

CVD ダイヤモンド表面の酸化による仕事関数の変化[†]

蒲生秀典・蒲生西谷美香^{*, **}・中川清晴^{***}・安藤寿浩^{***}

凸版印刷(株) 総合研究所 ☎ 345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3

^{*}東洋大学工学部応用化学科, ^{**}先端光応用計測研究センター ☎ 350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100

^{***}独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

(2005 年 3 月 8 日受付; 2005 年 7 月 15 日掲載決定)

Surface Work Function Change by Oxidation of Hydrogen-Terminated Chemical Vapor Deposited Diamond

Hidegori GAMO, Mikka N.-GAMO^{*, **}, Kiyoharu NAKAGAWA^{***} and Toshihiro ANDO^{***}

Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd., 4-2-3 Takanodai-minami, Sugito, Saitama 345-8508

^{*}Department of Applied Chemistry and ^{**}Sensor Photonics Research Center, Toyo University,
2100 Kujirai, Kawagoe, Saitama 350-8585

^{***}National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

(Received March 8, 2005 ; Accepted July 15, 2005)

In order to clarify the relation between the diamond surface chemical structures and their surface potentials, we measured the surface work function change varied with the chemisorbed structures of the chemical vapor deposited diamond surfaces. The chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond thin films yielded an atomically flat diamond surfaces appropriate for studying a diamond surface chemistry. The surface chemisorbed structure varied with increasing of the oxidized temperature in the range from R.T. to 500 °C. According to the surface chemisorbed structure, the surface potential change was observed. The oxidation temperature below 300 °C, little chemisorbed hydrogen on the diamond surface was abstracted and replaced to chemisorbed oxygen. In the temperature range, a slight decrease of surface potential was observed. The oxidized temperature in the range between 300~420 °C, a hydrogen terminated diamond surface turned into an oxygen terminated one such as an ether and a ketone structure with increasing of the temperature. A drastic decrease of surface potential was observed with the surface structure variation.

1. は じ め に

ダイヤモンドは、宝石として一般に広く知られているが、この場合の「ダイヤモンド」は、バルクとしてのダイヤモンド結晶を指している。一方、ダイヤモンドを固体としてとらえた時、その「表面」は科学的に興味深い研究対象である。例えば、美しくブリリアントカットが施されたダイヤモンドの表面は、機械研磨面であり、通常酸化されていることが知られている。しかしながら、多くの金属やシリコン等が酸化物相を形成するのとは異なり、ダイヤモンドの場合、表面第一層の炭素原子のみが酸化されている状態にある。ダイヤモンドの表面に注

目することは、プラズマ化学気相成長(PECVD)法による、ダイヤモンドの人工合成実現におけるブレイクスルーでもあった。PECVD法は、メタンなどの炭化水素を用いて、プラズマによる放電中での励起状態を経て、熱力学的に準安定相であるダイヤモンド相を選択的に成長させる方法で、その特徴は、良質で完全性の高い結晶が得られることである。したがって、ダイヤモンドを半導体など工業的に利用しようとする場合には、不可欠な方法であると考えられている。このCVDダイヤモンドの表面は、水素化された状態にあることが明らかになっている¹⁾。この水素化学吸着表面は、導電性を示すとともに²⁾、負の電子親和力(Negative electron affinity (NEA))が観測されており³⁾、最近特に高性能電子源として注目されている。

これまでのわれわれの研究から、この水素化学吸着表

[†] 第24回表面科学講演大会(2004年11月8日~11月10日)にて発表

E-mail: hidegori.gamo@toppan.co.jp

面は、酸素の存在下 300℃ 以上では酸素による水素引き抜きならびに酸化反応が進行し、エーテルおよびケトン構造の酸素化学吸着表面を形成することがわかっている^{4, 5)}。これら水素または酸素化学吸着表面は、構造的には表面の一原子層の違いであるにもかかわらず、その物性が大きく異なることは興味深い。たとえば、水素化学吸着表面で観測された NEA は、酸素化学吸着表面では消滅し、また表面の導電性も酸素化学吸着表面では失われる。このように、ダイヤモンド表面の物性は、表面の化学吸着構造に大きく依存する。最近、ダイヤモンド表面物性を利用した素子として、電子源の他にも電界効果トランジスタ⁶⁾、バイオセンサ⁷⁾、DNA チップ⁸⁾等が考案されているが、これらのデバイス特性を制御する上で、ダイヤモンド表面の化学吸着構造と物性の関係を把握することは、重要である。しかしながら、ダイヤモンド表面の化学吸着構造と物性の関係を明らかにした研究例は、ほとんどない。

