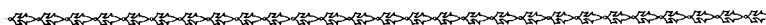


## ダイヤモンド—有機分子の化学結合状態と制御

研究代表者	物質研究所	主任研究員	安藤 寿浩
共同研究者	東北大 多元物質研	教授	楠 勲
	同 東工大 資源研	助教授	和田 昭英
	同 九工大 工学部	教授	並木 章
	同 関西大 工学部	教授	鈴木 俊光
	同 静岡理工科大	教授	古知 政勝
	同 信州大 繊維学部	助教授	沖野 不二雄

### [ ポスター発表 ]

- 1) 分子線・イオンビームとダイヤモンド・シリコン表面の反応 楠 勲
- 2) 表面和周波発生分光法によるダイヤモンド表面水素終端に関する研究 和田昭英
- 3) プラズマCVDにおける水素表面反応の役割 並木章
- 4) ダイヤモンド表面における高分子形成反応 古知政勝
- 5) 三フッ化ホウ素を用いたホウ素添加半導体ダイヤモンドの合成  
およびその電極特性 沖野不二雄
- 6) ダイヤモンド表面のトリフルオロアセチル化 鈴木俊光
- 7) コバルト担持酸化ダイヤモンド触媒を用いる部分酸化反応 鈴木俊光
- 8) 酸化ダイヤモンドを触媒に用いるエタンと二酸化炭素からの  
アセトアルデヒドの生成 鈴木俊光
- 9) ダイヤモンド表面の化学吸着による表面物性の制御に関する研究 蒲生西谷美香
- 10) 接触プラズマCVD法によるダイヤモンド表面上への  
フリルドカーボンナノチューブの生成 蒲生西谷美香
- 11) 液相からのカーボンナノチューブ合成 蒲生西谷美香



**Synthesis and chemical modification of diamond surfaces; Diamond surface reactions and their mechanisms.**

Toshihiro Ando

National Institute for Materials Science; NIMS

The CREST Diamond Research Group is interested in studying physics and chemistry of diamond and related materials surfaces and applies basic surface information to diamond and related materials growth and their surface modification. Plasma assisted chemical vapor deposition was developed to grow diamond single crystal. Atomically flat diamond surfaces are prepared by the homoepitaxial growth. The grown diamond surface can be modified by photo- and thermal- activation with organic molecules. Physical properties of the surface, such as electron affinity, surface conductivity, surface potential, are controlled by the chemical modification of the diamond surface. We also investigate the interaction of catalytic metals with the diamond surface. Diamond surface, especially the oxidized diamond surface is a good catalyst support for hydrocarbon reactions. Nano-sized metal particles of Fe, Ni, Co on the oxidized diamond surface show catalytic activity. We produce carbon nano-structured materials on the diamond surface both in the vapor and liquid phases.

# ダイヤモンド—有機分子の化学結合状態と制御

安藤 寿 浩

物質・材料研究機構 物質研究所 主任研究員

## 1. 研究概要

ダイヤモンド半導体はそのバンドギャップの広さゆえ表面伝導性、表面の負性電子親和性等の特異な性質を発現する。CVD法による不純物のドーピング、ホモ/ヘテロエピタキシー、表面伝導、電子親和性の制御、すべてダイヤモンド表面の関わる重要な研究課題である。また最近では電気化学分野での電極応用、DNAの固定などの生体関連材料との融合、触媒担体への応用、カーボンナノチューブとの複合化といった新たな分野で材料としてダイヤモンドを用いる場合のダイヤモンド表面の重要性が増している。ダイヤモンドは言うまでもなく炭素単体の典型的な結晶であり、炭素原子を中心とする有機化合物の延長でもある。本研究チームでは、ダイヤモンド、特にその表面を無機結晶固体と有機化合物のインターフェースであるとの考えから、ダイヤモンドの結晶成長およびダイヤモンド表面の化学修飾、ダイヤモンド表面の反応性の研究を行ってきた。以下にいくつかの具体的テーマについて研究経過と成果の概要を示す。

ダイヤモンド表面炭素と異種原子、特に水素、酸素、ハロゲン族との化学結合とその反応性について研究を進め、ダイヤモンド表面の化学吸着構造を調べ、表面炭素原子の化学的反応性を研究することによって、熱力学的に安定相ではないダイヤモンドの気相合成の成長メカニズムが理解されることとなる。さらにその表面状態を積極的に制御できれば、新しい合成法、新しい物質系への手がかりを与えるものと期待される。その一例として有機液体中でダイヤモンド表面上へカーボンナノチューブの生成を試みた結果を示す。

## 単結晶ダイヤモンド(001)面の調製

本研究プロジェクトを進める第一条件として原子レベルで制御された良質ダイヤモンド半導体結晶の合成が必要である。本研究ではダイヤモンドの気相合成におよぼす不純物の影響と結晶中への取り込みを詳細に調べることにより、原子レベルでより制御されたBドーピングp型半導体ダイヤモンド表面の調整が可能となった。微量 $B_2H_6$ が与える成長表面形態への影響を原子間力顕微鏡により調べ、表面平坦化と結晶性との関連を明らかにした。B取り込み量と自由励起子および束縛励起子発光との関連を明らかにした。またダイヤモンド表面に対するS(硫黄)の表面反応の研究の結果から、Sが気相成長に及ぼす影響を予測し、S添加による良質ダイヤモンド結晶の成長が可能となった。この結果、n

