

ダイヤモンドホモエピタキシャル膜の表面構造

築野 孝・熊澤 佳明

住友電気工業（株）伊丹研究所 ☎ 664 兵庫県伊丹市昆陽北1-1-1

(1997年3月12日受理)

Surface Structure of Diamond Homoepitaxial Film

Takashi TSUNO and Yoshiaki KUMAZAWA

Itami Research Laboratories, Sumitomo Electric Industries

1-1-1 Koyakita, Itami, Hyogo 664

(Received March 12, 1997)

Surface observation by scanning tunneling microscopy and electron diffraction is capable of providing atomic order information for diamond homoepitaxial films grown by chemical vapor deposition. For diamond {001} homoepitaxial films, a 2×1 structure was mainly observed. The structure suggests growth via dimer row extension. For diamond {111} films, 1×1 periodicity and a local $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ structure were observed. The formation of spiral steps suggests Frank-type growth due to screw dislocation.

1. 緒 言

ダイヤモンドはシリコンと同じIV族に属する元素からなり、硬度や熱伝導率などに特異な物性を有することから盛んに研究が行われているが、その表面についての報告はシリコン表面などの研究例に比べればはるかに少ない。しかしながら1980年代の初めに松本らによる熱フィラメントCVD法¹⁾、加茂らによるマイクロ波プラズマCVD法²⁾などが報告され、ダイヤモンド気相合成の実用性が認識されて以来、その成長機構に関連してダイヤモンドの表面研究も数多く報告されるようになってきた。

ダイヤモンドの気相からの成長は、気相中の反応とダイヤモンド表面での反応の2つの過程を経ると考えられるが、表面での反応を明らかにするための第一歩は表面の観察であろうと思われる。可能ならば、成長中の表面観察が望ましいが、ダイヤモンドの気相合成は一般には数10～100 Torrの圧力下で行われるため、分子線エピタキシー（MBE）成長等で行われている“その場観察”はきわめて困難である。そこで、成長した後の表面から、成長機構についての手がかりを得ることが有効な方法であると考えられる。

原子オーダーの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡（STM）による表面観察は試料の導電性を必要とするため、絶縁体であるダイヤモンドについては、一見適用できないと考えられる。しかしながら、珪素などの不純物をドーピングすることにより導電性を有するダイヤモンドが得られ、また気相合成法で成長したダイヤモンドは表面近傍層に電気伝導性を有する³⁾ため、単結晶基板上的エピタキシャル膜の表面、異種基板上に成長した多結晶膜の表面についてSTM観察が可能となってきている^{4～14)}。気相合成により成長したダイヤモンド粒子は一般に{111}面と{001}面とからなる六八面体を形成している。このためダイヤモンド表面の研究もこの2つの面を中心に行われている。ここでは{001}{111}ダイヤモンド単結晶基板にホモエピタキシャル成長したダイヤモンド膜の表面を大気中、超高真空中でSTM観察した結果を中心に述べる。

2. 基板と合成法

ホモエピタキシャル膜の表面について述べる前に、簡単に基板について記す。ダイヤモンドは天然のものと人工のものがあるが、一般に不純物の有無、混入のしかたによりIa, Ib, IIa, IIbの4通りに分類される。

天然のダイヤモンドの多くは窒素原子が層状に混入された Ia 型であり、不純物のほとんどない IIa 型は希である。一方、高温高压合成法により人工的に合成、市販されている単結晶ダイヤモンドは、通常 100 ppm 程度の窒素が置換型に混入した Ib 型である。基板の型によりエピタキシャル膜がどのように影響を受けるのかは明確ではないが、価格や入手の容易性などのために人工の Ib 型基板が用いられることが多い。