本研究では、まず、表面解析用試料として、原子レベルで平坦なダイヤモンド表面を、マイクロ波プラズマ CVD 法によりホモエピタキシャル成長することにより調製した。その表面に水素プラズマ処理を施し、水素化学吸着表面を調製した。続いて、調製したダイヤモンドの水素化学吸着表面を酸化雰囲気中で 100~500℃ の各温度で熱処理することにより、表面の化学吸着構造を制御した。これら酸化状態の異なるダイヤモンド表面の電位（仕事関数）を計測することにより、ダイヤモンド表面の化学吸着構造とその特異な電子親和性との関係を明らかにした。

2. 実 験

ダイヤモンド表面において、化学吸着種レベルの表面研究を行うためには、原子レベルで平坦な表面を調製する必要がある。われわれはこれまでに、CVD ダイヤモンド合成において、反応ガスにジボランを添加し、ダイヤモンド中に微量の硼素をドーピングすることにより、原子レベルで平坦な表面を調製することに成功してい

る⁹⁾。まず、市販の機械研磨処理を施した高温高压合成 p 型単結晶ダイヤモンド (100) 基板上に、メタン、水素および硼素を原料ガスとしたマイクロ波プラズマ CVD 法により、ダイヤモンドをホモエピタキシャル成長した。合成後水素プラズマ処理を施し、ダイヤモンドに水素化学吸着表面を調製した。CVD 条件ならびに水素プラズマ処理条件を Table 1 に示す。また、Fig. 1 (a) および (b) には、市販のダイヤモンド基板の機械研磨表面ならびにその基板上に今回調製した CVD ダイヤモンド表面の原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) 像を、それぞれ示した。測定範囲は、1,000 nm 四方である。AFM 像の左には、測定面における基準面からの高さ分布をヒストグラムであらわした。機械研磨面はヒストグラムの高さの分布が広く、値も最大で 6 nm 程度と大きい。これに対して、CVD 法により調製した表面は、ヒストグラムの分布がシャープで、ピーク値が 0.5 nm 程度と機械研磨面に比べて非常に小さい。CVD 成長したダイヤモンド表面の凹凸が一様で、平坦であることがわかる。測定範囲を考えると、原子が約 1 万個並ぶ間に高低差が原子数個分しかなく、CVD 合成後のダ

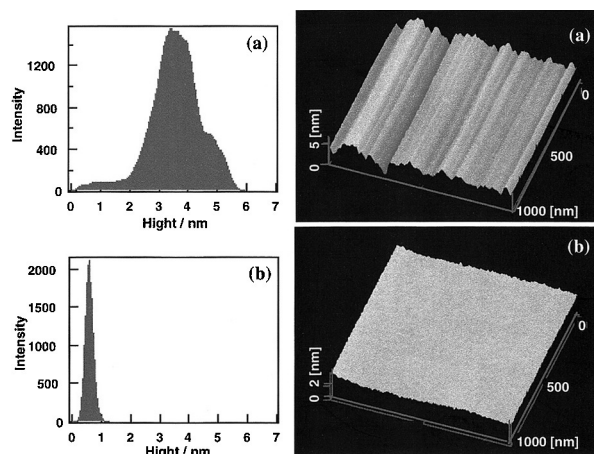


Fig. 1. AFM images of (a) the polished diamond surface and (b) the epitaxial diamond surface grown by microwave PECVD.

Table 1. Diamond growth and H₂ plasma treatment conditions by microwave PECVD.

	Diamond growth	H ₂ plasma treatment
Gas	1.0 % Methane (CH ₄) 2 ppm Diborane (B ₂ H ₆) Hydrogen (H ₂)	100 % Hydrogen (H ₂)
Total flow rate	500 sccm	500 sccm
Pressure	50 Torr	50 Torr
Temperature	800 °C	800 °C
Microwave power	800 W	800 W

ダイヤモンド表面は原子レベルで平坦であることがわかる。

次に、調製した水素化学吸着表面を持つダイヤモンドを、石英管から成る熱処理炉に導入し 20 % O_2 + 80 % N_2 の酸化雰囲気中で、100～500 °C の範囲の各温度で熱処理を行った。熱処理時間はすべて 1 時間で一定とした。