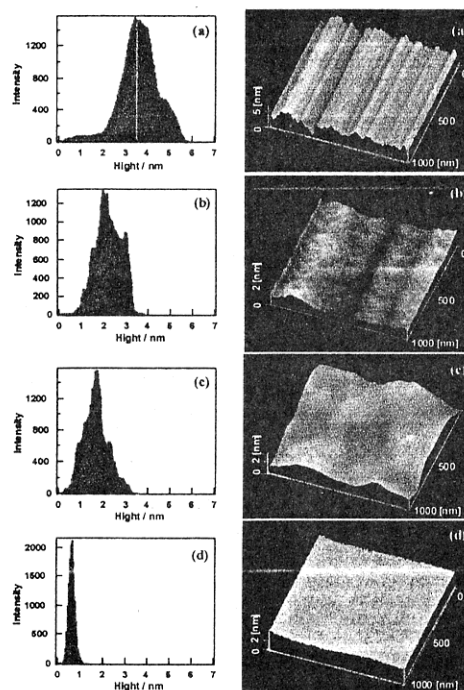


図1 水素プラズマ処理およびホモエピタキシャル成長したダイヤモンド(001)表面のAFM像  
(a) 研磨表面, (b) 水素プラズマ処理表面  
(c) アンドーピング成長表面, (d) B-ドーピング成長表面

型の半導体特性を示すダイヤモンドの合成が可能となった。ダイヤモンド微粒子によって精密研磨された(001)面は約 10nm 程度の凹凸を有しているが、800Wマイクロ波放電による水素プラズマによる表面のエッチングによって凹凸が削られ、表面が平坦化していることが分かる。この平坦化は表面温度、エッチング時間によっても異なるが、表面の温度が800℃、30分の反応による場合で、これがエッチングによる平坦化のほぼ限界であり、3~4 nm 程度となる。ほぼ同じ放電条件、表面温度によるプラズマCVD成長では、結晶表面はさらに平坦化し、1000 x 1000 nm<sup>2</sup> 四方内での高低差が 1~2 nm 程度の凹凸となっている。CVD反応系に B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を数 ppm 添加した B ドープしたダイヤモンド結晶ではさらに平坦化は容易となる。一例として、図 1 は、機械研磨したダイヤモンド(001)表面(a)に、(b)水素プラズマ処理をほどこした場合、(c)不純物をドープしない条件でホモエピタキシャル成長した場合、及び(d)ボロンをドープしてホモエピタキシャル成長した場合に得られた表面の AFM 像及び高さのヒストグラムをそれぞれ示す。(b)、(c)及び(d)のマイクロ波入力は 800 W、基板温度は摂氏 800 度、原料ガスの総流量及び圧力はそれぞれ 500 sccm、50 Torr で一定とした。(c)及び(d)のメタン濃度は流量比で 0.6 % とした。ヒストグラムは、測定領域内における基準面から各測定点までの高さを横軸に、縦軸にはその頻度をあらわしたものである。測定範囲は 1000 nm x 1000 nm 四方である。ヒストグラムプロファイル形状がシャープになることから、ホモエピタキシャルダイヤモンド表面特に B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 添加により成長表面の平滑性が向上することがわかる。

ジボランの添加により成長速度が低下することが結晶質の向上に関係すること考えられてきたが、その反応のメカニズムはまだよく理解されていない。(001)面のホモエピタキシャル成長の結果もこれらの傾向と一致している。ジボランはオレフィンと容易に反応しヒドロホウ素化によって二重結合を解裂するので、ダイヤモンド成長にとって都合の悪い二重結合の生成を抑制する働きが強くその結果ダイヤモンドの結晶成長を手助けしているものと考えられる。最も良い条件では 1000 x 1000 nm<sup>2</sup> 表面の凹凸が 0.2 nm 以下となり原子レベルで平坦化された表面が調製できる。高速反射電子線回折像からも非常に明瞭な菊池パターンが認められ、表面の平坦性の高いことさらには表面近傍の結晶性が高いことが分かる。CL測定からもこの成長層の結晶性が評価できる。バンドギャップ近傍に励起子発光による強くシャープなピークのみが観察された。その他の領域にはまったく発光が認められず、バンドギャップ間に欠陥準位が少ないことを示唆している。励起子発光強度の変化と AFM 観察による凹凸の変化の結果はよく対応しており、表面がより平坦になる成長条件ではバルクの結晶性も高くなっている。結晶表面におけるボロンの存在状態が B ドープホモエピタキシャル成長メカニズムに深く関わると考えられる。このように良質な表面の作成は良質な単結晶合成にも深く関連していることがわかる。本研究で得られた原子レベルで平坦なダイヤモンド(001)表面の STM による原子像を示す。

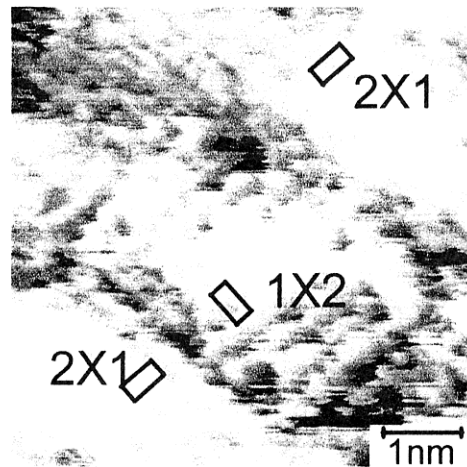


図2 マイクロ波CVD法によって成長したダイヤモンド(001)表面の走査トンネル顕微鏡像

## 電子エネルギー損失分光法および表面和周波発生分光法によるダイヤモンド表面水素終端に関する研究

ダイヤモンド単結晶表面に結合する化学吸着水素の状態は低速電子線を用いた高分解能電子線エネルギー損失分光および表面和周波発生分光法により観察した。2700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  にかけて  $\text{sp}^3$  炭素に水素が結合した C-H の伸縮振動による損失ピークが認められ、ダイヤモンド表面が水素終端されていることが分かる。原料ガスに重水素を用いた場合にはこの C-H のピークは 2150 ~ 2250  $\text{cm}^{-1}$  に移り明確に同位体シフトが観察できる。

