそれぞれのピーク面積を求めて、組成の変化を観察することとした。

Si2p スペクトルからは 100.5eV 付近に、C1s スペクトルからは 283.1eV 付近に大きなピークが確認され、これらは上述された SiC 形成にともなうピーク(Si-C および C-Si)とほぼ一致した。Si2p スペクトルにおいて、スパッタを重ねることにより表面に Si が露出し、Si 単体を示す Si-Si ピークが大きく現れた。試料内部で観察される Si-Si ピークを基とした Si-C と思われるピークのシフト量は、前述した報告の範囲内であった。また、102eV および 103eV 付近は Si 酸化物によるピークである。C1s スペクトルにおける 234eV および 235eV 付近のピークはともに C-C 結合によるものであるが、それぞれ sp² 結と sp³ 結に対応していると報告されており¹⁶⁻¹⁸⁾、またこのピーク位置は 2 章で行った HOPG やダイヤモンド薄膜における測定結果と比較しても矛盾が無い。

波形分離したスペクトルのうち Si2p スペクトルにおいては Si-C と Si-Si 結合によるピークに注目した。また、C1s スペクトルでは C-Si と sp² および sp³ 結合した炭素によるピークに着目した。Si2p および C1s スペクトルにおけるこれらのピーク面積が深さ方向において変化する様子をまとめ、炭化条件の違いによる試料構造の違いについて検討する。Fig. 3-16 は、アセトン流量 0.2ccm で作製された試料における組成変化である。この条件においてはスパッタ回数が 1 回の時点で Si-C ピークが最大となっていることが確認できた。またその直後に Si-Si ピークが立ち上がり、そして飽和していることから、スパッタにより試料表面に基板が露出したことが分かる。基板が露出するまでに必要なスパッタは、反応時間 10min と 30min ではほとんど変わらず、形成された SiC の厚さに違いは無かったといえる。また、どちらも少ないスパッタ回数でほぼ Si 単体のみの検出となっていることから、SiC 層は薄く、一様に分布していたものと考えられる。一方、Fig. 3-17 に示されるアセトン流量 0.4ccm で作成された試料では、反応時間 30min で作成された試料の方が SiC にともなうピークが消失するまでのスパッタ回数が多く、炭化により形成された SiC 層が厚いことが確認できた。また、Si-C ピークが最大となる位置も、30min で作成された方