ダイヤモンドの気相合成法の代表的なものは熱フィラメント CVD 法とマイクロ波プラズマ CVD 法である。いずれもメタンや水素などの導入ガスを分解し、数 100 °C ~ 1000 °C の基板上にダイヤモンドを成長させるというものであるが、前者では 2000 °C 以上に加熱したタングステンあるいはタンタルなどの金属フィラメントの表面で導入ガスを分解するのに対して、後者はマイクロ波導入により形成されるプラズマ中で導入ガスを分解する。熱フィラメント CVD 法ではフィラメントからの金属不純物の混入が考えられるため、エピタキシャル成長の研究にはマイクロ波 CVD 法を用いて行われることが多い。

3. {001} ホモエピタキシャル膜

CVD 法で成長したダイヤモンド膜の表面はシリコンなどの半導体表面に比べて反応性が低く、成長後の試料を大気中に取り出した後で XPS などによる元素分析を行った場合でも炭素以外の信号は検出されない。また、反射高速電子回折 (RHEED) や低速電子回折 (LEED) などで表面を観察すると、シャープな電子回折図形が得られる。

一般的にエピタキシャル成長が行われる 800 °C 程度の基板温度で成長させた場合、 2×1 および 1×2 構造の周期構造のパターンが観察される。このダイヤモンド {001} ホモエピタキシャル成長表面についての大気中の STM 観察で得られた典型的な像を Fig. 1 に示す。[110] および $[\bar{1}\bar{1}0]$ の 2 つの直交する方向に伸びた 5 Å 間隔の帯状のパターンが全面を覆っているのが見られ 2×1 、 1×2 構造に対応する。

この 2×1 、 1×2 構造の表面原子モデルとしては、表面の隣り合った炭素原子が互いに結合してダングリングボンドを減らしている Si {001} 清浄表面の構造モデルと類似のダイマー構造が考えられるが、ダイヤモンドの CVD 成長は水素を主成分とするプラズマ中で行っていることを考慮すると、Fig. 2a のようにさらに水素が吸着している構造¹⁹⁾ が考えられる。高分解能電子エネルギー損失分光¹⁰⁾ や和周波数による実験で、水素が検出されたことが報告されていることからこのモデルが妥当であると考えられる。

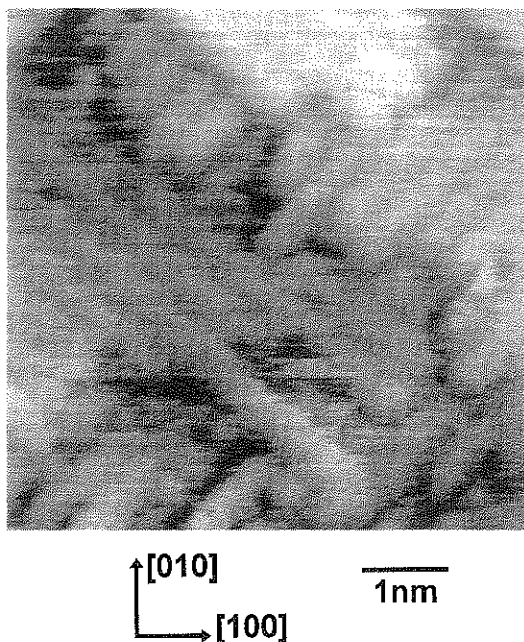


Fig. 1 STM image of diamond {001} homoepitaxial film observed in air.

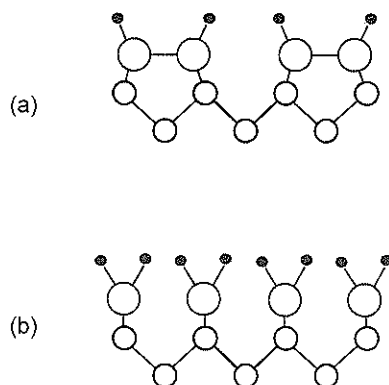


Fig. 2 Atomic structure of diamond {001}. Empty and filled circles indicate carbon and hydrogen atoms, respectively. a) 2×1 -H, b) 1×1 -2H