表面和周波発生分光 (SFG) 測定は真空容器 (UHV) 内で行い、SFG 光の偏光方向と励起光 (波長固定可視光と波長可変赤外光) の偏光方向の組み合わせを変えたときに観測されるスペクトルの違いに注目した。試料の調製は無機材研グループ (現物質研) が行い、SFG 測定は東工大で行った。

図 3 には偏光の組み合わせを変えた場合の SFG スペクトルの変化を示す。偏光の組み合わせは SFG 光、可視光、赤外光の順番で各偏光を括弧内に示した。偏光の組み合わせに依存して 2 本の振動バンドが 2899  $\text{cm}^{-1}$  と 2924  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたが、2 本のバンドは際だって異なる偏光特性を示した。このような特徴は、2 本の CH 基が  $C_{2v}$  対称を持つ対を作り、かつその 2 回軸は表面に垂直に立っている、としたときの CH 逆対称伸縮振動 (b<sub>1</sub> バンド) と対称伸縮振動 (a<sub>1</sub> バンド) に対する選択則とよく対応しており、水素化 C (100) 表面は  $C_{2v}$  対称を持った dimer ユニットで覆われていることが本研究によって直接証明された。a<sub>1</sub> バンドと b<sub>1</sub> バンドが 2924  $\text{cm}^{-1}$  と 2899  $\text{cm}^{-1}$  とに分かれて現れることも、今回初めて明らかになったことである。DFT 法によるクラスター計算で今回の実験と一致する計算結果を得ていたが、2 個の CH 基の間には C-C 結合が入りこんでいるので相互のカップリングは小さいはずであり、このような分裂が実際に現れるとは予想されなかった。観測されたような 25  $\text{cm}^{-1}$  もの分裂を生じる相互作用として考えられるのは、(1) 隣り合う dimer ユニットの C-H の間のファンデルワールス反発形カップリング、あるいは、(2) 下地の carbon frame を経由した高次の力学的カップリングであるが、表面の化学的・力学的性質と何らかの点で関連しているかどうかという問題を喚起する発見である。

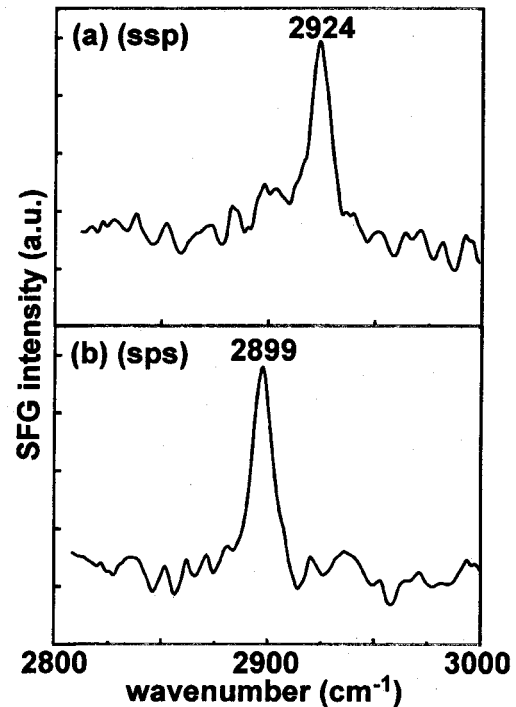


図3 H/C (100) - (2×1) 表面の SFG スペクトル。(a) 偏光条件 SFG: s、可視光: s、赤外: p。(b) 偏光条件 SFG: s、可視光: p、赤外: s。

## プラズマ CVD における水素表面反応の役割に関する研究

我々は、本プロジェクトを通じて、表面科学的手法を駆使しながら、水素原子による表面吸着水素の引き抜き反応の機構解明を行ってきた。これまでの結果を用いて、C, Si, Ge の PECVD 機構を検討してみる。

Si, Ge, 及び C(100) 表面での水素反応の特徴

D 吸着表面に H を照射すると HD の脱離と同時に D<sub>2</sub> の脱離が観測される、  
 $\text{H} + \text{D}/\text{M}(100) \rightarrow \text{D}_2$ ,      Collision-Induced Desorption (CID)

この次数は4に近く、 $D_2$ 生成には都合4個のDが関与する。しかし、この反応はD/C(100)表面では認められなかった。Si, Ge(100)表面での水素反応の特徴は適当な温度において;

- (1) HとH終端表面の反応確率は大変高く、約60%の確率で2水素化シリコン(HSiH)を形成する、
- (2) 約40%の直接的引き抜きはダングリングボンドを形成する。
- (3) HSiHは表面を拡散し、2次反応の結果 $H_2$ を生成し、表面にHSi-SiHを残す。又、ダングリングボンドに遭遇するとそれを速やかに終端し、単一水素化相を維持する。

