

ダイヤモンド表面 C-H 結合の高温熱安定性

Thermal stability of surface C-H bonds of diamond

早稲田大学理工学術院 〇瀬下 裕志, 袴田 知宏, 小野 和子, 横山 悠樹, 宇都宮 大起, 平岩 篤, 川原田 洋

Waseda University,

〇Y.Seshimo, T.Hakamata, W.Ono, Y.Yokoyama, D.Utsunomiya, A.Hiraiwa, H.Kawarada

E-mail: moonlight-cradle@suou.waseda.jp

1. 緒言 ダイヤモンド表面を水素終端すると 2 次元正孔ガス(2DHG)が高濃度に誘起され、トランジスタ動作に十分な p 型伝導層が発現する。また、伝導層の形成に必要な C-H 結合の結合エンタルピーは 412kJmol^{-1} と C-O 結合の 360kJmol^{-1} 、C-C 結合の 348kJmol^{-1} よりも大きく、高温での安定性が期待できる。シート抵抗 $(1-2) \times 10^4 \Omega\text{sq}^{-1}$ 、面方位(001)および(111)の水素終端ダイヤモンド基板の C-H 結合がそれぞれステージ温度 1090°C 、 1015°C まで安定であることを以前報告した^[1]が、一方で(001)基板では $200-300^\circ\text{C}$ で C-H 結合の一部が解離すると示唆する報告もある^[2]。この原因が C-H 結合の一部が結合力のより小さい C-O 結合に置換されているためかと考え、水素終端の一部を酸素終端に置換し、p 型伝導層としてはシート抵抗の高い $10^5 \Omega\text{sq}^{-1}$ 程度の(001)および(111)基板を用い、伝導層の高温熱安定性について検討した。

2. 実験方法 (001)及び(111)ダイヤモンド単結晶基板の表面を先端放電型リモートプラズマ CVD 装置にて水素終端(600°C 、30 分間、 20Torr)し、 $(1-2) \times 10^4 \Omega\text{sq}^{-1}$ のシート抵抗を発現させた。その後、UV オゾン表面処理装置にて水素終端の一部を酸素終端へと変換した。これによりシート抵抗を一桁程度 $10^5 \Omega\text{sq}^{-1}$ まで増加させた。ついで、高真空($(3-7.5) \times 10^{-6}\text{Pa}$)中でステージ温度 $700-1150^\circ\text{C}$ にて 20 分間熱処理した。室温に冷却後、大気に露出し、Van der Pauw 法によりシート抵抗を測定した。

3. 結果と検討 図 1 に (001)基板の真空加熱後シート抵抗と加熱温度との関係、図 2 に (111)基板の同関係をそれぞれ示す。図 1 より部分酸素終端した(シート抵抗 $(1-2) \times 10^5 \Omega\text{sq}^{-1}$) (001)基板では、部分酸素終端しない(シート抵抗 $(1-2) \times 10^4 \Omega\text{sq}^{-1}$) 基板と同様にステージ温度 1100°C 以上の加熱により、C-H 結合の解離によるシート抵抗の著しい増加が確認された。一方、図 2 の部分酸素終端した(シート抵抗 $(1-8) \times 10^5 \Omega\text{sq}^{-1}$) (111)基板の場合、ステージ温度 $700-800^\circ\text{C}$ の加熱後にシート抵抗が $2 \times 10^4 \Omega\text{sq}^{-1}$ まで 1 桁程度減少した。この値は水素終端基板の値と同程度であり、酸素脱離と水素吸着で表面が安定化したと推察される。ただし、水素の供給経路は不明である。一方、 900°C の加熱後に反射高速電子回折(RHEED)の回折パターンが水素終端の 1×1 構造から水素吸着がないとされる 2×1 構造に変化し、大気露出後にシート抵抗が著しく増加した。 900°C では酸素脱離が引き金となり、水素脱離と 2×1 再構成で表面が安定化したと考えられる。これは 2×1 再構成表面の未結合手密度が低く、C-H 結合がなくても表面エネルギーが低いことに起因すると推測される。ただし、この温度での水素脱離は本実験では最も低く、その機構を今後調査する予定である。

4. 結論 (001)基板においては水素終端の一部を酸素終端に置換した場合においても部分酸素終端しない場合と同様、表面 C-H 結合がステージ温度約 1100°C まで安定であることを確認した。しかし部分酸素終端した(111)基板では $700-800^\circ\text{C}$ 加熱後のシート抵抗の減少、 900°C という低温での 2×1 への相転移とそれに伴い高抵抗化することを新たに見出した。これら現象のメカニズム解明が今後の検討課題である。

[謝辞] 本研究は JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を得た。

[1] 袴田,横山, 鹿又,宇都宮,小野,平岩,川原田, 秋季第 73 回応用物理学会 13p-C12-13 (2012).

[2] M. Riedel, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. B 69 (2004) 125338.

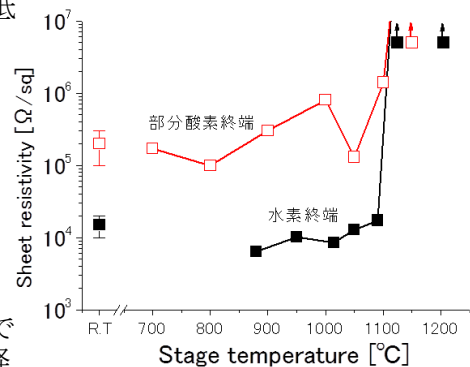


図1 (001)基板の加熱後シート抵抗

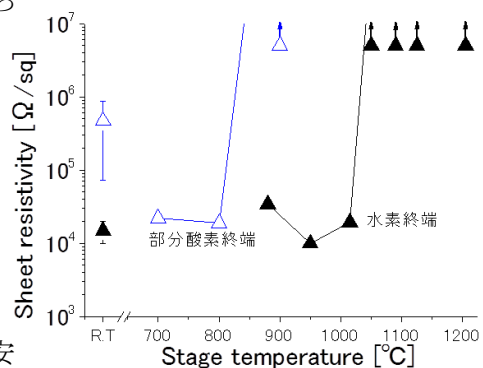


図2 (111)基板の加熱後シート抵抗