ダイヤモンド表面の化学吸着構造は、高分解能単色 X 線光電子分光法 (High-resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy: XPS, VG sigma probe) により調べた。また、表面電位の測定は、走査型プローブ顕微鏡の一種で、カンチレバーが表面から受ける電気力を計測する、走査型マクスウェル応力顕微鏡 (Scanning Maxwell-stress microscope: SMM, コントローラー部 SII 製 SPI 3800)¹⁰⁾ を用いて行った。得られた表面電位から、金 (Au) 蒸着膜 (仕事関数 $\phi = 5.1$ eV¹¹⁾) の表面電位実測値を標準の仕事関数として、各試料表面の仕事関数を見積もった。

3. 結果および考察

3.1 ダイヤモンド表面の酸化による化学吸着構造の変化

as-grown および 100～500 °C の範囲で熱酸化処理を施したダイヤモンド表面の、O(1s) および C(1s) の X 線光電子スペクトルを Fig. 2 (a) および (b) に示す。as-grown の O(1s) スペクトルには、物理吸着水と考えられる極微弱なピークが観測される他には、顕著なピークは認められない。これは、ホモエピタキシャル成長後、水素プラズマ処理を行っていることから、水素化学吸着表面であることを表している。この水素化学吸着表面は、シリコンとは異なり、空气中に室温で放置しておく限りにおいては酸化されることはない。この水素化ダイヤモンド表面の酸化雰囲気中での熱処理による吸着種の変化を見ていくと、300 °C より低い温度では、O(1s) に起因するピークはほとんど認められず Fig. 2 (a) に示す as-grown と同じスペクトル形状であった。一方、300 °C 以上の熱酸化処理温度では、温度の上昇に伴い、O(1s) ピークが現れ、同時に Fig. 2 (b) に示すように C(1s) のメインピーク (C-C 結合) より高エネルギー側に 2 つのサブピークが現れる。これは、ダイヤモンド構成元素である炭素に酸素が化学結合し、C-O 結合あるいは C=O 結合が酸化温度上昇に伴い生成するためと考えることができる。これらのサブピークは、400 °C 以上において酸化温度の上昇とともに明瞭になっており、ダイヤモンド表面の酸化が進むとともに、酸素化学吸着量と構造が変化していることが示唆される。

Fig. 2 (a) に示したスペクトルから求めた O(1s) の

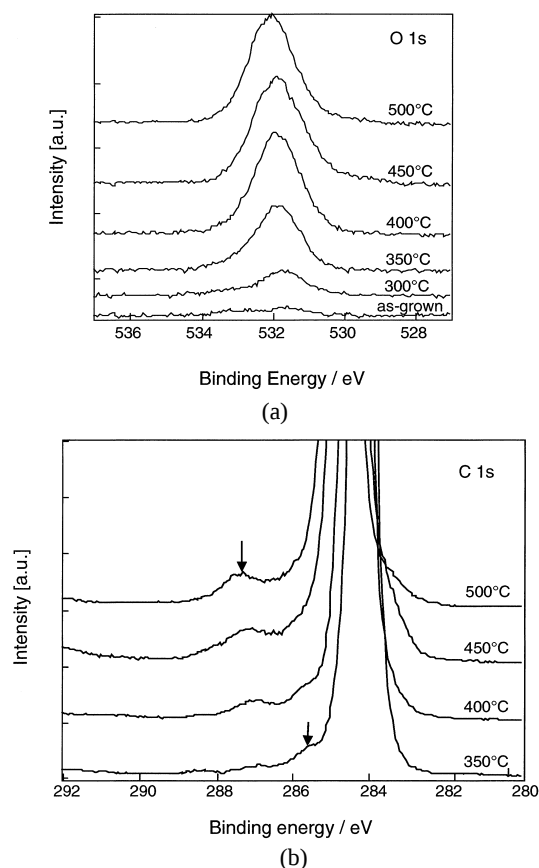


Fig. 2. (a) The O(1s) X-ray photoelectron spectra of as-grown and oxidized diamond surfaces with different oxidation temperatures in the range of 300 °C to 500 °C. (b) The C(1s) X-ray photoelectron spectra of oxidized diamond surfaces with different oxidation temperatures in the range of 350 °C to 500 °C.

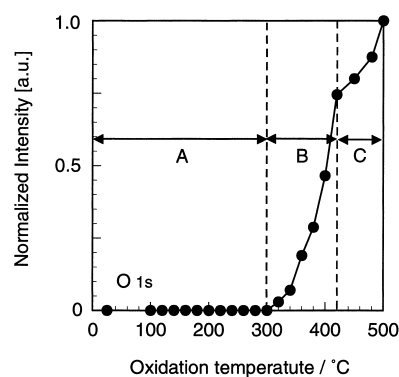


Fig. 3. The relation between the oxidation temperature and the O(1s) photoelectron intensity obtained from the X-ray photoelectron spectra.