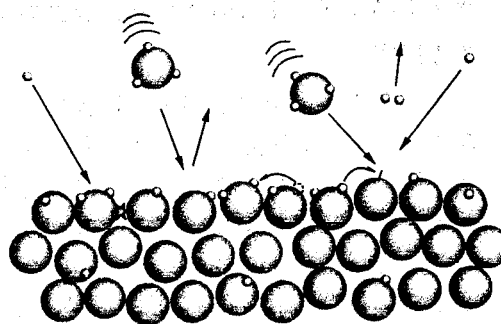


図4 ダイヤモンド表面での水素ラジカル、メチルラジカルの反応モデル

C(100)表面では、我々の実験からは2水素化炭素の存在は熱脱離スペクトル、及び、引き抜き反応に

おいて観測されなかった。また、直接引き抜き反応も観測されず、D/C(100)表面は水素原子に対して至って安定であった。

### 分子線・イオンビームとダイヤモンド・シリコン表面の反応

#### シリコン表面の炭化反応

Si(100) 清浄表面にエチレン( $C_2H_4$ )分子線を照射すると、600°C付近の表面温度で炭化膜成長の前駆段階で $c(4 \times 4)$ の長周期構造が出現することを我々の研究室で発見した。その現象を原子レベルで解明するためにSTM像の変化を追跡し、新たな長周期構造の出現を観測した。これらの研究はシリコン表面の炭化初期過程の解明、さらにダイヤモンド膜形成の初期過程の解明に向けて、重要な手掛かりを与える。

#### アンモニア分子線および窒素イオンビームによるグラファイト・ダイヤモンド・シリコン・アルミニウム表面の窒化反応

窒化炭素は、ダイヤモンドよりも硬いことが理論的に予想されて以来、多くの研究者によって合成が試みられているが、まだ実現していない。我々は、窒素イオンビームをグラファイトおよびダイヤモンド表面(室温)に照射して窒化反応を起こさせ、窒化膜の形状、組成および電子状態を、STM/AFMおよびX線光電子分光(XPS)を用いて詳細に調べた。

AFM像からは膜が島状成長していることを示し、XPSスペクトルの解析には深い考察を加えて新しい解釈を与えた。シリコン、アルミニウムの窒化膜は半導体のプロセスの観点から、最近非常に注目されている。我々はアンモニア分子線および窒素イオンビームをそれぞれの清浄表面に照射し、窒化過程をXPSスペクトルで観測した。いずれの場合もアンモニア分子線では表面の加熱が必要であり、反応が表面のみで進行することを示唆しているのに対して、窒素イオンビーム(~100 eV)では室温表面でも反応が進行した。その反応機構の違いは窒化進行中のXPSスペクトルの時間発展の様子に顕著に見ることが出来る。また、生成膜の形状にも、イオンビームの場合は比較的スムーズなのに対して、熱反応の場合は表面がごつごつした島状成長をしていることが判った。

#### ダイヤモンド表面の化学吸着による表面物性の制御に関する研究

ダイヤモンド表面に現れる特異な現象である負性電子親和状態と表面伝導現象について、ダイヤモンド表面に化学吸着する水素原子の吸着構造および水素脱離、酸素付加との関係について明らかにした。水素吸着表面では、ダイヤモンド(001)面では一水素吸着状態にあり、 $2 \times 1$ の超

構造を取っており電気伝導性を示すとともに、負の電子親和性を示すのが、酸化の進行に伴い表面原子の周期性は1 x 1に変化し、仕事関数の変化とともに正の電子親和性を示すように変化することを明らかにした。

ダイヤモンド水素化表面は真空中では非常に安定であるが、酸素中では約300℃で酸化され、表面にブリッジタイプのエーテル型酸素吸着構造をとり、これが酸化が進行するにしたがってケトン型の吸着構造が生成することが分かっている。水素化ダイヤモンド表面は負の電子親和性を示し、電子放出材料として期待されているが、表面酸化に伴いその物性が大きく変化する。図6はダイヤモンド(001)表面の酸化に伴う紫外線光電子分光スペクトルの変化を示した。水素化状態では紫外線によって伝導帯に励起された電子がほとんどバリアーなく真空中に放出されるため、運動エネルギーの小さな電子(図中の Binding energy < -16 eV の大きなピーク)が観測される。この鋭いシャープなピークが表面の酸化に伴い減少し、消滅する。これはダイヤモンド表面が水素吸着から酸素吸着に変化することによって、表面の仕事関数、電子親和性が大きく変化していることを示している。ケルビン法、によってもダイヤモンド表面の酸化に伴う表面電位(仕事関数)の変化が測定されており、この結果とよく一致する。このように表面第一層の化学吸着原子によって表面物性が大きく異なっていることは、表面の化学吸着種の制御によりこれらの表面物性を簡単に制御出来ることを示している。また最近の研究から、ダイヤモンド成長表面に見られる表面伝導の現象が、ダイヤモンド表面の化学吸着状態によって大きく作用されることが明らかになってきている。