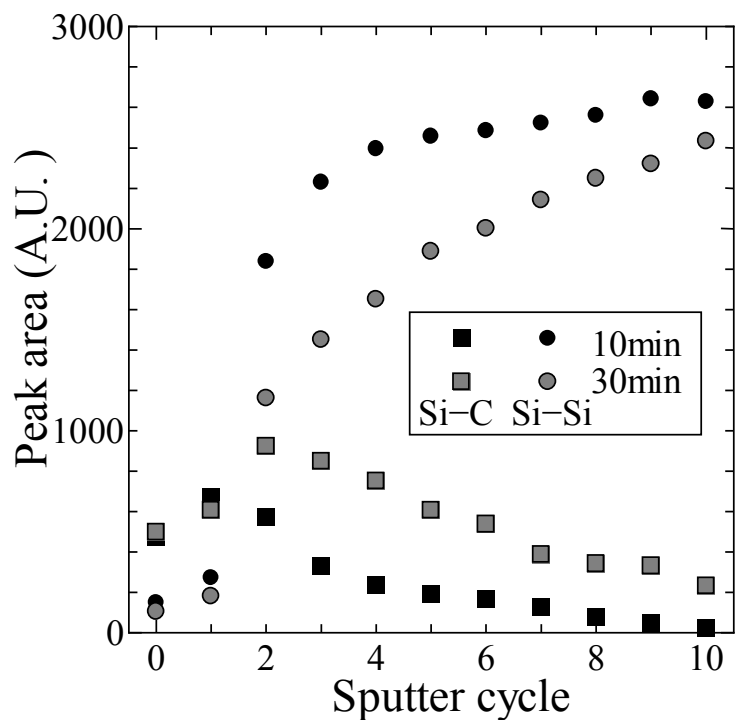


(a) Si_{2p}

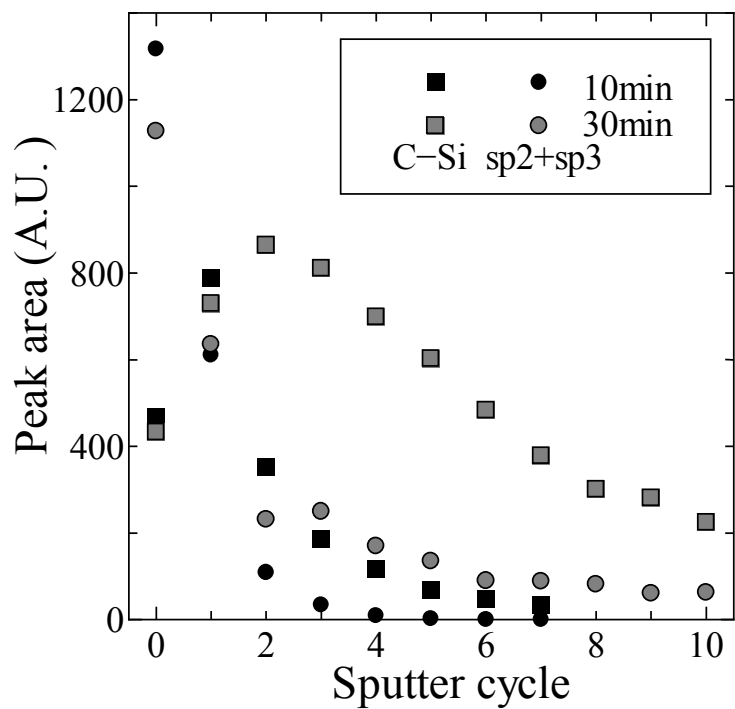


(b) C_{1s}

Fig. 3-16 アセトン流量 0.2ccm の条件で作製された試料における組成の深さ方向変化



(a) Si_{2p}



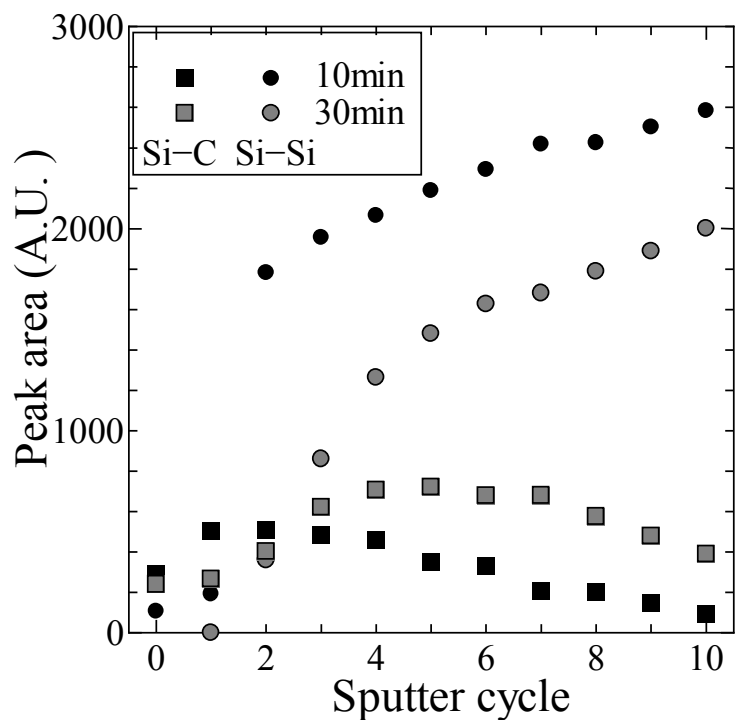
(b) C_{1s}

Fig. 3-17 アセトン流量 0.4ccm の条件で作製された試料における組成の深さ方向変化

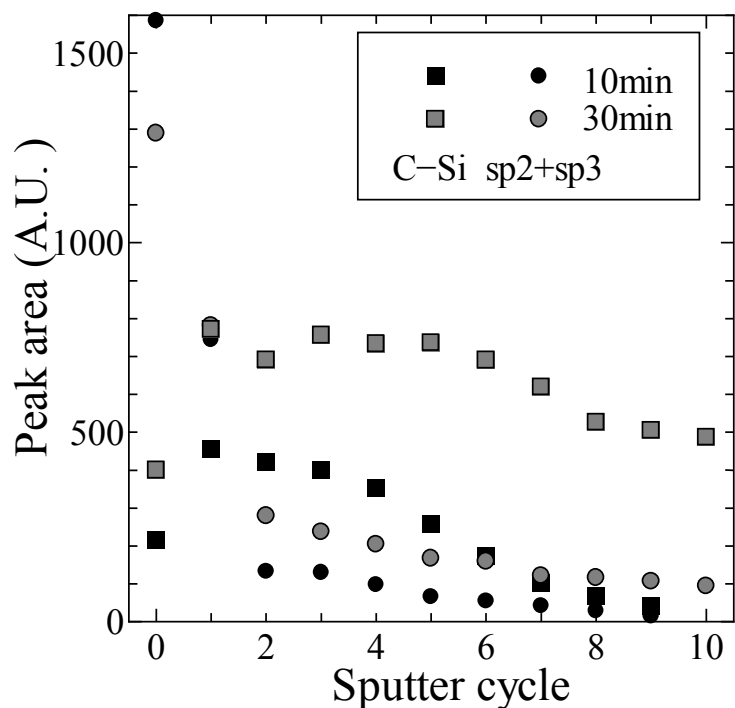
が深くにあり、このことから試料表面に SiC 以外の堆積が存在していると考えられた。試料表面においては C-C 結合に起因するピークが、 sp^2 結合と sp^3 結合が混合した状態で強く検出されたことから、無定形炭素が堆積していたとみられる。最後にアセトン流量 0.6ccm で作製された試料の変化を Fig. 3-18 に示す。この条件においても、試料表面において無定形炭素とみられる炭素膜の堆積が認められ、それを示すピーク面積はアセトン流量 0.4ccm で作製された試料に比べやや大きかった。この下には SiC 層の形成が確認できるが、ピーク面積の最大はアセトン流量 0.4ccm で作製された試料に比べてやや小さかった。また、スパッタを重ねていくと Si 基板に由来する Si-Si 結合を示すピークが Si2p スペクトルにおいて認められるようになるが、このとき試料内部においても Si-C 結合を示すピークが混在して観察された。何故このようなピークが検出されたかについては、次に行う TEM 観察とその結果において検討を行う。また、これまで示してきた波形分離の結果において、C1s スペクトルにおける C-Si ピークと Si2p スペクトルにおける Si-C ピークの変化傾向はほぼ一致しており、これらの間に矛盾は無いものと考えられた。

3-5 FE-TEM による結晶学的評価

作製された試料に対する前節での ESCA による化学結合状態の評価から、試料の表面近傍において SiC 層の形成が確認された。一方で、ESCA による評価ではその結晶状態を知ることはできない。そこで本研究では、作製した試料上に形成された SiC の結晶状態を評価するために TEM を用いて断面観察を行った。TEM で用いる電子線の加速電圧は非常に高く、波長が極めて短いため高い解像度で試料を観察することが可能である。本研究で用いた FE-TEM における加速電圧は 200kV で、波長にすると 0.00251nm である。薄膜の結晶性の評価には X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) もよく用いられる手法であるが、TEM はその高い分解能から、結晶中の欠陥を直接観察し、欠陥の位置や種類を識別することも可能である。TEM は上述されたような波長の極めて短い電子線を試料に照射し透過、もしくは回折した電子線を結像し格子像や回折像を得る。そのため試料は十分に薄くないと電子線が透過せず、観察はできない。本研究では作製された試料から表面部分の断片を採取し、その断片の一部を収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) 装置によりさらに薄くし、観察部を 100nm 前後とした。FIB 加工では加速されたガリウム (Ga) イオンを試料表面に照射し、観察部周辺を削ることで薄片化するが、Ga イオンが試料中に埋め込まれることがある。



(a) Si2p



(b) C1s

Fig. 3-18 アセトン流量 0.6ccm の条件で作製された試料における組成の深さ方向変化

そこで、FIB加工の前処理として保護層として試料表面に金(Au)を蒸着した。観察方向は、Si基板の部分における回折像を観察しながら電子線の入射方向が基板に対して $\langle 110 \rangle$ となるように試料の向きを調整した。

Fig. 3-19 にアセトン流量 0.4ccm, 反応時間 60min で作製された試料の断面TEM像を示す。中央から左側に存在するグレーの部分はSi基板であり、ここからはSi単結晶の明瞭な格子縞が確認された。また、右下部分の空間は、断面SEM観察においても観察されたvoidの部分であり、その上面を覆う薄膜も観察された。Fig. 3-19はvoidの縁に相当するが、その上部を覆う膜はTEM像において暗い部分とやや明るい部分に示されるように2層に分かれていた。明るい部分はvoid上面から、Si基板表面までを覆っており、どちらの領域においても結晶であることを示す格子縞が認められた。void上部にある薄膜のうちこの界面付近を拡大したものをFig. 3-20に示す。前述した上側と下側の双方に格子縞がみられるが、縞の間隔がやや異なる。より詳細に観察して結晶構造など推定することも可能ではあるが、一般的には、電子線回折像から得られる回折パターンから結晶構造と、面間隔や格子定数を決定することが多い。また、微小領域の回折像を得るためには、視野制限回折(Selected Area Diffraction: SAD)法が用いられる。SAD法では、透過像を見ながら結像系に視野制限絞りを挿入し、観察に用いる視野を制限しながら回折像を得る方法である。この方法においては、目的とする部分のみの回折像を観察できるが、その制限領域は絞りのサイズに依存する。本研究で用いたTEMでは、薄膜の一部のみを選択できるほど極小の絞りが使用できなかったためこの方法では薄膜の全体、さらに基板の一部を含めた回折像となったことから部分的な構造を知ることはできなかった。そこで、透過像の一部を高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform: FFT)を施し、これにより微量領域における回折像を得ることとした。FFTを用いて回折像を求めるためには、透過像において十分な解像度が必要である。本実験の透過像からは明瞭な格子縞が確認でき周期性があるので回折像を得ることが可能である。透過像のFFTには、画像解析用ソフトウェアであるImage Jを使用した。Fig. 3-20(a)における2つの破線で囲まれた領域のFFT像をそれぞれ(b), (c)に示す。このうち(b)は薄膜の上側であるが、この領域に対してFFTを行った結果、いくつかのスポットを得ることができた。そのうち最も明瞭であったスポットは面間隔0.25nmのものであり、これはSiC {111}に相当する。このスポットにおいては{111}の一つを双晶面とした双晶が確認できる。また、同じ面間隔に相当する別の位置にもスポットが