ピーク強度と酸化温度との関係を Fig. 3 に示す。300 °C より低温では、ピーク強度はほぼ 0 (XPS の検出限界以下) で、ダイヤモンド表面には酸素は化学吸着していないことがわかる。すなわち、この 300 °C より低温の領

域(領域 A)では、ダイヤモンド表面はほとんど酸化されず、水素に覆われた状態が支配的であると考えられる。一方、熱処理温度 300℃ 以上では、O(1s) ピーク強度が増加しており、温度域によって、2 種の異なる傾向を示している。すなわち、300~420℃ (領域 B) では急激に O(1s) ピーク強度が増加しているのに対し、420~500℃ (領域 C) では、比較的緩やかな増加傾向を示している。

われわれはこれまでに、赤外線分光法を用いたダイヤモンド粉末の表面、および、低速電子線エネルギー損失分光を用いたホモエピタキシャルダイヤモンド表面の研究から、Fig. 4 (a) (b) に模式図を示すようなダイヤモンドの酸化に伴う化学吸着構造の変化を観測している⁴⁾。すなわち、比較的低温の領域 B では、ダイヤモンド表面の吸着水素が酸素と置換しエーテル型およびケトン型の表面構造を形成する (Fig. 4 (a))。一方、領域 C においては、酸化はさらに進行し、ダイヤモンド表面構造がラクトンさらにはカルボキシリックアンハイドライド構造となる (Fig. 4 (b))。これらの結果から、室温から 500℃ までの範囲における酸化雰囲気中の熱処理温度の増加に伴い、ダイヤモンド表面の化学吸着構造は次のように変化する。

領域 A (as-grown~300℃)；水素化学吸着構造がダイ

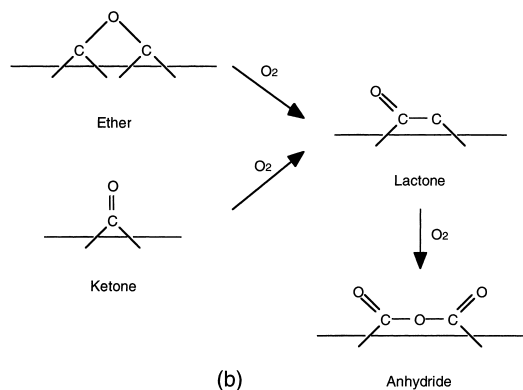
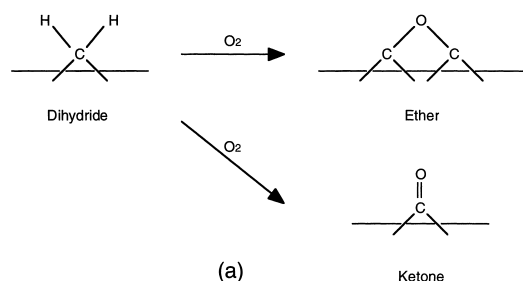


Fig. 4. The oxygen chemisorption structures on diamond surfaces yielded by thermal oxidation in (a) region B and (b) region C (Ref. 5).