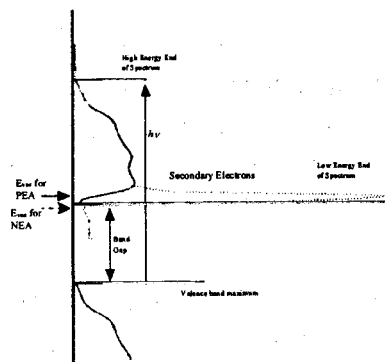


図5 負の電子親和性状態(NEA)による電子放出モデル

の変化を示した。水素化状態では

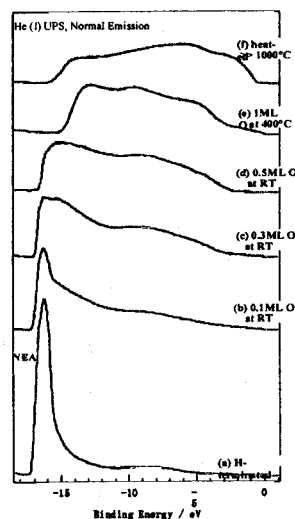
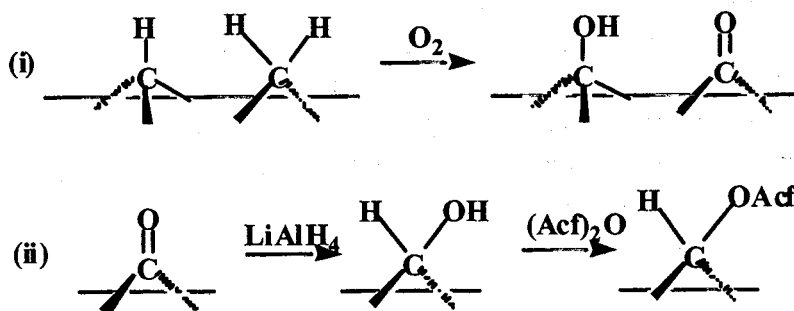


図6 紫外線光電子分光によるダイヤモンド(001)表面の酸化に伴う電子親和性の変化の観察

### 温和な条件下におけるダイヤモンドの酸素酸化

ダイヤモンド表面に酸素官能基の導入は気相酸素を用いて 400-450℃で行うことが可能であるが、このような条件下では酸素官能基の導入と同時に脱離やカルボキシル基間の脱水縮合などの様々な反応が進行し、安定な官能基のみが反応後に検出される。

本研究は水素で終端された水素化ダイヤモンドを穏和な条件下で石井らの見いだした<sup>2)</sup>N-ヒドロキシフタルイミド



Scheme

(NHPI)を用い液相において酸素酸化を行い、気相酸化と比較した。また液相酸化によりダイヤモ

ンド表面に導入された官能基に対して還元反応を行った。還元反応により導入されるヒドロキシル基の存在を確認するためにトリフルオロアセチル化反応(Acf 化反応)を行った。NHPI 触媒を用いた液相酸化では比較的低温でダイヤモンド表面にケトン基が導入できた。Acf 化反応後のFT-IR、XPS 測定からダイヤモンド表面に Acf 基の導入が確認できた。還元反応後のダイヤモンド表面に Acf 化が行えることから還元によるヒドロキシル基の存在が明らかとなった。

### ダイヤモンド表面への高分子形成反応に関する研究

導電性等の諸機能を分子レベルで発現させるためには、分子を固定する反応の足場が必要である。これまで有機高分子を真空蒸着重合合法により固体表面に物理吸着させた例はいくつか報告されている。しかし、固体表面の反応基と化学結合を形成させてその上に分子レベルで制御した高分子鎖を成長させる研究は数少ない。

我々は、全方向同時蒸着真空重合装置を用いて、オキシジアニリン (ODA) と p-フェニレンジアミン (PDA) がダイヤモンド粉末表面のカルボキシル基と反応してアミド結合を形成することを見出している。しかしこの ODA および PDA の反応は、カルボキシル基の減少による確認の段階に止まっていた。今回新たにアミド結合の形成の確認を含めて、つぎの諸結果を得た。ODA と PDA によるアミド結合の形成を拡散反射 FT-IR スペクトルのピーク分離により直接確認することができた。また、屈曲性の ODA は両端のジアミンが表面と反応しやすいのに対して、直線状の PDA では片方のジアミンは反応せずよりフリーであることがわかった。ダイヤモンド粉末表面に対する ODA または PDA とピロメリット酸二無水物 (PMDA) との交互蒸着で、3 段階までの (表面-O DA -PMDA -ODA) および (表面-P DA -PMDA -PDA) のイミドオリゴマー鎖の形成に成功した。PI(PMDA/ODA) および PI(PMDA/PDA) フィルムの分子鎖に比べ、粉末表面上に形成されたこれらのイミドオリゴマー鎖は、それぞれ表面に垂直に配向していることがわかった。イミド環の C=O 対称伸縮振動 ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) の遷移モーメントは分子鎖に平行であり、同じ C=O の非対称伸縮振動 ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) との比  $I_{1780}/I_{1720}$  は、分子鎖の表面への垂直配向度のよい指標となる。フィルムを基準とした分子鎖の相対的垂直配向度は、予想通り直線状の PDA オリゴマー鎖が最も大きいことが確認された。ダイヤモンド粉末表面に PDA をアミド結合させた後、PDA と PMDA とを同時に蒸着反応させたポリイミド鎖も、表面にかなり垂直配向していることがわかった。

### 酸化ダイヤモンドを触媒に用いるエタンと二酸化炭素からアセトアルデヒドの生成

ダイヤモンド表面は表面吸着種による物性変化を利用し、酸化ダイヤモンド表面を金属触媒の担体として用いる触媒反応を試みた。炭素の大きな特徴の一つが安定な固体の酸化物相を持たないことである。シリコンの場合のシリカ  $\text{SiO}_2$  のような酸化相が炭素の場合には存在しないが、酸化したダイヤモンド表面は比較的安定であり、擬似的な酸化炭素固体として機能することが予測できる。酸化ダイヤモンド表面に金属元素を担持することによって金属の酸化状態を金属状態と金属酸化物状態の中間に制御でき、ある種の触媒反応に対して、これまでにない反応状態を発現できたり、あるいは触媒反応の反応機構の理解につながるものと考えている。ここでは酸化ダイヤモンドを触媒担体として用いたときの