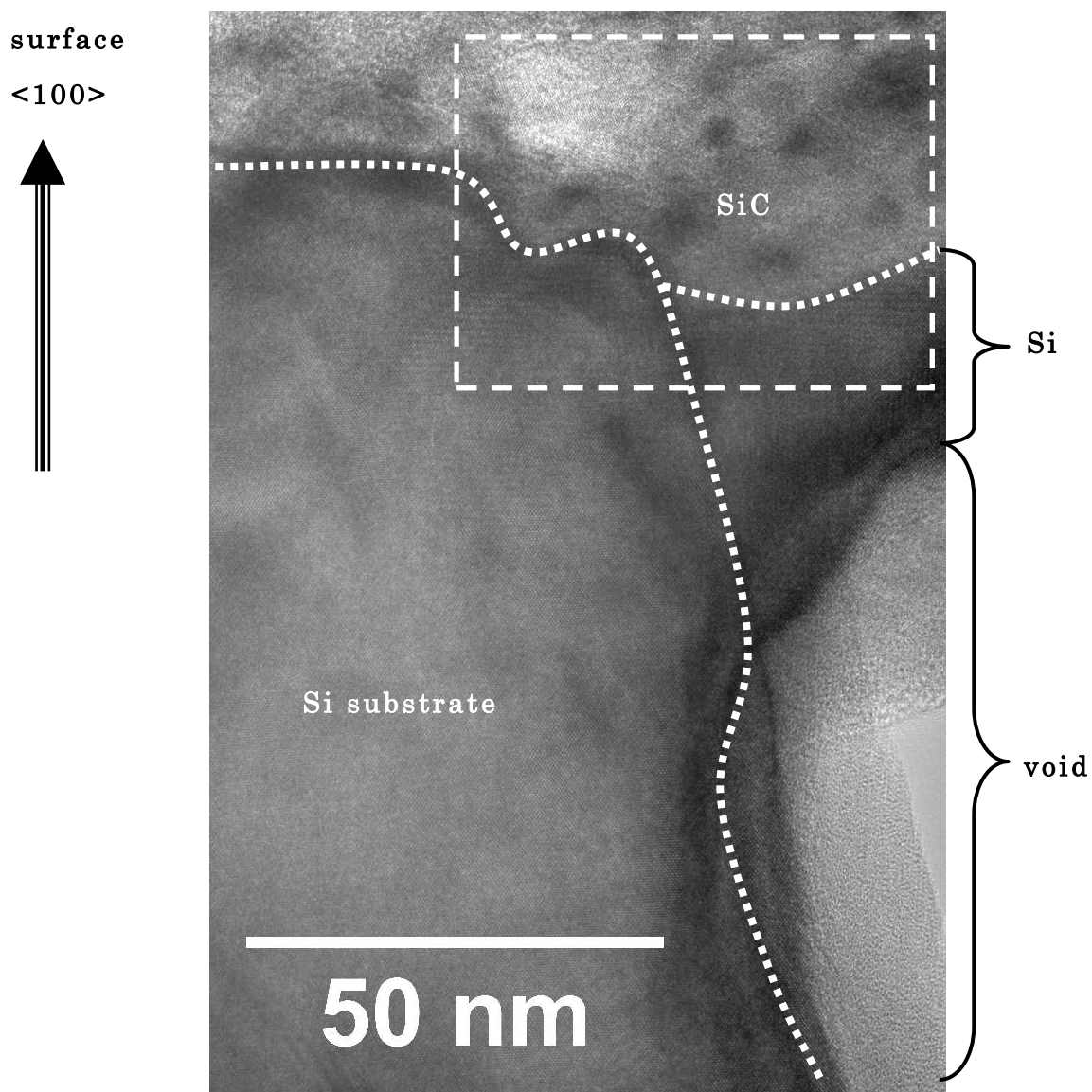
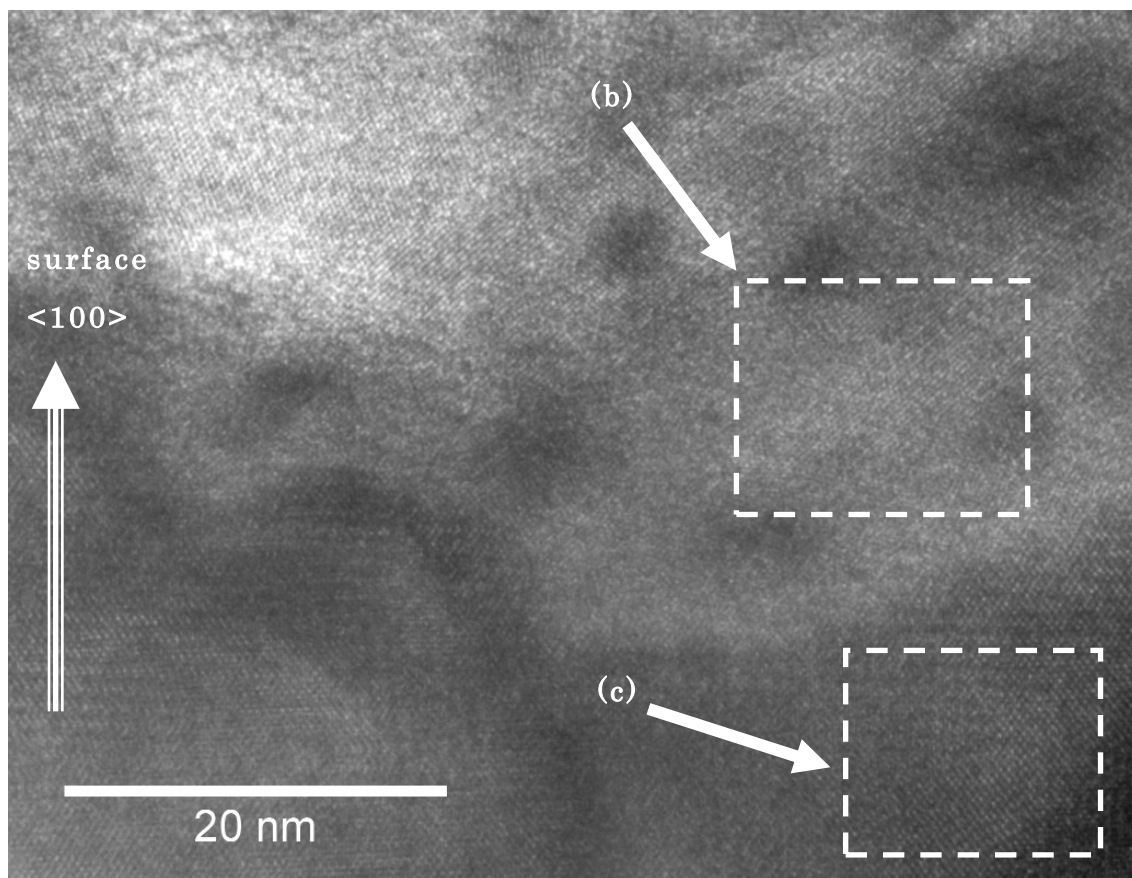


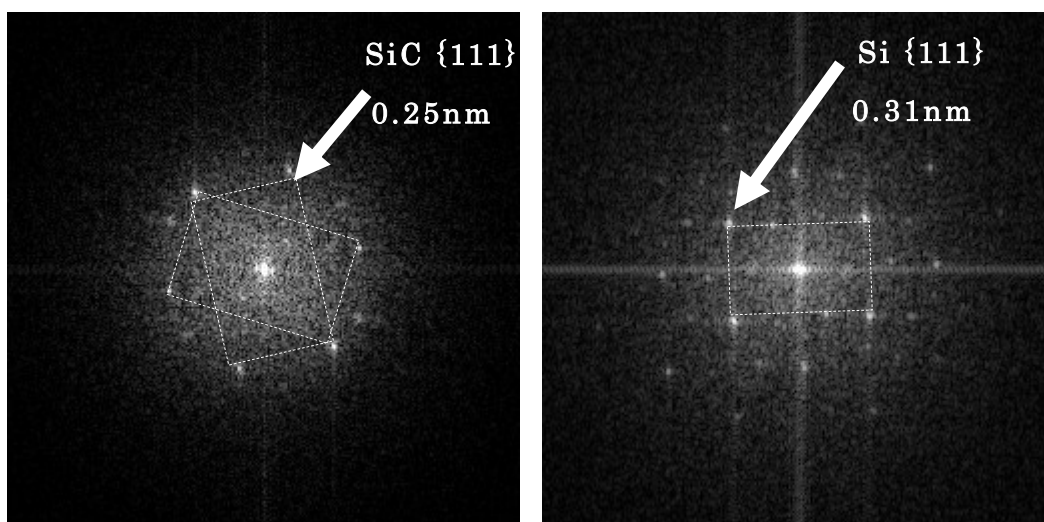
Fig. 3-19 アセトン流量 0.4ccm, 反応時間 60min の条件で作製された試料の void 付近における断面 TEM 像