ヤモンド表面を支配する。

領域 B (300~420℃)；表面の酸化により、ダイヤモンド表面にエーテル (C-O-C)、ケトン (C=O) 構造を含む化学吸着種が生成する。

領域 C (420~500℃)；さらに酸化が進行し、ラクトン構造さらにはカルボキシリックアンハイドライド構造へと酸素吸着構造が変化する。

3.2 ダイヤモンド表面の酸素化学吸着構造と仕事関数の関係

ダイヤモンドの酸化雰囲気中での熱処理温度と、SMM によって計測し得られた表面の仕事関数の関係を Fig. 5 に示す。ここで、ダイヤモンド表面の仕事関数は、リファレンスとして測定した Au 蒸着膜の表面電位の実測値 80 meV を、仕事関数 5.1 eV (文献値¹¹⁾) に対応させた値を基に、ダイヤモンド表面で実測した表面電位から換算した。また、as-grown ダイヤモンド表面の仕事関数は Fig. 5 中に破線で示している。Fig. 5 においても、Fig. 3 に図示した酸化処理温度領域 A~C を記した。酸化処理温度の上昇に伴い、領域 A の仕事関数は 4.85 eV (as-grown) から 5.20 eV に上昇する。この領域では、Fig. 3 に示したように、表面の化学吸着酸素は XPS の検出限界以下であり、存在しないかあるいは非常に少ない。しかしながら、300℃ 以下の熱処理においても、XPS の検出限界以下の極少量の吸着種 (おそらく酸素) がダイヤモンド表面の化学吸着水素に置換して吸着し、物性 (仕事関数) の変化が起こっていると考えられる。酸化処理温度がより高い領域 B においては、領域 A に比較して、表面の仕事関数は大幅に増加している。すなわち、ダイヤモンド表面の吸着水素のほとんどが酸素に置き換わる酸化処理温度においては、仕事関数も同様に大きく変化することがわかる。さらに高温の領域 C においては、酸化処理温度の上昇にかかわらず、表面の仕事関数は一

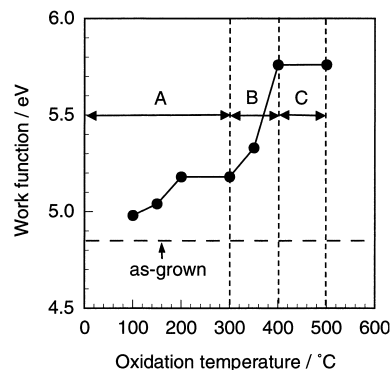


Fig. 5. The relation between the oxidation temperature and the surface work function of the oxidized diamond surfaces.

定である。この領域では、Fig. 4 (b) に示したように、表面の酸素化学吸着構造は変化するが、表面物性（仕事関数）には大きな変化は見られない。すなわち、ダイヤモンド表面の化学吸着種が水素であるか酸素であるかという吸着種の違いは、表面電位に大きな変化をもたらすが、エーテルやケトンなど、同じ吸着種で化学吸着構造が異なる場合には、表面電位の違いとして認められないことを示唆している。

ダイヤモンド表面の化学吸着構造と表面電位の関係をまとめると、まず、300～420℃の酸化温度（領域B）においては、表面吸着種が水素から酸素へと温度の上昇とともに置き換わる反応が起きる。化学吸着種が水素から酸素に変化することにより、表面電位が大きく変化する様子が観察された。420℃以上（領域C）では、表面の吸着水素はほぼ完全に酸素に置換されており、その化学吸着酸素の吸着構造が変化する。酸素吸着構造の変化では、表面電位に変化は現れなかった。

3.3 水素および酸素が化学吸着したダイヤモンドの表面電位の観察

これまでの結果から、ダイヤモンド表面の仕事関数は、as-grownの水素化学吸着表面が最も低く、400～500℃で熱酸化処理し、表面を酸素化学吸着構造としたものが最も高くなることがわかった。ここでは、仕事関数の標準試料としてAu蒸着膜を用い、モルフォロジー（表面形状）とポテンシャル（表面電位）を同時測定できるSMMの機能¹⁰⁾を利用した表面形状観察および表面電位計測を行った。すなわち、調製したダイヤモンド表面の一部にAuを蒸着することにより、ダイヤモンドと金が同一のダイヤモンド表面上に存在するようにパターンを作成し、そのモルフォロジーと表面電位像を観測した。

Fig. 6 (a) および (b) に、水素 (as-grown) および酸素 (500℃酸化) 化学吸着構造をもつダイヤモンド表面の形状（左側）とポテンシャル像（右側）をそれぞれ示す。ここで、Fig. 6 (a) は水素化学吸着状態、Fig. 6 (b) は酸素化学吸着状態を示している。左側に示した表面形状像から、水素化、酸化いずれの表面においても、部分的に蒸着したAuは、ダイヤモンド表面でダイヤモンドよりも高く階段状に観測されている。その表面形状像に対応する表面電位像を右側に示してあるが、水素化学吸着表面の表面電位はAu蒸着膜よりも高く、一方、酸素化学吸着表面の表面電位はAu蒸着膜よりも低いことがわかる。なおここで、より高い表面電位は、より小さい仕事関数であることに対応している。すなわち、表面の官能基の電子親和性に注目すると、電子供与基である水素が表面に化学吸着している場合は、高い表面電位（低い仕事関数）を示し、電子吸引基である酸素が化学吸着

