

「単一分子・原子レベルの反応制御」  
平成 8 年度採択研究代表者

安藤 寿浩

(無機材質研究所 主任研究官)

## 「ダイヤモンド - 有機分子の化学結合形成機構と制御」

### 1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトの特徴は、無機結晶であるダイヤモンド表面を微視的、化学的には有機化合物類似の系であるにとらえ、ダイヤモンド表面の有機化学修飾、および単結晶表面での化学吸着状態と固体の電子状態との関連、また表面の化学反応性を明らかにしていくことでことである。

本研究を進めることによって、ダイヤモンドと有機分子が直接結合した新しい材料系の設計、特定分子を単結晶表面の特定の格子点に配置することなど、安定な極微細構造を持つ素子製作の基盤技術への発展が初めて可能となる。一方ではダイヤモンド気相合成のメカニズムの解明など、表面反応の制御による結晶成長が一分子・一原子レベルで理解、制御できることとなる。

### 2. 研究の実施内容

これまでの研究によって、良質なダイヤモンド単結晶表面の調整が可能となり、水素、酸素等の化学吸着状態もかなり詳細まで明らかになってきている。基礎研究としては、今後これらダイヤモンド表面での静的な原子状態の研究から反応性および反応機構の解明へ向けて、動的な現象の研究へと進みたい。表面化学吸着種と負の電子親和状態など表面に現れる特異な現象との関連を調べていくとともに、新しい結晶合成法の提案につなげていく。ダイヤモンド表面の水素化学吸着状態に関しては、詳細に実験が進み、その吸着構造と反応性について明らかになってきている。水素吸着状態ではダイヤモンド表面は低い仕事関数、負の電子親和性を示し、また p 型の表面伝導性を示す。これが酸素との反応によって表面が酸化するに従って仕事関数の増大とともに電子親和性が正に移り、また表面伝導性が失われていく。これらダイヤモンド表面に一分子・原子レベルで存在する水素、酸素の構造変化とそれによって誘起される表面物性との関連が次第に明らかになっている。また、ダイヤモンド表面へのメトキシ基などのアルコキシ基、アミド結合を介した比較的大きな分子種での化学修飾に関しても研究を進めており、これら積極的に導入した表面官能基の電子授受による表面仕事関数や電子親和性などの物性の制御も行っている。

ダイヤモンド表面反応と結晶中への不純物導入に関しても、表面吸着種の研究結果の予測から新たにn型半導体合成が可能となった。ダイヤモンド表面と硫黄との反応性に注目し、硫黄の添加によって、結晶成長の様子が大きく変化し、良質の結晶が得られることとともに、硫黄がダイヤモンド結晶中に取り込まれることを明らかにした。この結果、n型半導体ダイヤモンドの合成が可能となった。これまでにダイヤモンド半導体に関しては、n型半導体の特性を示す合成の報告例はなかった。基礎的な表面反応の研究が実用的な結晶成長に結びついた典型的な実施例である。半導体ダイヤモンド合成や表面の負の電子親和状態の調整は、p/n 接合デバイスや電界電子放出素子など応用にも直結するので、本プロジェクト研究で得られる情報をこれらの応用研究の分野の研究者へも提供していくことが重要になると考えている。これら半導体ダイヤモンドはこれまでの電子デバイスへの応用のほか、その表面の化学的安定性と広いバンドギャップを利用して、電気化学反応性への電極応用が大きな特徴になっており、半導体ダイヤモンドを電極としたフッ素化反応などの研究を進めている。

現在具体的に進めているテーマ名は以下の実施体制に示した。全体としては、テーマを3つの目的に分けて進めている。第一にはダイヤモンド表面の有機化学修飾に関する研究。第二は原子オーダーで整った単結晶ダイヤモンド表面を調製し、その表面を用いた反応機構に関する研究。第三は立方晶窒化硼素表面などダイヤモンド結晶以外の結晶系への表面修飾の適応と表面物性との関連に関する研究である。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, and T. Ando, "Homoepitaxial (111) Diamond Grown by Temperature-controlled Chemical Vapor Deposition", *Journal of Materials Research*, 14, 3518 (1999).

M. N.-Gamo, K. P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, "Surface Morphology of Homoepitaxially Grown (111), (001), and (110) Diamond by Low Energy Electron Diffraction and Reflection High-energy Electron Diffraction", *Journal of Vac. Sci. Technol. A* 17, 2991 (1999).