みられることから積層欠陥の存在も考えられる。このようなパターンは(a)における明るい部分の各所から得られ、結晶化した SiC の形成と、高密度の結晶欠陥の存在が認められた。(c)は(b)の下側に位置する部分であるが、(b)の時と同様の解析の結果、ここからは Si 結晶に由来するパターンが観察され、基板内部における結晶の向きと一致していた。また、この FFT 像においても SiC の形成にともなうスポットがわずかに観察されているが、Si のスポットに対して傾斜しており、これは(b)で観察されたスポットも同じである。

Fig. 3-21(a)は同じ試料の void が無い部分における表面付近の断面 TEM 像で



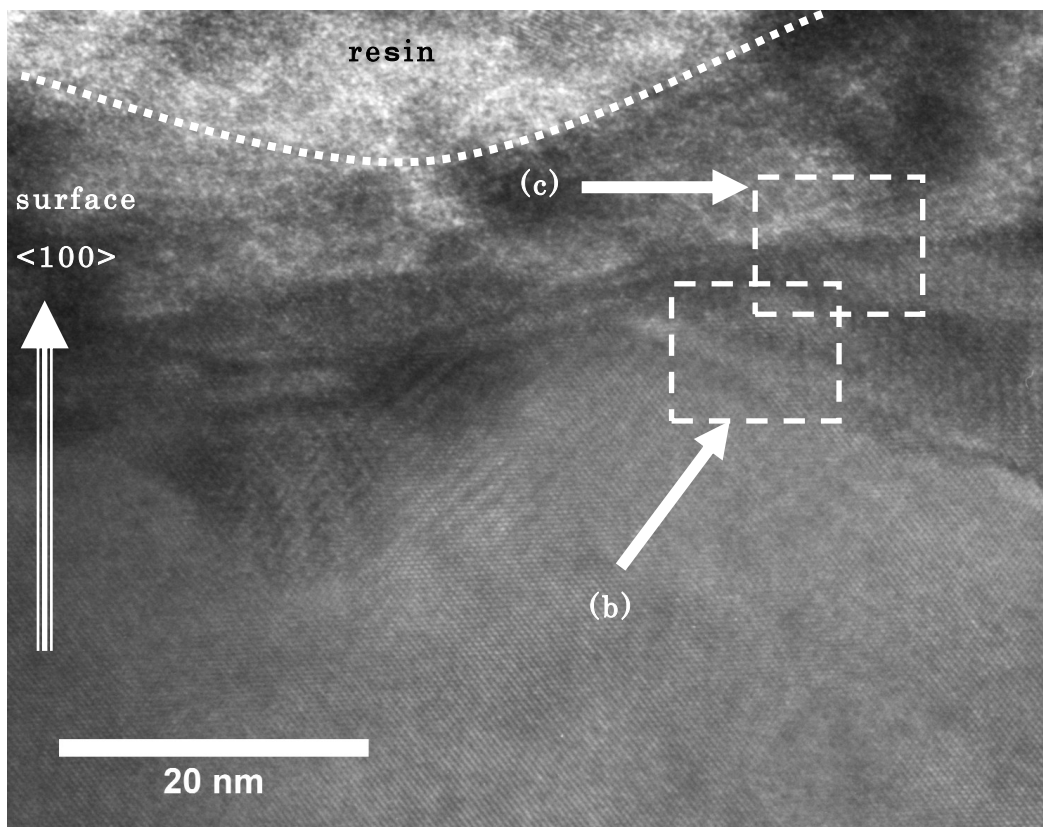
(a) void 上部の拡大像



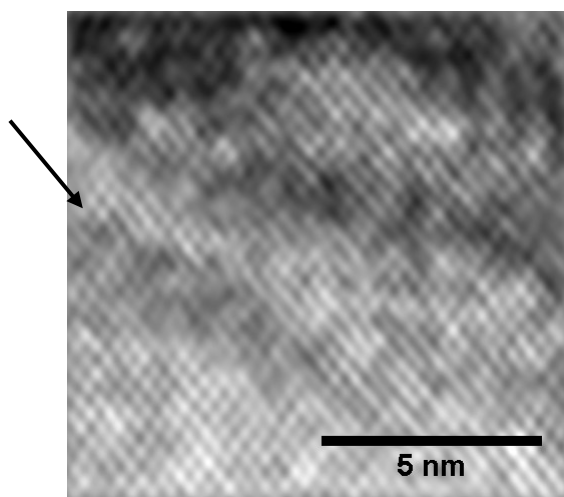
(b) SiC 層

(c) Si 混在層

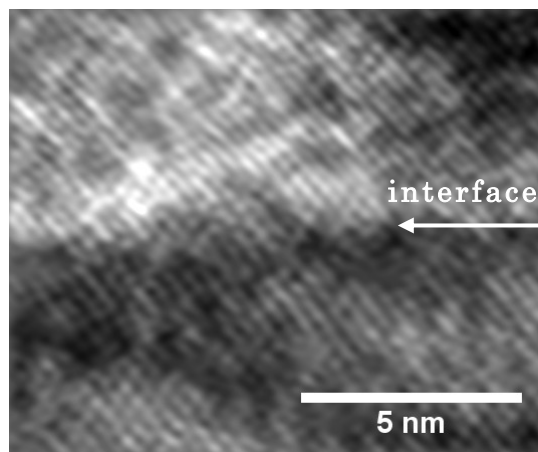
Fig. 3-20 アセトン流量 0.4ccm, 反応時間 60min の条件で作製された試料の void 上部付近における断面 TEM 像と FFT 像