多くの場合、ホモエピタキシャル成長後のダイヤモンド {001} 表面では 2×1 構造が観察されるが、成長温度が比較的低温の場合には 1×1 表面となる⁸⁾。また、 2×1 表面にも部分的に 1×1 構造が形成される¹⁰⁾ ことも報告されており、これについては Fig. 2b のような構造が考えられる。

Fig. 1 は大気中で観察した STM 像であるが、超高真空中で観察しても同様の像が観察できる。Fig. 3(a), (b)

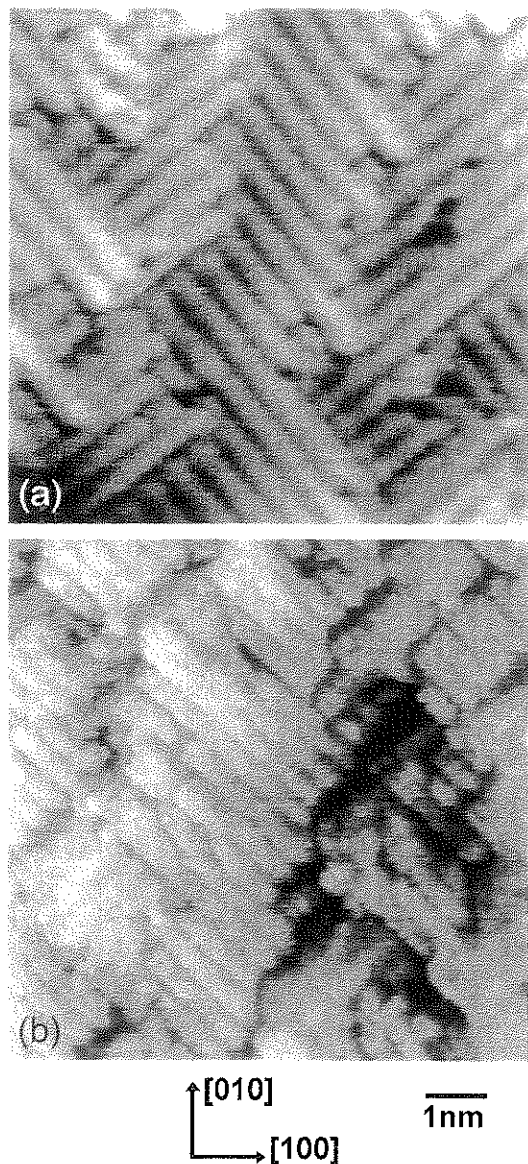


Fig. 3 STM image of diamond {001} homoepitaxial film observed in UHV after annealing at (a) 400°C, (b) 900°C.

はBドーピングしたホモエピタキシャル膜をBドーピング膜に通電し、超高真空中で400°C、900°Cに加熱した後のSTM像である。両者は異なったトンネル電流-電圧特性を示すことから、前者はアズグロウン (as grown) と同じ水素吸着したダイマー構造、後者は清浄な、すなわち水素吸着のないダイマー構造と考えられる。さらに高い温度で加熱すると電子回折図形では基本格子反射、2倍周期の反射とも消滅し、STMでも原子像は見られなくなる。

Fig. 1, Fig. 2(a) のSTM像で特徴的なことは、ダイマ

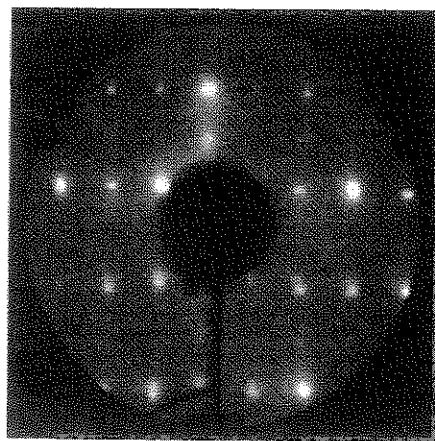


Fig. 4 LEED pattern of a diamond {001} single-domain 2×1 surface.