K. Ushizawa, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, Y. Sato and T. Ando, "Surface-enhanced Raman Spectroscopic Study of Hydrogen and Deuterium Chemisorption on Diamond (111) and (100) Surfaces". *Physical Review*, B 60, R5165 (1999).

I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, and T. Ando, "Sulfur: A Donor Dopant for N-type Diamond Semiconductors", *Physical Review*, B 60, R2139 (1999).

Y. M. Wang, K. W. Wong, S. T. Lee, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, and T. Ando, "Surface Structure of C(100)-(2x1)-H Studied by Quantitative LEED Analysis",

Physical Review B, 59 , 10347 (1999).

K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, S. Tagawa, T. Sugino, and T. Ando, "Surface Conditioning of Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride Film for Negative Electron Affinity", Applied Physics Letters, 74, 28 (1999).

I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "Homoepitaxial Growth and Hydrogen Incorporation on the (111) Diamond CVD", Journal of Applied Physics, 86, 1306 (1999).

F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Touhara, K. Momota, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Electrochemical Fluorination of 1,4-Difluorobenzene Using Boron-Doped Diamond Thin Film Electrode", Electrochemical and Solid-State Letters, 2, 382 (1999).

M. N.-Gamo, K. P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando, "RHEED and LEED Studies of the Homoepitaxially Grown Diamond (111) and (001) Surfaces", Diamond and Related Materials, 8, 693 (1999).

T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, and T. Ando, "RHEED and AFM Studies of Homoepitaxial Diamond Thin Film on C(001) Substrate Produced by Microwave Plasma CVD", Diamond and Related Materials, 8, 701 (1999).

K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Negative Electron Affinity Properties of Cubic Boron Nitride", Diamond and Related Materials, 8, 781 (1999).

H. Tomokage, H. Sato, S. Usami, Y. Kim, H. Kiyota, and T. Ando, "Analysis of Transient Currents due to the Electron Beam Irradiation to Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films", Diamond and Related Materials, 8, 892 (1999).

I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "Hydrogen Incorporation Control in the High Quality Homoepitaxial Diamond (111) Growth" Diamond and Related Materials, 8, 1291 (1999).

K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Hydrogen Desorption and Etching on Cubic Boron Nitride", Diamond and Related Materials, 8, 1296 (1999).

H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, K. Inoue, I. Saito, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Electron Field Emission from Diamond-like Carbon Films Deposited by Electrolysis of Methanol Liquid" Applied Physics Letters, 75, 2331 (1999).

Y. D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage, and T. Ando, "Direct Observation of Electron Emission Site on Boron-doped Polycrystalline Diamond Thin Films using an Ultra-high-vacuum Scanning Tunneling Microscope", Applied Physics

Letters, 75, 3219 (1999).

T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Diamond Thin Film Grown Homoepitaxially on Diamond (001) Substrate by Microwave Plasma CVD Method Studied by Reflection High-energy Electron Diffraction and Atomic Force Microscopy", Surface Science, 440, 103 (1999).

M. Z. Hossain, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando, and M. Nishijima, "Diels-Alder Reaction on the Clean Diamond (100) 2x1 Surface", Japanese Journal of Applied Physics, 38, 1496 (1999).

K. K. Chattopadhyay, S. Matsumoto, Y. -F. Zhang, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Cubic Boron Nitride Thin Film Synthesis on Silica Substrates by Low-pressure Inductively-coupled R. F. Plasma Chemical Vapor Deposition", Thin Solid Films, 354, 24 (1999).

野洲栄治、安藤寿浩、野村 徹, "ダイヤモンド薄膜上に作製した表面弾性波湿度センサの研究", 日本音響学会講演論文集, 813 (1999).

S. Shimokawa, A. Namiki, T. Ando, Y. Sato, and J. Lee, "Kinetics Study on the Hydrogen Atom-induced Abstraction and Associative Desorption of Deuterium Adatoms from the Si(100) Surface at 573K", Journal of Chemical Physics, 112, 356 (2000).

C. Xiao, M. N.-Gamo, Y. Zhang, H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and T. Ando, "Nonlinear Susceptibility of Second Harmonic Generation Corresponded to the Diamond (100) Surface Structures", Japanese Journal of Applied Physics, 39, 1845 (2000).

T. Sugino, Y. Etou, S. Tagawa, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Field Emission Characteristics of Boron Nitride Films", Journal of Vacuum Science and Technology, B 18, 1089 (2000).

H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisato, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Periodic Density-functional Study on Oxidation of Diamond (100) Surfaces", Physical Review, B 61, 11025 (2000).