(a) 断面 TEM 像



(b) 表面近傍の Si 基板

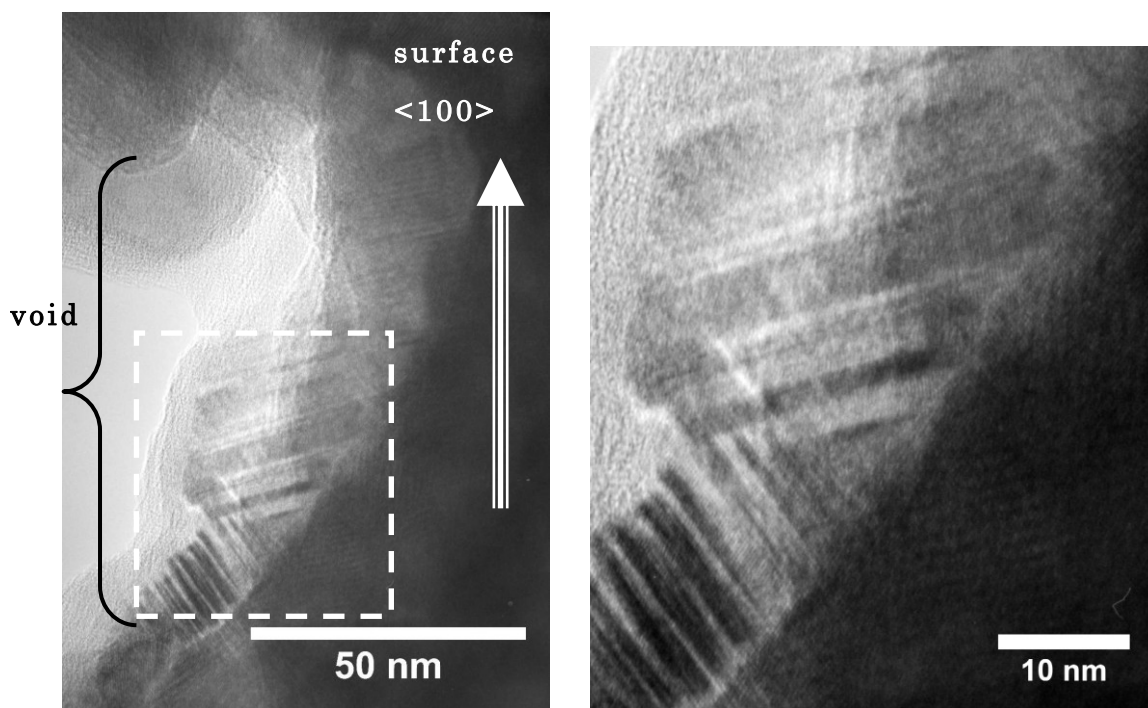


(c) 界面付近

Fig. 3-21 アセトン流量 0.4ccm, 反応時間 60min の条件で作製された試料の表面近傍の断面 TEM 像と{111}格子面イメージ

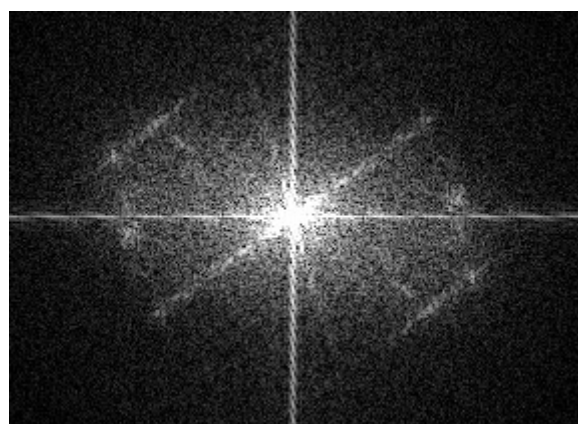
ある。表面の極薄い領域において格子縞が観察でき、上述と同様の解析から SiC であると特定された。(a)の下側の領域は基板内部であり、Si 結晶を示す格子縞が明瞭に現れているが、SiC 層との界面近くにおいては異常なコントラストが認められた。その一部である(a)中の(b)で示される破線内に対して FFT を行い、その結果を{111}のみが残るようにフィルタリングしてから逆 FFTした結果を Fig. 3-21(b)に示す。この像は透過像のうち{111}格子面だけを表したものであり、下側は欠陥が無くまっすぐな面が交差したパターンが観察できる。しかし、やや暗い異常なコントラストが存在する領域においては格子面が曲がっており、結晶の歪みが確認できる。また、図中の矢印で示される箇所などにおいては転移の発生している部分も認められた。同様の解析を Fig. 3-21(a)中の(c)で示される破線内の、SiC 層と基板との界面付近に対して行ったものが(c)である。下側が Si 基板であり、上側が SiC 層となっている。界面付近にはやや異常コントラストが確認でき、歪みの存在が考えられる。この部分においてもいくつかの転移が認められたが、格子面は Si 基板から SiC 層まで並行に伸びており、エピタキシャルな関係にあるといえる。これらの結果から、アセトン流量 0.4ccm で作製された試料表面に形成された SiC には双晶などの結晶欠陥が含まれており、場所によっては基板との方位関係が一致しなかった。しかし、FFT により得られた回折パターンはスポット状であったことから結晶化しており、Si 基板との界面付近においては基板の結晶方位を受け継いだエピタキシャルな成長であることが見いだされた。

Fig. 3-22 はアセトン流量 0.6ccm、反応時間 60min で作製された試料の断面 TEM 像とその一部に対して FFT を行い得られた回折パターンである。(a)左側の空間は void であり、右側が Si 基板となっている。0.4ccm で作製された試料と同様に、画面上部にみられる void 上面を覆う構造物は結晶化した SiC である。一方、0.6ccm で作製された試料においては破線で囲まれた部分のように、void 内壁に構造物が発生した。Fig. 3-22(b)は破線部分を拡大したものである。右下にあたる黒い部分は Si 基板であり、void の出現により現れた Si{111}上にピラミッド型の構造物が形成されている。構造物の拡大像からは格子縞が確認でき、結晶化していることが分かるが、多くの異常コントラストとみられる縞状パターンが観察でき、欠陥の発生が考えられる。そこで、(b)に観察されたこの構造物を中心とした範囲に対して FFT を行い、得られた像が(c)である。FFT により得られた回折像には中心より Si による回折スポットが弱く現れ、その外側には SiC の格子面間隔に相当するパターンがみられたが、このパターンはストリーク状に伸びていた。



(a) 断面 TEM 像

(b) void 内壁に発生した結晶の拡大像



(c) (b)中心部の FFT 像

Fig. 3-22 アセトン流量 0.6ccm, 反応時間 60min の条件で作製された試料の断面 TEM 像と FFT 像

これは、結晶中における結晶欠陥の存在を示すもので、透過像にみられる異常コントラストが結晶欠陥によるものと確認された。このような void 内部における SiC 結晶発生はアセトン流量 0.6ccm で作製された試料において多く観察された。これは、0.4ccm で作製された試料においては観察されなかった構造である。

3-6 炭化層の形成機構の検討

作製された試料を SEM により形態評価し, ESCA により化学結合状態の評価を行い, 最後に TEM による形成された SiC の結晶状態の評価を行った. その結果, 様々な条件下で HFCVD 装置を用いて炭化された Si 基板表面において SiC 層の形成が認められたが, その形態は条件によって異なるものであった. まず, SiC 層と同時に形成される基板表面の void のサイズはアセトン流量の影響が大きく, 低いアセトン流量であるほど大きくなる傾向が確認された. 反対に, アセトン流量の大きい条件では void サイズが小さくなると同時に反応時間による変化も小さかった. 一方, Ar スパッタを併用した ESCA による分析では, アセトン流量が小さい条件では SiC 層の厚みが薄いことが示された. Si の表面炭化による SiC 層の成長には気相からの C 原子の供給と, 基板からの Si 原子の供給が必要となる. これは反応に用いられたガスには Si を含むものは無く, 基板以外に Si を供給できるものが無いことから明らかである. また, C 原子が Si 結晶中深くまで拡散することは, C 原子の半径と Si 結晶における原子間距離から考え難い. 基板表面に形成された void は SiC 結晶の成長に必要な Si 原子が基板表面から遊離し現れたものと考えられる. このような SiC 層の成長と同時に起こる void の形成は異なる手法による Si 表面の炭化においても観察されており^{13,14,19-21)}, このモデルを支持している. 本研究における反応条件では基板表面にフィラメントの熱で原料ガスの H₂ が解離し, 発生した H ラジカルが照射されていると考えられる. H ラジカルにはエッチング作用があり, void における Si 原子の遊離に寄与していると考えられると同時に, 基板表面における遊離した Si の拡散にも影響を与えることがあり^{22,23)}, その役割が議論されている²⁴⁾. また, アセトン流量 0.2ccm で作製された試料の断面 SEM 像 (Fig. 3-3) から見て分かるように表面に形成された薄膜に対して void の堆積が明らかに大きい. この結果からも H ラジカルによるエッチングが起きており, エッチングされた Si の一部は気相へと脱離しているものとみられる. 本研究で観察された void のような逆ピラミッドや半球状の凹みは, Si に対する異方性エッチングにおいても確認されている^{26,27)}. 異方性エッチングにおいてはその作用が強い, もしくは反応が長いと異方性が弱まり半球状になり, その様子は本研究における void と似た傾向である.

本研究での作製された試料の観察結果から考えられた void と SiC 薄膜形成の模式図を Fig. 3-23 に示す. Si 表面の炭化によるこのような SiC 薄膜の成長過程では, 最後に形成された膜により表面が覆われることで基板からの Si 原子の供給が遮断される.