ー列ひとつひとつが独立に1段下のテラス上に伸びだしているのが見られることである。ダイヤモンド {001} 表面上の1原子層ステップには2種類のステップ、すなわち上のテラスのダイマー列がステップに平行となる S_A ステップと、垂直となる S_B ステップとが考えられる¹⁷⁾が、ダイマー列の独立な伸長は S_B ステップにおいておけると考えられる。ダイヤモンドと同じ結晶構造を持ったSiの{001} 2×1 , 1×2 表面上のMBE成長については原子層程度のダイマー列が伸びたような非等方的な形状の島が形成されることが報告されている¹⁸⁾。ダイヤモンド {001} のCVD成長は数10 Torr、一方SiのMBE成長は 10^{-10} Torr前後の超高真空中という大きな成長雰囲気の違いにもかかわらず、両者の結晶構造が同じであることから、成長機構の間にはダイマー列の伸長という高い類似性があるといえる。

上記のように、通常ダイヤモンドの {001} 表面では 2×1 と 1×2 の互いに90°回転した表面構造が形成されている。わずかにオフしたSiの {001} 表面では、一方のドメインのみに覆われたシングルドメイン 2×1 表面が形成されることが知られている¹⁹⁾。ダイヤモンドにおいても[110]方向に傾いた基板上では、オフ角と成長条件によってはシングルドメイン表面が形成されることが確認された⁵⁾。Fig. 4は、メタン濃度2%で、[110]方向に4.3°傾いた {001} 基板上にエピタキシャル成長した表面のLEED図形である。回折点は一方からのものが圧倒的に強く、ほぼシングルドメインの表面が形成されている。このようなシングルドメイン表面はダイヤモンド {001} では、オフ角を4°以上に大きくし、低メタン濃度で成長させることにより得られることがわかった。シリコンのシングルドメイン表面と比べてかなり大きな

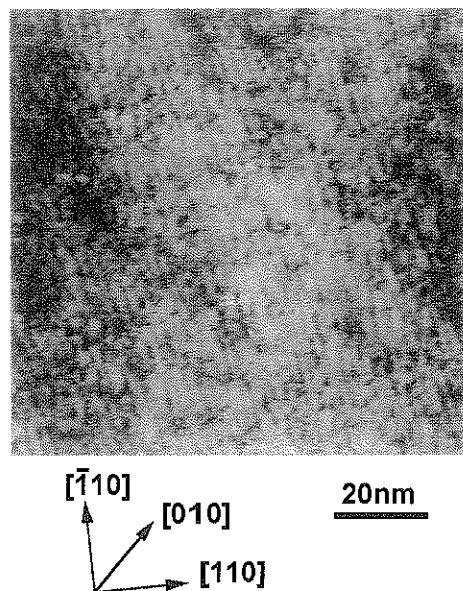


Fig. 5 STM image of a diamond {001} single-domain 2×1 surface.

オフ角を必要とすることが異なるが、これは両者の表面拡散距離の違いと解釈できる。この表面はSTM観察ではFig. 5のように1方向のステップが観察され、通常のダイヤモンドエピタキシャル表面に比べて平坦性が高いことがわかった。この結果はダイヤモンドにおいても、層状成長が可能であることを示すものと考えられる。

ダイヤモンド {001} エピタキシャル成長は、テラス上へのダイマーの核発生およびダイマー列の伸長の形で成長する。これが長時間にわたって維持できれば大きな単結晶を気相合成できることになるわけであるが、それを阻害するのが非エピタキシャル粒子や成長丘^{20~22)}などのマクロな欠陥の形成である。

CVD法によるダイヤモンドは5回対称あるいは正20面体などの多重双晶粒子がしばしば観察されるように{111}双晶が形成されやすいことが知られている。エピタキシャル膜上に見られる非エピタキシャル粒子の多くはFig. 6のように基板またはエピタキシャル膜表面の微小な{111}面を双晶面として形成された双晶粒子と考えられるものである。

