化学気相合成ダイヤモンド(100)の表面酸化過程の走査トンネル顕微鏡, 光電子放出顕微鏡及びX線光電子分光による評価*

中村 純^{*1}・伊藤 利道^{*1}

Characterization of the Oxidized CVD Diamond (100) Surfaces using STM, PEEM and XPS

Jun NAKAMURA and Toshimichi ITO

Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

(Received November 4, 2004, Accepted February 12, 2005)

We have investigated atomic structures of B-doped microwave-plasma chemical-vapor-deposited (CVD) diamond (100) surfaces using an ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope (STM), photoelectron emission microscopy (PEEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). STM images taken from the diamond surfaces at the various oxidation stages reflected corresponding surface structures, from which the oxygen sites and oxidization process of the as-grown CVD diamond were discussed. PEEM images demonstrated a rather high electron emissivity of the as-grown CVD diamond surface and decreasing emissivities after light oxidation. XPS spectra taken from these surfaces demonstrated corresponding changes in shape with oxidation.

1. はじめに

化学気相合成法 (CVD: chemical vapor deposition) により作製されたダイヤモンド¹⁾の as-grown 表面は水素終端化されており, 負性電子親和力 (NEA: negative electron affinity)^{2,3)}や p 型の表面電気伝導^{4,5)}といった興味深い物性を示す. このような as-grown 表面を酸化処理すれば, NEA や電気伝導性は失われるため, 水素終端状態と酸化状態を適切に使い分けることによりダイヤモンド表面の電気的特性を制御できる. これらの特性はその表面の修飾状態に強く関係するが, その機構については十分には解明されていない. 特に水素終端表面を酸化処理した CVD ダイヤモンド(100)表面については, 酸素の結合位置さえもよくわかっていない. そこで本研究では, CVD ダイヤモンド修飾表面の原子構造や電子構造について調べるため, マイクロ波プラズマ (MWP: microwave plasma) CVD により作製したホモエピタキシャル単結晶(100)ダイヤモンドに対して, 緩やかな酸化により表面修飾状態を変化させ, その特性について様々な手法を用いて評価した.

2. 実験方法

MWPCVD ホモエピタキシャルダイヤモンドを成長させる基板には, 市販の高温高圧合成 Ib(100)ダイヤモンドを用いた. 同基板の結晶欠陥や不純物からの影響を避けるため, アンダーブレイクダイヤモンド専用合成装置を用いて, 最初にアンダーブレイクダイヤモンド層をバッファ層として MWPCVD ホモエピタキシャル成長させた. この時の合成条件は CH₄ (ガス流量 10 sccm), H₂ (同 240 sccm), マイクロ波出力 3.8 kW, 及び気体圧力は 16 kPa とした. 放射温度計で測定した合成中の試料温度は約 950°C で, バッファ層の膜厚は約 2 μm

であった. 本研究では酸化状態についての測定を行うため, 酸化表面でも導電性を有するボロンドープダイヤモンド薄膜を高温高圧合成ダイヤモンド基板上に成長させた⁶⁾. このためバッファ層を堆積した試料をボロンドープダイヤモンド合成用の装置に移し, ボロンドープ層を追成長した. ボロンドープ層のホモエピタキシャル成長は, CH₄ (ガス流量 1.0 sccm), H₂ (同 98.0 sccm) 及び水素希釈した B(CH₃)₃ (B(CH₃)₃/H₂ = 100 ppm, 同 1.0 sccm) の混合ガスを使用し, 5 kPa の全圧力で行った. 合成時の MW 出力は 300 W, 試料温度は 800~900°C であった. H₂ ガス以外の供給を停止しボロンドープ層の合成を終了し, 引き続き水素プラズマを試料に 5 分間照射した. 作製した試料は大気中を介して各実験装置の真空チャンバーに導入した. また試料の表面酸化処理は 1 atm での酸素雰囲気中のアニールによって行った. 各測定時の真空チャンバー内の圧力は, 走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscope) と光電子放出顕微鏡 (PEEM: photoelectron emission microscope) では 1 × 10⁻⁷ Pa 以下, X 線光電子分光 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) では 1 × 10⁻⁶ Pa 以下であった. PEEM と XPS の励起光源はそれぞれ重水素ランプ, Mg Kα 線を用いた. XPS 測定時の通過エネルギーは 40 eV, エネルギー分解能は 25 meV であった.