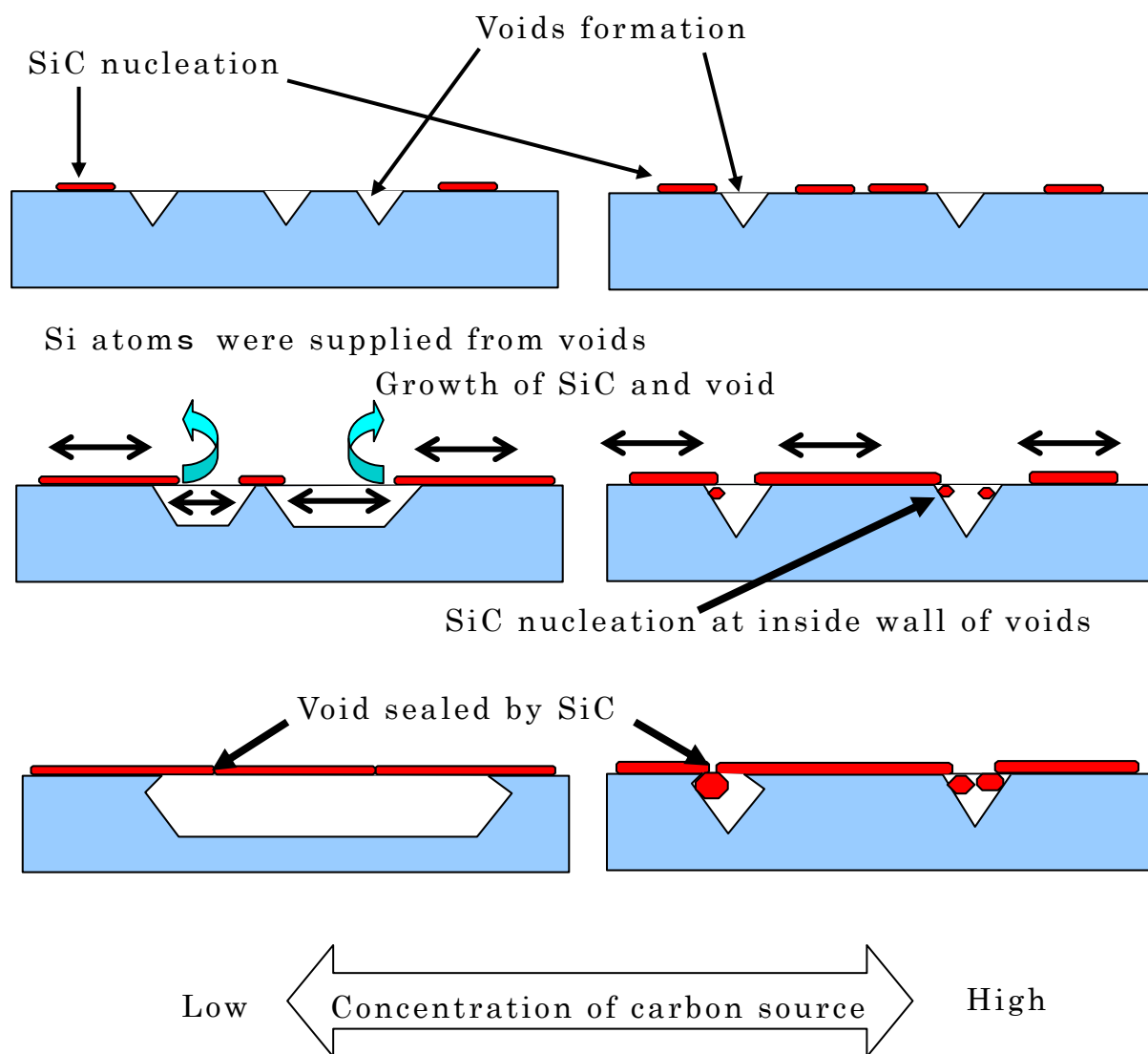


Fig. 3-23 SiC 薄膜成長モデルの模式図

また、炭素源の供給量に応じて核発生密度が増えることにより void 密度も上がる。そのため void 間の距離が短くなることで void は SiC 膜により速やかに上面がシールされる。加えて、アセトン流量 0.6ccm 以上の条件では、void 内壁においても SiC の核発生と、結晶粒の成長が TEM により観察された。これは、ESCA による分析において試料内部からも SiC が確認されたことと一致している。このような SiC 結晶の発生と成長は、void を早期に閉塞する原因となりうる。その結果炭素源流量の増加にともない Si の基板表面への遊離の停止が早まり、void サイズが小さく観察されたと考えられる。さらに、void 上面が塞がれた後も炭素源が供給されたことにより、試料表面は無定形炭素膜に覆わ

れたといえる。逆にアセトン流量の低い条件において、長い反応時間で作製された試料においても表面にあまり無定形炭素膜が堆積されなかったのは、比較的 SiC 層の成長が長時間続いたことと、水素ラジカルによるエッチングが過剰なため、堆積した炭素もエッチング作用により除去されていると考えられる。Si 基板上に形成された SiC 薄膜は結晶化していたが、双晶や積層欠陥が多く含まれており、場所により配向性が失われていたことが確認された。また、SiC 層と Si 基板との界面においては Si 基板側において結晶の歪みが認められ、歪みの強い箇所では転移などの発生が観察された。この原因はミスフィット率が 24.8%と大きいことと、SiC の原子間結合が強く SiC 層において緩和が生じにくかったためと考えられる。

3-7 まとめ

本研究では安価な装置によるより簡易な方法による高配向ダイヤモンド薄膜の堆積を目指して、HFCVD 装置を用いた Si 基板表面の炭化による SiC 層の形成を試みた。SiC 層は Si 基板上にエピタキシャルなダイヤモンド薄膜を堆積する上で、バッファ層として必要なものである。その SiC 層を大面積基板に対して比較的安価な装置でダイヤモンド薄膜を堆積可能な HFCVD 装置による作製を検討することで、シームレスなプロセスを目指した。

作成された試料を SEM と ESCA により評価した結果、Si 基板上において SiC の形成がされていることを確認した。Si 基板表面近傍には void の発生が観察され、そこからの Si 原子の供給、およびアセトンからの C 原子の供給により炭化層である SiC 薄膜が成長することを示した。また、炭素源であるアセトン流量が多い条件で作製された試料においては SiC 層上への無定形炭素の堆積も認められた。これは Si 基板表面が SiC により覆われて試料表面へと Si 原子が供給されなくなるためと考えられる。炭素膜の堆積はアセトン流量を増やし、反応時間を長くしたときに顕著となり、その結果アセトン流量が多いほど SiC 層形成の完了が早くなることが確認された。アセトン流量が少ない条件においては void の大きさが反応時間にしたがって大きくなる様子が観察された。このことから長い反応時間においても表面への Si 原子の供給が継続しているとみられるが、水素によるエッチングが過剰であり、反応時間による SiC 薄膜の膜厚増加は認められなかった。このような条件においては void から遊離した Si 原子のほとんどは気相へと脱離しているものとみられる。

次に TEM を用いた観察により，形成された SiC 層の結晶性については評価を行った．その結果 Si の表面炭化によって形成された SiC が結晶化していることが確認されたが，双晶や積層欠陥などが多く含まれていることが観察により明らかになった．また，SiC 層との界面付近の Si 基板においては格子の歪みが観察された．これらの欠陥や歪みにより，試料表面に形成された SiC 膜は場所により配向性の低下が認められた．アセトン流量 0.6ccm で作製された試料においては void 内部においても SiC 結晶の発生がみられた．そのため，低いアセトン流量で作製されたときに比べ早期に void 上部が塞がれ，SiC と void の成長が停止すると考えた．

これらの結果から，HFCVD 装置による SiC 層の形成と，炭素源流量によるその変化が確認された．これにより炭化により SiC 薄膜の形成が HFCVD 装置により可能であることと，その傾向について知見を得ることができた．本研究で認められた SiC 薄膜中の欠陥を低減するためには反応時の基板温度などを検討する必要がある．また，高配向ダイヤモンド薄膜を作製するためには，形成された SiC 膜上へのダイヤモンドの核発生を試みることが不可欠となる．その上で SiC 層上に堆積された炭素膜についても詳細な分析が必要となると考えられる．

第 3 章 参考文献

- 1) 春田憲一，木村英樹，黒須楯生：東海大学紀要工学部 50, 45 (2010).
- 2) K. Haruta, H. Kimura and M. Chiba: MRS Proceedings 1511, (2013).
- 3) 上本裕也，北畠真：Matsushita Technical Journal Vol. 52, No. 1, 63 (2006).
- 4) 大橋弘通：応用物理，73, 1571 (2004).
- 5) 佐藤洋一，松本精一郎，加茂睦和，瀬高信雄：ダイヤモンドの気相合成，表面科学，第 5 巻 第 1 号，pp. 54-60 (1984).
- 6) S. Koizumi, T. Murakami and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. 57, 563 (1990).
- 7) T. Tachibana, Y. Yokota, K. Miyata, T. Onishi, and K. Kobashi: Phys. Rev. B 56, 967 (1997).