成長丘は何らかの原因で成長速度が他のところよりも大きくなった地点からステップがまわりに放出されるために形成されると考えられるが、やはり双晶を原因としているものがあることがわかった。すなわち、Fig. 7のように2つの{111}双晶面で挟まれた領域と正常なエピタキシャルの間に形成される凹入角の効果により成長

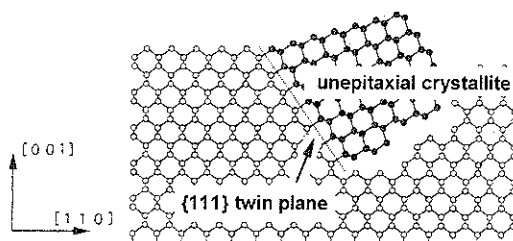


Fig. 6 Twin crystallite on diamond {001} homoepitaxial film.

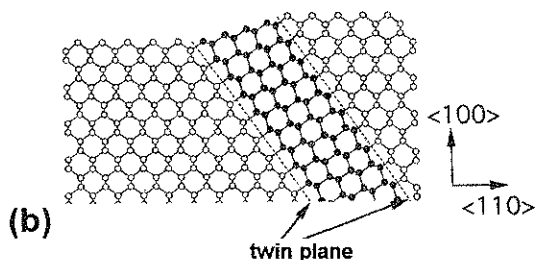
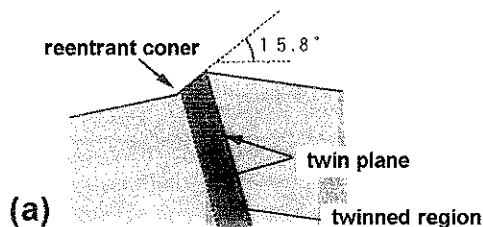


Fig. 7 Growth hillock induced by a twinning structure on diamond {001} homoepitaxial film.

速度が増加していることによるものである。

このような異常成長は、成長条件により²³⁾あるいはオフした基板を用いることにより²⁴⁾低減できることが報告されている。

4. {111} ホモエピタキシャル成長

ダイヤモンド {111} 基板上に気相からホモエピタキシャル成長した膜のLEED図形では、{001} 基板上のホモエピタキシャル膜の場合とは異なり超構造による回折点は観察されない。すなわち、バルクを単純に切った場合と同じ周期性を持った 1×1 基本周期構造が観察される。

この表面の100 nm四方の範囲のSTM像をFig. 8(a)に示す。三角形の島状に成長しており、島の上部には平坦な{111}表面が部分的に形成されているものの、非常に急峻で深い谷も見られる凸凹な表面であることがわか

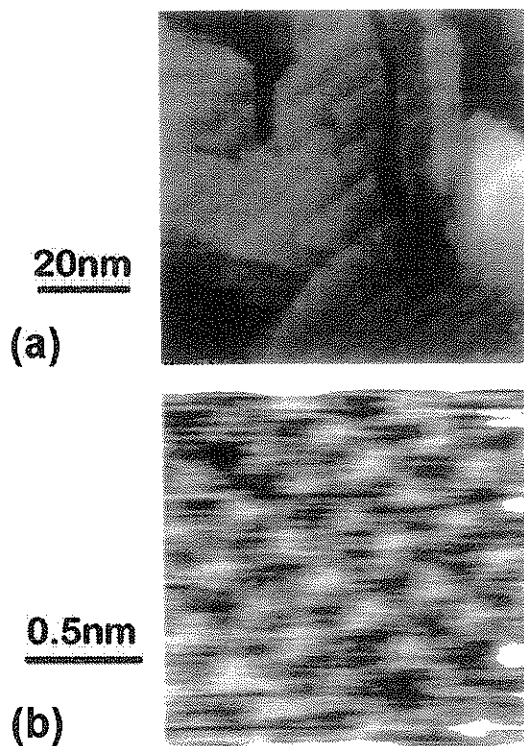


Fig. 8 STM image of a diamond {111} homoepitaxial film.