なる反応の可能性を検討した。種々の金属酸化物の中で、V205 がメタンからホルムアルデヒド生成に対して活性を示すことが明らかになったので、エタンからアセトアルデヒド生成に対して検討した。



種々の担体の中で、14族に属する酸化物がバナジウム酸化物の担体として触媒活性を示した。中でも酸化ダイヤモンドは最も優れた性能を示し、650℃においておよそ15 mol/hのアセトアルデヒド生成速度を示した。アセトアルデヒドと同時にエチレンが生成し、かつCOが化学量論以上に生成することから、アセトアルデヒドが一度生成した後高温で分解しCOエチレンが生成することが考えられる。CO<sub>2</sub>分圧の影響ではメタンとCO<sub>2</sub>が1:1付近で最大のアセトアルデヒド収率が得られた。バナジウムの担持量は2-3wt%のとき最大の収率となった。この反応は二酸化炭素が存在しないと全く進行しないこと、バナジウムの格子酸素以上のアルデヒドが生成することから、バナジウムの格子酸素を経由する二酸化炭素によるエタンの酸化による含酸素化合物の例である。

### 三フッ化ホウ素を用いたホウ素添加半導体ダイヤモンドの合成およびその電極特性

CVD法によるホウ素添加半導体ダイヤモンドの合成におけるホウ素源として、ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)が広く用いられている。一方、ハロゲンがダイヤモンドの合成条件、成長率、結晶性や形態に影響を与えることが知られている。本研究では、ホウ素源とハロゲン源を兼ねるものとして三フッ化ホウ素(BF<sub>3</sub>)を用いて、ダイヤモンド薄膜の合成を行った。また、ダイヤモンド薄膜は、化学的に非常に安定であることから、苛酷な環境でも耐えうる電極材料として期待されており、電解フッ素化用の電極としての応用を視野に入れて、作製した半導体ダイヤモンド薄膜の電極特性を調べた。

BF<sub>3</sub>はアルゴンガスによって0.1%まで希釈したものを、水素とメタンの混合ガスを用いてマイクロ波CVD法によってダイヤモンド薄膜を合成した。電極特性はEt<sub>4</sub>NF・4HFを電解質として、1,4-ジフルオロベンゼン(DFB)のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定によって調べた。気相中のホウ素濃度(B/C)を変化させて合成した薄膜試料のラマン分光分析の結果を示す。B/Cの増加に伴って、比較的低いB/Cで1500 cm<sup>-1</sup>付近の非配向性グラファイトに帰属されるブロードなピークが減少しており、B/Cが250 ppmあたりから、1332 cm<sup>-1</sup>のダイヤモンドに帰属されるピークが、非対称でブロードなピークになり始める。さらにB/Cが高くなると、500 cm<sup>-1</sup>と1230 cm<sup>-1</sup>付近にブロードなピークが顕著に現れ始めている。これらの変化は、結晶中のボロンドープ量の変化と伴に現れることが報告されており、BF<sub>3</sub>を用いてボロンドープ量が制御されたホウ素添加ダイヤモンドが合成されたことがわかる。図に、合成したダイヤモンド薄膜を作用極に用いたCV測定の結果を示す。ブランクのCV(a)では酸化、還元反応に起因するピークが殆ど見られないことより、ダイヤモンド電極の電位窓が広いことがわかる。DFBを加えるに従って(CV(b), (c)), 2.6 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)に酸化ピークの増加が観測され、DFBの電解フッ素化が起きていることがわかる。

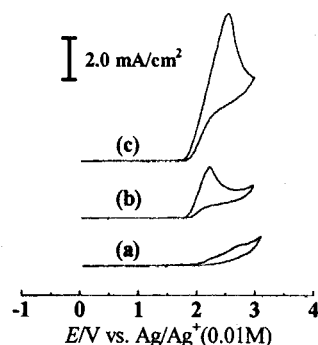


図7 Cyclic voltammograms for diamond electrode in Et<sub>4</sub>NF·4.0HF of: (a) blank, (b) 0.012M and (c) 0.025 M of 1,4-difluorobenzene

### 液相法による配向性カーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブは電子放出、半導体、触媒担体等への応用で注目されている物質系である。これまでその製法はすべて、真空、あるいは気相法によるものであったが、当研究グループでは、

アルコールをはじめとした各種有機溶液中での高速合成法を開発した。使用する基板への触媒添加、反応条件の制御により、基板に対してほぼ垂直方向に高配向したナノチューブ束の合成が可能となった。

シリコンおよびダイヤモンド表面上での金属の触媒作用を利用してダイヤモンド表面上へ炭素ナノチューブの合成することが可能である。我々は比較的簡単な装置を用いて液相（メタノール）中での炭素ナノチューブの成長を行った。メタノール中で表面に触媒金属(Fe)を微量蒸着した試料を通電加熱によって700~900℃まで加熱することによって、炭素ナノチューブが短時間で大量に得られる。図8~11に生成したナノチューブのSEM