- 8) X. Jiang, M. Fryda and C. L. Jia: *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1640 (2000).
- 9) H. Kawarada, T. Suesada and H. Nagasawa: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 583 (1995).
- 10) A. van der Drift: *Philips Res. Repts* **22**, 267 (1967).
- 11) 末定剛, 中村直文, 川原田洋: *NEW DIAMOND Vol.11 No.2*, 13 (1994).
- 12) B. R. Stoner, C. Kao, D. M. Malta and R.C. Glass: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2347 (1993).
- 13) I. Kusunoki and Y. Igari: *Appl. Surf. Sci.* **59**, 95 (1992).
- 14) V. C. George, A. Das, M. Roy, A. K. Dua, P. Raj and D. R. T. Zahn: *Thin Solid Films* **419**, 114 (2002).
- 15) S. Contarini, S. P. Howlett, C. Rizzo and B. A. Angelis: *Appl. Surf. Sci.* **51**, 177 (1991).
- 16) S. A. Rakha, C. Jianqing, X. Huihao, Y. Guojun, D. Zhu and J. Gong: *Diamond Relat. Mater.* **18**, 1247 (2009).
- 17) S. T. Jackson and R. G. Nuzzo: *Appl. Surf. Sci.* **90**, 195 (1995).
- 18) X. B. Yan, T. Xu, S. R. Yang, H. W. Liu and Q. J. Xue: *J. Phys. D* **37**, 2416 (2004).
- 19) I. Kusunoki, M. Hiroki, Y. Igari and S. Tomoda: *Appl. Surf. Sci.* **45**, 171 (1990).
- 20) J. P. Li and A. J. Steckl: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 634 (1995).
- 21) R. Scholz, U. Gösele, E. Niemann, D. Leidich and F. Wischmeyer: *Diamond Relat. Mater.* **6**, 1365 (1997).
- 22) J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4421 (1997).
- 23) 白石賢二: *応用物理*, **69**, 15 (2000).
- 24) 楠勲, 高岡毅: *真空* **41**, 992 (1998).
- 25) R. Knizikevičius, V. Kopustinskas: *Vacuum* **77**, 1 (2004).
- 26) J. Kim, D. Inns, K. Fogel and D. K. Sadana: *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 2091 (2010).

- 27) M. Moreno, D. Daineka and P. R. i Cabarrocas: Solar Energy Materials & Solar Cells **94**, 733 (2010).

第4章 結論

本研究はダイヤモンドの表面に形成される PSCL の性質を NO_2 ガスセンサとして利用した場合、応答速度や時間分解能に影響するガスに対する反応速度に注目し、表面改質によるその変化を観察した。さらに無配向性多結晶膜よりも結晶性に優れ、ガスセンサとして用いる上でも利点の多い高配向膜をより安価で簡易的に堆積することを目指し、バッファ層として必要な SiC 層の作製を熱フィラメント CVD 装置により試みた。ダイヤモンドの表面改質には、酸素プラズマ照射と、10~90min の水素雰囲気中でのアニール処理を行った。これらの処理を行った試料に対して ERDA による分析を行ったところ、水素アニール時間により表面水素密度が異なることが見出された。また、 NO_2 の吸着による PSCL におけるコンダクタンスの変化幅は、水素アニール時間により違いが認められた。ガス濃度の変化に対する応答速度においては、吸着・脱離時ともに本研究における表面処理により速くなることが見いだされた。これらの結果から表面処理の与えた影響について議論を行い、その効果について述べた。また、熱フィラメント CVD 装置を用いた SiC 層の形成は、Si 基板表面を炭化することで行い、ESCA を用いた分析から SiC の存在が確認された。また、TEM を用いた観察により、形成された SiC が結晶化していることが認められたが、結晶中の欠陥が多いなどの問題も明らかとなった。しかし、このような手法により SiC 層の形成が行われたことから、高配向膜を従来の手法に比べ簡易な手法により大面積基板へ堆積する可能性が示された。

以下に各章の要旨および本研究で得られた結果について述べる。

第1章は序章であり、本研究の背景としてダイヤモンドの基礎物性と、人工的にダイヤモンドを合成する方法、特に薄膜状のダイヤモンドを基板上へ堆積する方法について概説した。また、ガスセンサに対する要求と、ダイヤモンドをその材料として用いる上での利点についても説明した。さらに、本研究におけるガスセンサの動作に重要な PSCL の現在考えられている発生メカニズムとその特徴、そして性能向上に向けて注目した高配向ダイヤモンド薄膜について述べた。最後にそれらに基づく本研究の目的と意義、および本論文の構成について記した。

第2章では、無配向性の多結晶ダイヤモンド薄膜を用いて、表面処理による PSCL における NO_2 反応特性の変化を評価し、ガスセンサとしての性質に表面改質が与える影響について調査した。はじめに、熱フィラメント CVD 法によるスクラッチ処理された Si 基

板上へのダイヤモンド薄膜の堆積法について説明し、本研究での堆積条件を紹介した。堆積されたダイヤモンド薄膜は、粒径が $3\sim 4\mu\text{m}$ 、膜厚が約 $5\mu\text{m}$ の配向性が無い多結晶膜であることがSEMによる観察され、非ダイヤモンド成分をほとんど含んでいないことがラマン分光法により確認された。次に、上記のようなダイヤモンド薄膜を試料として表面改質を試みるために、酸素プラズマ照射と水素雰囲気中におけるアニール処理を行った。酸素プラズマ照射は as-grown 状態における水素終端状態は堆積時のわずかな環境の違いにより個体差を有している可能性があることから、一度酸素終端とすることで終端状態の初期条件を揃える目的で行った。酸素プラズマ処理された試料に対し、水素アニールを雰囲気温度 900°C において処理時間を $10\sim 90\text{min}$ の間で 10min ずつ変化させて行った。酸素プラズマ処理の前後において ESCA を用いて試料表面の化学結合状態を観察した結果、as-grown 状態においては水素終端されており、酸素プラズマ処理後は酸素終端に変化していることが確認された。また、水素アニール後の試料における表面水素密度を ERDA により調査した結果、水素アニール時間 40min 程度まではアニール時間の増加にともない表面水素密度の増加がみられたが、それ以上に増やした試料においてはやや減少の後ほぼ一定となることが認められた。このことから水素アニールによる表面の水素化と、アニール時間の増加によるその進行および終端構造の変化が示唆された。加えて、Seebeck 効果を用いた伝導度タイプの判定から、as-grown 状態と水素アニール後の試料表面において p 型伝導を示し、PSCL の形成が確認された。