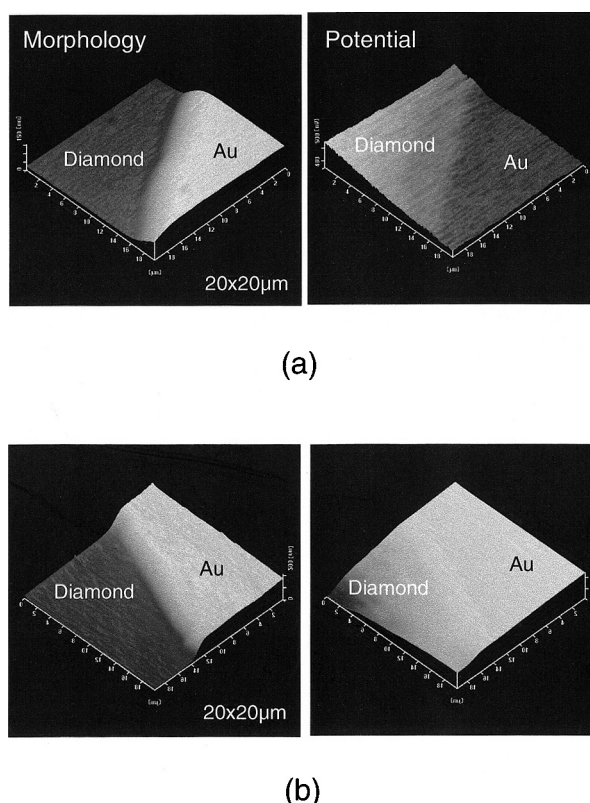


Fig. 6. The morphological images (left) and the potential images (right) of (a) the hydrogen-chemisorbed and (b) the oxygen-chemisorbed diamond surfaces measured by SMM.

しているダイヤモンド表面は、低い表面電位（高い仕事関数）を示すことがわかる。

4. ま と め

ダイヤモンド表面の化学吸着構造と電子親和性の関係を明らかにするために、水素化学吸着表面を調製し、酸化温度を段階的に変えたときの、表面化学吸着状態の変化とそれらに対応する表面電位（仕事関数）の変化を計測した。

まず、表面解析用試料として単結晶ダイヤモンド基板上にマイクロ波プラズマCVD法により、ダイヤモンドをエピタキシャル成長させ、原子レベルで平坦な水素化学吸着表面を調製した。次に、酸化雰囲気中において100～500℃の各温度で熱処理を行い、表面化学吸着構造の異なるダイヤモンド表面を作製した。得られたダイヤモンド表面をX線光電子分光法により評価した結果、300℃以上の熱酸化処理によって、表面の吸着水素が段階的に酸素に置換していき、酸化温度に応じて酸素吸着構造が変化していくことがわかった。さらに、走査型マクスウェル応力顕微鏡を用いた酸化状態の異なるダイヤモンドの表面電位（仕事関数）を計測した。その結果、100

℃以上の熱処理で段階的に仕事関数は増加し、400℃以上では一定となることがわかった。ダイヤモンド表面の化学吸着種が、電子供与基である水素から電子吸引基である酸素に段階的に変化することにより、表面の仕事関数は増大した。ダイヤモンド表面の水素が酸素と置換し、酸素化学吸着状態となった後は、その酸素化学吸着構造が変化しても、仕事関数の変化は見られなかった。

謝 辞

本研究を進めるにあたり走査型マクスウェル応力顕微鏡使用にご協力いただいた、独立行政法人産業技術総合研究所の伊藤順司博士ならびに金丸正剛博士に深く感謝致します。本研究の一部は、材料科学技術振興財団の支援により進められた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato: *Diamond and Relat. Mater.* **3**, 975 (1994).
- 2) F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein and L. Ley: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3472 (2000).
- 3) C. Bandis and B.B. Pate: *Surf. Sci.* **350**, 315 (1996).
- 4) T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo and Y. Sato: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3635 (1993).
- 5) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo and Y. Sato: *Phys. Rev. B* **48**, 18348 (1993).
- 6) 川原田洋, 梅沢 仁: *応用物理* **73**, 339 (2004).
- 7) K. Song, H. Kanazawa, Y. Nakamura, S. Kawamura, M. Degawa, Y. Sasaki, H. Umezawa and H. Kwarada: *Abstract of ICNDST-9*, 174 (2004).
- 8) 高橋浩二郎: *NEW DIAMOND* **19**, 7 (2003).
- 9) 蒲生西谷美香, 高見知秀, 中川清晴, 竹内貞雄, 安藤寿浩: *表面技術* **52**, 827 (2001).
- 10) H. Yokoyama and T. Inoue: *Thin Solid Films* **242**, 33 (1994).
- 11) H.B. Michaelson: *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).