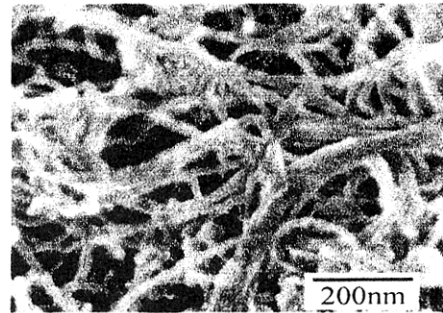


図8 液相からダイヤモンド表面に生成したカーボンナノチューブ

像を図12にTEM像を示した。この場合に触媒金属が多すぎる（たとえば鉄を基板とした場合）と、ナノチューブは生成しない。ダイヤモンド基板上へ蒸着する触媒

金属 Fe が島状に分散しており、その島状金属クラスターの径の大きさを変化させることによって、生成するナノチューブの径を 10nm から数十 nm 程度まで制御しながら変化させることが可能である。また触媒と基板との吸着状態、反応条件、試料前処理の条件によって図8のような曲線状のナノチューブや図9~11のような配向性の高いナノチューブ束の合成が可能である。この方法では高温の基板表面から液相へ向けて温度勾配が非常に急峻なため、化学ポテンシャル、過飽和度の変化が大きく、非平衡状態が高いため、容易にナノチューブが成長するものと考えられる。

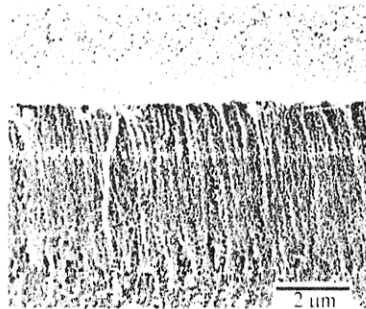


図9 液相からダイヤモンド表面に生成した高配向カーボンナノチューブ (SEM像)

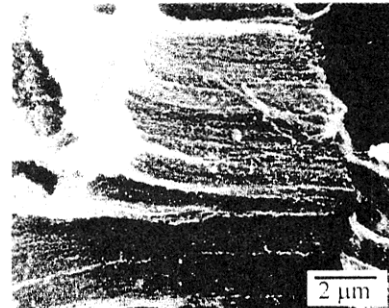


図10 液相からダイヤモンド表面に生成した高配向カーボンナノチューブ (SEM像), 剥離した断面

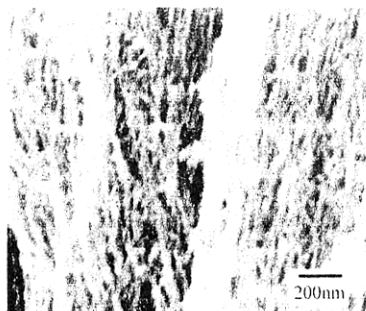


図11 液相からダイヤモンド表面に生成した高配向カーボンナノチューブ (SEM像), チューブ束内部

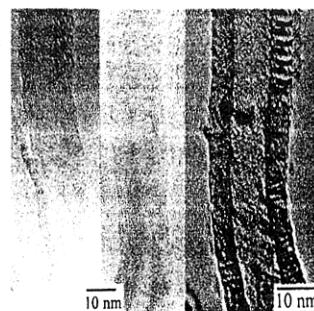


図12 液相からダイヤモンド表面に生成した高配向カーボンナノチューブ (TEM像)

## 研究論文

- 1) 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**, 356-365 (2000).
- 2) 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**, 1845-1848 (2000).
- 3) 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**, 1089-1092 (2000).
- 4) 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**, 11025-11033 (2000).
- 5) H. Tomokage, N. Nomura, T. Taniguchi, and T. Ando,  
"Electron-beam-induced currents on beryllium-doped cubic boron nitride single crystal",  
Diamond and Related Materials, **9**, 605-608 (2000).
- 6) I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
"Nitridation of a diamond film using 300-700 eV N<sup>+2</sup> ion beams",  
Diamond and Related Materials, **9**, 698-702 (2000).
- 7) M. N.-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando,  
"Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties",  
Diamond and Related Materials, **9**, 941-947 (2000).
- 8) Y.D. Kim, W. Choi, H. Wakimoto, S. Usami, H. Tomokage, and T. Ando,  
"Characterization of boron doped polycrystalline CVD diamond by ultra high vacuum scanning tunneling microscopy",  
Diamond and Related Materials, **9**, 1096-1099 (2000).
- 9) T. Takami, I. Kusunoki, M. N.-Gamo and T. Ando,  
"Homoepitaxial diamond (001) thin film studied by reflection high-energy electron diffraction, contact atomic force microscopy, and scanning tunneling microscopy",  
Journal of Vacuum Science and Technology, B **18**, 1198-1202 (2000).
- 10) K. Nakagawa, C. Kajita, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M. N.-Gamo, T. Ando, and Toshimitsu Suzuki,  
"Oxidized Diamond: A Novel Support for Catalytic Dehydrogenation",  
Chemistry Letters, **2000**, 1100-1101 (2000).
- 11) Y. M. Wang, K. W. Wong, S. T. Lee, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, and T. Ando,  
"Recent studies on diamond surfaces",  
Diamond and Related Materials, **9**, 1582-1590 (2000).
- 12) F. Khanom, S. Shimokawa, S. Inanaga, A. Namiki, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
"Rate equations for collision-induced desorption and abstraction in the reaction system H(g) + D/Si(100) → D<sub>2</sub>, HD at 573K",  
Journal of Chemical Physics, **113**, 3792-3801 (2000).
- 13) S. Shimokawa, F. Khanom, T. Fujimoto, S. Inanaga, A. Namiki, and T. Ando,  
"Atomic oxygen-induced surface processes: D<sub>2</sub>O formation and D<sub>2</sub> desorption on the D/Si(100) surface",  
Applied Surface Science, **167**, 94-98 (2000).
- 14) S. Shimokawa, A. Namiki, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
"Temperature dependence of atomic hydrogen-induced surface processes on Ge(100):  
Thermal desorption, abstraction, and collision-induced desorption",  
Journal of Chemical Physics, **113**, 6916-6925 (2000).
- 15) H. Tamura, H. Zhou, Y. Hirano, S. Takami, M. Kubo, R. V. Belosludov, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
"First-principle study on reactions of diamond (100) surfaces with hydrogen and methyl radicals",  
Physical Review B **62**, 16995-17003 (2000).
- 16) T. Takami, K. Suzuki, T. Mine, I. Kusunoki, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
"RHEED and STM study of a homoepitaxial diamond (001) thin film produced by microwave plasma CVD",  
New Diamond and Frontier Carbon Technology, **10**, 329-337 (2000).
- 17) M. N.-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando,  
"Homoepitaxial diamond growth with sulfur-doping by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition",  
Thin Solid Films, **382**, 113-123 (2001).