続いて小型の密閉されたチャンバを用いて、 NO_2 雰囲気中において PSCL のコンダクタンスが経時的に変化する様子を観察した。その結果、 NO_2 の導入により PSCL のコンダクタンスが時間をかけて増加し、一方 N_2 を導入することで減少していく様子が観測された。その変化幅は試料である多結晶ダイヤモンド薄膜の表面積の影響が大きく、試料間での個体差が存在した。そこで得られたデータの規格化を行ったところ、水素アニール時間 70min 以上の試料においては、ガス濃度に対する感度の増加が認められた。さらにコンダクタンスの変化速度においても試料による個体差がみられたが、表面処理により速くなることが見いだされた。特に、 NO_2 の吸着によるコンダクタンスの増加過程においては、水素アニール時間の増加にともない応答速度が速くなる結果となった。一方、脱離過程における応答速度は、アニール時間に関わらずほぼ均一となることを見出された。また、これらの変化より、表面処理による表面構造の変化が示唆され、同時に PSCL のガス反応特性を向上させる手法として有用であることが示された。

第3章では、無配向性の多結晶ダイヤモンド薄膜をガスセンサとして用いた場合、前章において行われた表面処理では解決されない個体差や、さらなる応答性能向上のため高配向膜の堆積を目指して、そのために必要なSiC層の形成を試みた。前章で用いられた配向性の無い多結晶薄膜は表面形態が不規則であり、それが個体差の原因と考えられたが、高配向膜は結晶方位が揃っていることに加え、平坦化成長により高い平坦性を確保することができ、ガス特性を均一化することが可能となる。Si基板上での高配向ダイヤモンド薄膜の堆積には、バッファ層となるSiC層が必要となるが、本研究ではこの形成を熱フィラメントCVD装置によるSi基板表面の炭化により試みた。ここではまず、使用したSi基板に対して施した前処理と、炭化条件について説明をした。反応ガスとして水素を100ccmと、炭素源となるアセトン蒸気を0.2~0.6ccmの間で導入した。

Si基板を炭化することで作製された試料は、SEMによりその形態を観察した。その結果、基板表面近傍に発生したvoidと、その上部まで覆う薄膜の形成が確認された。voidの大きさは炭素源であるアセトンの流量や炭化時間により異なり、アセトン流量が少なく炭化時間が長いほど大きくなる傾向が見られた。反対にアセトン流量の多い条件においては炭化時間によるvoidの大きさにおける変化が小さくなった。また、ESCAによる化学結合状態の評価から、voidの観察された試料においてSiC層の存在が認められ、深さ方向における分析結果からSiC層の厚みが炭化条件により変化していることも示された。一方でアセトン流量が0.2ccmの条件で作製された試料においては、炭化時間の増加によるSiC層の膜厚増加は認められず、水素によるエッチングが過剰であることが考えられた。それよりもアセトン流量の多い条件で作製された試料の最表面からは無定形炭素の堆積が観察され、アセトン流量と炭化時間によるその傾向の変化から表面がSiCで覆われることによりvoidからのSi原子の供給が止まり、SiC層の成長が停止することが見出された。

次にSiの表面炭化により形成されたSiC層に対してTEMによる観察を行うことで、その結晶性について評価を行った。その結果、形成されたSiCからは明瞭な格子縞が確認され、結晶化していることが確認されたが、結晶中には双晶や積層欠陥が多く含まれていることが明らかとなった。また、Si基板とSiC層の界面付近を詳細に観察した結果、Si基板側において格子の歪みや転移の発生が認められた。形成されたSiC層は基板との界面付近においてはエピタキシャルな成長をしていたが、上記の欠陥により配向性の乱れも確認された。さらに、アセトン流量0.6ccmで作製された試料においては、void内部

においても SiC 結晶の発生が観察され、これにより void 上部の閉塞が促進されることで SiC と void の成長の停止がより早くなることが示唆された。

最後に SEM, ESCA, および TEM による観察結果を基に、表面炭化による SiC 層の成長メカニズムと、炭素源濃度によるその様子の変化についてモデルを提案した。ここでは、SiC の核発生密度が炭素源濃度により増減することと、SiC の成長に必要な Si 原子が void から供給されていることから、void の大きさが変化することを論じた。

これらの実験結果より、CVD 法により堆積されたダイヤモンド薄膜を NO₂ ガスセンサとして用いる際に、簡単な表面処理を施すことで特性が向上することがわかった。特に反応速度の向上と均一化は、ガス濃度をリアルタイムに測定する上で有利な結果であるといえる。また、基板バイアス効果を使用せずに、特別な改良を施していない熱フィラメント CVD 装置により Si 基板表面に結晶化した SiC 層を形成することが可能であることが確認された。これにより、従来の方法に比べより簡易で大面積基板へ応用可能な方法により高配向ダイヤモンド薄膜を堆積することへの可能性が示された。

本章である第 4 章では、本研究における成果をまとめ、ガスセンサへの応用へ向け今後の課題について検討し、本論文の結論とする。

今後の課題として、ダイヤモンドの配向核を SiC 層上への発生と成長を試み、平坦で単一ファセットを有する配向膜の作製を目指す必要がある。その上で、本研究で行われたような表面処理を施し、PSCL のガス反応特性を観察することで、より詳細な表面改質の効果を知ることができると考えられる。また、本研究では水素アニール時間の違いにより反応速度には変化を生じなかったものの、反応感度には違いが認められたことから、終端構造の違いによるそれらの特性に与える影響も水素終端表面におけるガス吸着のメカニズムを理解するうえでさらなる調査必要であるといえる。

以上、本研究により得られた成果は、表面処理による NO₂ 反応特性の変化など、水素終端ダイヤモンド表面に形成される PSCL の特性を利用したデバイスを開発する上で新たな知見となる。さらに熱フィラメント CVD 装置による SiC 層の形成は、ダイヤモンド薄膜を広い範囲において応用する上で必要な、安価で簡易な手法による高い結晶性を有する薄膜の合成について可能性を示した。

謝辞

本研究を行うにあたり、すばらしい研究環境を与えて頂いた東海大学 松前達郎総長、高野二郎学長、平岡克己工学部長ならびに山口滋総合理工学研究科長に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、常に直接御指導、御教示を賜りました東海大学情報理工学部コンピュータ応用工学科 黒須楯生名誉教授、開発工学部物質化学科 千葉雅史教授、ならびに工学部電気電子工学科 木村英樹教授に深い感謝の意を表すとともに厚く御礼申し上げます。

また、本論文を作成するにあたり貴重な御意見、御討論を頂きました東海大学工学部電気電子工学科 庄善之教授、基盤工学部電気電子情報工学科 清田英夫教授、ならびに東洋大学理工学部電気電子情報学科 吉本智巳教授に深く感謝し厚く御礼申し上げます。さらに、多くの御指導、ご助言を頂きました東海大学短期大学部 故飯田昌盛名誉教授に心より感謝を申し上げます。

ラマン分光法による評価において御指導ならびに御協力を頂きました東海大学工学部電気電子工学科 広瀬洋一教授に心から感謝いたします。また、ESCAによる分析ならびにFE-SEMによる観察において御指導ならびに御助言を頂きました東海大学技術共同管理室 原木岳史氏に深く感謝いたします。さらに、FE-TEMによる観察において御指導、御協力を頂きました技術共同管理室 宮本泰男室長に多大なる感謝を申し上げます。

ERDAによる評価において御協力を頂きました財団法人 神奈川技術支援財団（現 公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー） 沼田乾氏に深く感謝いたします。

スパッタ法によるSiC薄膜の作製において御指導と御協力を頂きました東海大学教育研究所 安森偉朗准教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、日頃から多くの御協力と御討論を頂きました東海大学工学部電子工学科第4・5研究室、電子情報学部エレクトロニクス学科第3・4研究室、情報理工学部情報通信電子工学科第12研究室、ならびに工学部電気電子第18研究室の皆様感謝いたします。

最後に、本学位論文の作成にあたって、東海大学より「学位論文援助金」を賜ったことを記し感謝の意を表します。