3. 結 果

3.1 STM による微細構造の観察

作製した CVD ダイヤモンド試料の as-grown 表面の典型的な STM 像を Fig. 1(a) に示す. as-grown 試料表面では, [011] 方向に伸びた 0.50 nm 間隔の原子列構造が多く観察された. これは Fig. 2(a) に示すような 2 × 1 構造を反映するものであり, as-grown 試料は水素終端(100)超構造表面を少なくとも部分的には持つことが分かる. また, アモルファス的な構造も観察されているが, これは急激なプラズマ照射終了プロセスに起因した非平衡表面状態か表面付着物によるも

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Fig. 1 UHV STM images taken from a H-terminated B-doped (100) diamond sample: (a) as-grown surface with a sample bias of +2.50 V and tunneling current of 1.20 nA; after 30 min annealing in 1-atm O₂ environment at (b) 250 and (c) 400°C using sample biases of +2.70 and +2.10 V with tunneling currents of 1.40 and 1.20 nA, respectively.

のと考えられる。

この試料をSTMチャンバーより取り出し、表面を弱く酸化させるため250°Cでの酸素雰囲気中アニールを30分行った後、再びSTMチャンバーに入れて観察されたSTM像の一つが**Fig. 1(b)**である。250°Cでの酸素アニール後も**Fig. 1(a)**のような0.50 nm間隔の列構造も得られたが、明らかに列構造の間隔がそれとは異なる約0.30~0.35 nmの列構造が観察された。本研究でのSTM測定では、チップと試料との間にかかるバイアス電圧をチップから試料に電子が流れる方向(正のサンプルバイアス)に設定している。この場合、得られるSTM像は表面付近の反結合軌道を反映したものとなり、2×1構造ではC-H結合の反結合軌道が反映されている。観測された列間隔の値と弱い酸化状態とを考慮すると、**Fig. 2(b)**に示すような2×1構造の表面ダイマーのC-C結合に酸素が部分的に結合した4×1構造を反映していると考えられる。即ち、観測されたSTM像には、C-H結合とC-O結合の反結合軌道が反映され、列間隔が0.30~0.35 nmの4×1構造が得られたと考えられる。この酸化サイトは理論計算で推定される結果⁷⁾にも良く一致している。なお、負のサンプルバイアスの場合、as-grown表面ではC-H結合の結合軌道を反映する**Fig. 1(a)**とは大きく異なる特徴をもつ像が得られるのに対し、酸素アニール後の試料では電子を表面から取り出すにはエネルギー障壁が高すぎるため、STM像を得ることができなかった。

Fig. 2 Schematic illustrations showing atomic structures with anti-bonding orbitals for CVD diamond (100) surfaces expected at various oxidized stages. (a) H-terminated, (b) partially oxidized and (c) fully oxidized surfaces. The amounts of H atoms are 1 monolayer ($=1.57 \times 10^{15}$ atoms/cm²) in all the cases while the amounts of O atoms are 1/4 and 1/2 monolayers in (b) and (c), respectively.

更に酸化した表面を得るため、同一試料を更に400°Cで30分間酸素雰囲気中アニールを行った。この酸化状態でSTM観察して得られた像を**Fig. 1(c)**に示す。この像では列間隔が0.25 nmの構造が多く見られ、これは4×1構造ではまだ酸化されていなかったダイマー構造の表面C-C結合が全て酸化された**Fig. 2(c)**のような表面原子構造を反映していると考えられる。さらに500°C 30分間の酸素雰囲気中アニールした試料では正のサンプルバイアスでもトンネル電流が流れなくなり、STM像は得られなかった。

以上から、水素終端されたCVDダイヤモンド(100)表面は、**Fig. 2(a)~(c)**のような過程で酸化されていくと考えられる。この酸化過程では表面の水素がas-grown表面に対して全く減っておらず、500°C以下のアニールでは表面近傍の水素は脱離しないという結果^{8,9)}と一致している。

3.2 PEEMによる電子放出率の測定

CVDダイヤモンド表面の酸化状態とその電子放出率の関係を調べるため、各酸化状態においてPEEM観察を行った。**Fig. 3(a)**はCVDダイヤモンドを合成してすぐに測定を行ったas-grown試料表面に対するPEEM像である。わずかに濃淡があるが、非常に明るい像でNEA状態を反映したほぼ一様な電子放出であることがわかる。この試料を大気中で約1ヶ月保管した後のPEEM像は、**Fig. 3(b)**のように暗い像となり、**Fig. 3(a)**との信号強度比は約1/4であった。これはas-grown水素終端CVDダイヤモンド表面の電子親和力が増加したことを意味する。また、as-grown CVDダイヤモンドを250°Cで酸素アニールした後PEEM観察をすると、信号が弱く明瞭な像を得ることができなかった。即ち、この酸化により、試料表面の電子親和力は正の大きな値に変化したことが分かる。as-grown CVDダイヤモンドにおける全光電子電流の酸化依存性に関する報告によると、0.05原子

Fig. 3 PEEM images taken from an area of $100 \times 60 \mu\text{m}^2$ in as-grown CVD diamond (100) surfaces: (a) before and (b) after 1 month storage in the air.