- 18) K. Nakagawa, H. Nishimoto, Y. Enoki, S. Egashira, N. Ikenaga, T. Kobayashi, M. N.-Gamo, T. Ando, and T. Suzuki,  
*"Oxidized Diamond Supported Ni Catalyst for Synthesis Gas Formation from Methane"*,  
 Chem. Lett., **2001**, 460-461 (2001).
- 19) H. Zhou, Y. Yokoi, H. Tamura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
*"Quantum Chemical Calculations of Sulfur Doping Reactions in Diamond CVD"*,  
 Japanese Journal of Applied Physics, **40**, 2830-2832 (2001).
- 20) H. Wakimoto, H. Tomokage, Y. D. Kim, W. Choi, Y. Iseri, and T. Ando,  
*"Scanning Probe Field Emission Current Measurements on Polycrystalline Diamond Films"*,  
 Solid State Phenomena, **78-79**, 177-182 (2001).
- 21) W. Choi, E. R. Hwang, N. Nomura, S. Itose, Y. Iseri, T. Ando, Y. D. Kim, and H. Tomokage,  
*"Field Emission Characteristics of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Diamond-like Carbon Films Using Scanning Probe Measurements"*,  
 Solid State Phenomena, **78-79**, 191-196 (2001).
- 22) H. Takaba, K. Kusafuka, M. N.-Gamo, Y. Sato, T. Ando, J. Kubota, A. Wada, and C. Hirose,  
*"Vibrational sum-frequency observation of synthetic diamonds"*,  
 Diamond and Related Materials, **10**, 1643-1646 (2001).
- 23) T. Takami, T. Mine, I. Kusunoki, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
*"Unusual RHEED patterns of a homoepitaxial diamond (001) surface explained by surface tilt"*,  
 Diamond and Related Materials, **10**, 1655-1658 (2001).
- 24) S. Shimokawa, A. Namiki, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
*"Atomic hydrogen-induced abstraction of adsorbed deuterium atoms on the covalent solid surfaces"*,  
 Diamond and Related Materials, **10**, 1659-1664 (2001).
- 25) I. Kusunoki, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.-Gamo, and T. Ando,  
*"AFM and XPS studies of a homoepitaxial diamond (001) surface nitrided using 500-eV N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion beam"*,  
 Diamond and Related Materials, **10**, 1676-1680 (2001).
- 26) K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. N.-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, and T. Suzuki,  
*"Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts"*,  
 Journal of Catalysis, **203**, 87-93 (2001).
- 27) M. Z. Hossain, T. Miki, H. Okuyama, T. Aruga, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando, and M. Nishijima,  
*"Chemisorption of O<sub>2</sub> and CO on K-modified C(100)2x1 surface"*,  
 Diamond and Related Materials, **10**, 2048 (2001).
- 28) I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishidzuka, T. Takami, T. Takaoka, M. N.-Gamo, and T. Ando  
*"XPS study of nitridation of diamond and graphite with a nitrogen ion beam."*  
 Surface Science, **492**, 315-328 (2001).
- 29) K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, and T. Ando,  
*"Covalent immobilization of DNA on diamond and its verification by diffuse reflectance infrared spectroscopy"*  
 Chemical Physics Letters, **351**, 105-108 (2002).
- 30) K. P. Loh, X. N. Xie, Y. H. Lim, E. J. Teo, J. C. Zheng, and T. Ando.  
*"surface oxygenation study of diamond (100) using atomic beam and local anodic oxidation"*,  
 Surface Science, in press.
- 31) Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando,  
*"An novel synthesis of aligned carbon nanotubes in organic liquid"*,  
 Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- 32) E. Hayakawa, F. Khanom, T. Yoshifuku, S. Shimokawa, A. Namiki, and T. Ando,  
*"Hot-complex-mediated abstraction and desorption of D adatoms by H on Si(100)"*,  
 Physical Review B, in press.
- 33) Y. F. Zhang, M. N.-Gamo, C. Y. Xiao, and T. Ando,  
*"Liquid phase synthesis of aligned carbon nanotubes"*,  
 Physica B., in press.
- など

#### 総説

- 1) 安藤寿浩, 中川清晴, 蒲生西谷美香  
*"ダイヤモンド表面; 無機結晶・有機分子の境界"*, 応用物理, **70**, 1447-1451 (2001).
- 2) 蒲生西谷美香, 高見知秀, 中川清晴, 竹内貞雄, 安藤寿浩  
*"気相成長によるダイヤモンド単結晶表面の調製"*, 表面技術, **52**, 827-832 (2001).
- など