る。Fig. 8(b) は、三角形の島の上部の比較的平坦な部分についての高倍率のSTM像である。2.5 Å間隔で明点が三角形に並んでいるのが見られる。これはLEEDで見られる 1×1 構造に対応する。この 1×1 構造についての構造モデルは、理想表面に1原子層の水素が吸着した単純なモノヒドライド構造とメチル基で表面が覆われたものと言ってよいトリヒドライド構造が考えられている。トリヒドライド構造では隣り合ったメチル基の水素間での反発を、メチル基の回転とC-H結合のわずかな傾きにより回避することで安定化すると計算結果も報告されている。しかしながら、実験では双方のモデルを支持する結果があり、結論は得られていない。実験により異なった結論が得られている1つの原因としては、{111}ホモエピタキシャル表面が{001}に比べて凸凹の多い表面であることが考えられる。

{111}ホモエピタキシャル膜の表面構造については 1×1 構造しか報告されていないが、STMにより局所的に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造がこれまでに観察されている^{9,13)}。局所的な構造であるため構造解析は行われていないが、メチル基が $\sqrt{3}$ 周期に吸着したモデルと炭素原子のトライマーによるモデルの2つが提案されている。

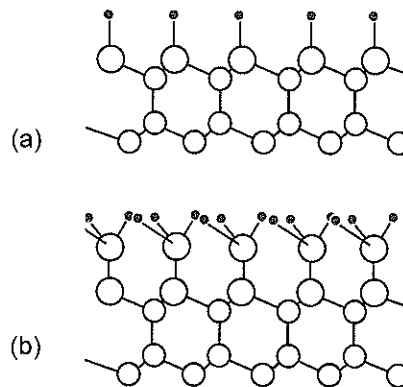


Fig. 9 Atomic structure of diamond {111}. Empty and filled circles indicate carbon and hydrogen atoms, respectively. (a) monohydride, (b) trihydride

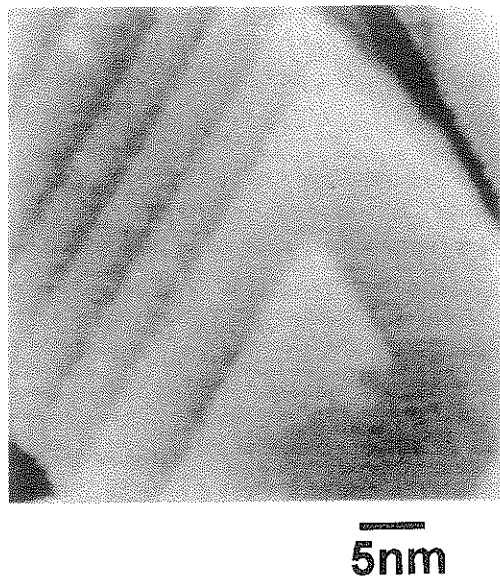


Fig. 10 Spiral step on a diamond {111} homoepitaxial film.

{111}エピタキシャル表面上で観察されたステップは多くが $\langle 112 \rangle$ 方向のバイレイヤーのステップであり、結果的に三角形の構造が形成される。ステップは{001}表面のステップに比べて原子オーダーで直線的な形状である。この結果は、{111}表面での成長がバイレイヤー単位でキンクで主に起こっていることを示唆するものと考えられる。

{111}ホモエピタキシャル表面は一般に{001}よりも凸凹が激しいが、その原因は三角形の構造が形成されることにある。このような構造はSEMにより観察されていた²³⁾が、STM観察により螺旋転位による成長が

寄与することがわかっている。**Fig. 10**は{111}ホモエピ膜上の三角形の構造の頂部に見られる螺旋転位の中心である⁶⁾。このような転位による成長は多結晶膜の{111}面においても報告されている¹⁹⁾。{111}ホモエピタキシャル成長の多くの場合このような三角形の島が形成されることから、螺旋転位による成長が支配的なフランク機構により成長しているものと考えられる。