層 ($= 1.57 \times 10^{15}$ 原子/ cm^2) 程度の酸素吸着で電子親和力はほぼゼロとなり、0.1原子層程度では0.6 eV程度の正の電子親和力が観測されている¹⁰⁾。STM観察では250℃の酸素アニール後もas-grownと同じ 2×1 構造が多く残っており、その領域はNEA表面であると推定されるにも拘わらず、PEEM観察では明瞭な電子放出が確認できなかった。これは、PEEM像は、同一結晶からなる試料(領域)の場合、メゾスコピックな領域について平均化された電子親和力が反映された像となることを意味している。

3.3 XPSによる表面酸素量の評価

as-grown CVDダイヤモンドの酸化処理後の表面酸素量についてXPSで評価を行った。Fig. 4は、酸素雰囲気下で250℃、400℃、500℃でアニールした試料のXPSスペクトルである。アニール温度が上昇するに従ってC1sスペクトルのピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしており、表面酸化の進行により試料の仕事関数が増大していることが示唆される。次にO1sピークに注目してみると、250℃、400℃、500℃でのアニール後、その強度比はおよそ2:3:4となっている。この比は、理想的な酸化状態であるFig. 2(b)と2(c)における酸素量比が二倍であることとは一致せず、酸化過程の不均一性が示唆される。実際、STM観察結果は、限られた表面領域でFig. 2(b)や2(c)の構造をとっていることを示しており、250℃で1/2原子層分、400℃で1原子層分の酸素が結合する訳でもない。他方、酸素が最表面にあるのに対し、炭素は大部分がその下側にあることを考慮すると、酸化によるC1sとO1sピークのエネルギーシフト量の相違は、酸素吸着により形成された表面電荷二重層の静電ポテンシャルの変化が、酸素と最表面炭素との間またはその近傍で生じるモデル¹⁰⁾を支持している。なお、250℃でのアニール後に観測されたC1sピークの高結合エネルギー側の幅広い成分、及び、O1sピークの高結合エネルギー側の成分は、その後より高い温度で行なわれたアニールにより共に観測されなくなっていることから、後者のアニール中に除去された表面付着酸素含有炭素化合物によるものである。

4. ま と め

MWPCVD ボロンドープダイヤモンド表面構造の酸化に

Fig. 4 XPS spectra taken from CVD diamond (100) surfaces after 30 min oxidation at 250, 400 and 500°C: (a) C1s spectra and (b) O1s spectra. The three annealing processes were subsequently performed for a given specimen.

よる変化について超高真空STM、PEEM及びXPSを用いて調べた。水素終端したas-grown表面は、酸素雰囲気中でのアニールにより酸化が進行し、 2×1 構造から、2つのダイマー毎に酸素原子を一個含む 4×1 構造を経て、全ダイマーのC-C結合が酸化された構造へと変化することで説明されるSTM像が得られた。これに対応する電子放出率の変化をPEEMによって測定したところ、as-grown表面ではNEAであることを反映して高い電子放出が見られたが、250℃で酸素雰囲気中アニールを行った後ではすでに測定可能な信号強度が得られないほどの低い電子放出率となり、同一材料内で平均化された仕事関数がPEEM像に反映されることが判明した。またXPS測定からは上記表面酸化過程モデルに矛盾しない結果が得られ、C1sとO1sのエネルギーシフト量が異なることから、吸着酸素と最表面炭素との間またはその近傍に電荷二重層が形成されていることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金(No. 13450128)の助成を得て行われたものである。

〔文 献〕

- 1) B. V. Spitsyn, L. L. Builov and B. V. Deryagin: J. Cryst. Growth, **52** (1981) 219.
- 2) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman: Phys. Rev., B **20** (1979) 624.
- 3) J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc and R. J. Nemanich: Phys. Rev., B **50** (1994) 5803.
- 4) M. I. Landstrass and K. V. Ravi: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 975.
- 5) T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) 1446.
- 6) J. Nakamura, S. Fukumoto, T. Teraji, H. Murakami and T. Ito: Appl. Surf. Sci., **216** (2003) 59.
- 7) H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisako, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N. Gamo and T. Ando: Phys. Rev., B **61** (2000) 11025.
- 8) C. Su and J.-C. Lin: Surf. Sci., **406** (1998) 149.
- 9) H. Yagi, A. Hatta and T. Ito: Appl. Surf. Sci., **137** (1999) 50.
- 10) M. Yokoyama and T. Ito: Appl. Surf. Sci., **162-163** (2000) 457.