5. 結 語

CVD法により{001}、{111}単結晶基板上にホモエピタキシャル成長したダイヤモンド表面についてのSTM、電子回折による観察例を報告した。それぞれの表面についての成長様式は以下のようにまとめられる。

・{001}エピタキシャル膜では 2×1 、 1×2 ダイマー構造が観察され 2×1 ダイマー列の伸長により成長する。

・{111}エピタキシャル膜は 1×1 の周期性が見られ、螺旋転位による成長が支配的なフランク機構での成長。

今回報告した表面観察結果は、並行して進めている表面の化学反応や計算機シミュレーション等を加味することにより、ダイヤモンドの気相合成機構の解明に貢献できるものと期待している。

文 献

- 1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L183 (1982).
- 2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Cryst. Growth **62**, 642 (1983).
- 3) H. Nakahata, T. Imai and N. Fujimori: Proc. of 2nd Int. Symp. on Diamond Mater. (Electrochem. Soc. Washington D. C., 1991) p. 487.
- 4) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1063 (1991).
- 5) T. Tsuno, T. Tomikawa, S. Shikata, T. Imai and N. Fujimori: Appl. Phys. Lett. **64**, 572 (1994).
- 6) T. Tsuno, T. Tomikawa and S. Shikata: J. Appl. Phys. **75**, 1526 (1994).
- 7) T. Tsuno, T. Imai, S. Shikata and N. Fujimori: Proc. of 4th Int. Conf. on New Diamond Sci. and Technol. (1994) p. 241.
- 8) T. Imai, T. Ueda, Y. Yamamoto, T. Tsuno and N. Fujimori: Proc. of 3rd IUMRS Int. Conf. on Advanced Mater. B (1993, Tokyo) p. 1483.
- 9) H. Sasaki and H. Kawarada: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1771 (1993).
- 10) H. Kawarada, H. Sasaki and A. Sato: Phys. Rev. B **52**, 11351 (1995).
- 11) H.G. Maguire, M. Kamo, H.P. Lang, E. Meyer and K. Weissendanger: Diamond and Relat. Mater. **1**, 634 (1992).
- 12) H.G. Busmann, H. Sprang, J.V. Hertel, W. Zimmermann-Edling and H.J. Günterodt: Appl. Phys. Lett. **59**, 295 (1991).
- 13) T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busman and W. Zimmermann-Edling: Diamond and Relat. Mater. **3**, 966 (1994).
- 14) T. J. Kreutz, R.E. Clausen, L. Heatherly, R.J. Warmack, T. Thundat, C.S. Feigerle and K. Wandelt: Phys. Rev. B. **51**, 14554 (1995).
- 15) A.V. Hamza, G.D. Kubiak and R.H. Stulen: Surf. Sci. **237**, 35 (1990).
- 16) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, M. Kamo and Y. Sato: Diamond and Relat. Mater. **3**, 975 (1994).
- 17) D. C. Chadi: Phys. Rev. Lett. **59**, 1691 (1987).
- 18) R. J. Hamers, U. K. Koeler and J. E. Demuth: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 195 (1990).
- 19) N. Aizaki and T. Tatsumi: Surf. Sci. **174**, 658 (1986).
- 20) M. Kamo, H. Yurimoto and Y. Sato: Appl. Surf. Sci. **33/34**, 553 (1988).
- 21) M.P. Everson, M.A. Tamor, D. Scholl, B.R. Stoner, S.R. Sahaia and J.P. Bade: J. Appl. Phys. **75**, 169 (1994).
- 22) T. Tsuno, T. Imai and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4039 (1994).
- 23) H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 34 (1990).
- 24) W.J.P. van Enkevort, G. Janssen, W. Vollenberg, J.J. Schmer, L.J. Gilling and M. Seal: Diamond and Relat. Mater. **2**, 997 (1993).
- 25) K. Hirabayashi and N.I. Kurihara: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1901 (1990).