

「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)

「ダイヤモンドー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。また、これらダイヤモンド表面の研究の考え方が新しい物質系である立方晶窒化硼素にも適応出来たことは新たな進展であり、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きたい。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、硫黄の添加による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がなく、これが初めての成功例である。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。この考え方こそが、我々の研究グループが目指す方向と考えていただければ良い。このn型半導体の合成によって、高温下(約450℃)でも動作可能なpn接合ダイオードの試作が可能となった。今後

はこれら表面反応と結晶中への不純物の取り込みのメカニズムとの関連についても調べていく予定である。ダイヤモンドのような準安定相の化学合成では、このように表面反応の制御によってこれまでになかった物性の発現も期待できると考えている。また化学修飾した表面自身も異なる表面物性を示し、表面伝導層や負の電子親和状態など様々の興味深い表面物性が化学修飾状態の制御によって可能になる。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。

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、テーマをを3つの目的に分けて進めている（詳細は CREST H9 年度研究実施報告書を参照）。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, 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 Vacuum Science and Technology A* 17, 2991 (1999).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, and T. Ando, "Sulfur; a Donor Dopant for N-type Diamond Semiconductor", *Physical Review B* 60, R2139 (1999).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando, "Homoepitaxial Growth and Hydrogen Incorporation on the Chemical Vapor Deposited (111) Diamond", *Journal of Applied Physics*, 86, 1306 (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, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, "Hydrogen Desorption and Etching Studies of Cubic Boron Nitride Surfaces", *Diamond*

- and Related Materials, 8, 1296 (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 of Cubic Boron Nitride", *Diamond and Related Materials* 8, 892 (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).
 - F. Okino, H. Shibata, S. Kawasaki, H. Touhara, K. Momota, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, and T. Ando, "Electrochemical Fluorination of 1,4-Difluorobenzene Using Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes", *Electrochemical and Solid-State Letters* 2, 382 (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).
 - 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).
 - I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, C. Xiao, H. Haneda, and T. Ando, "Hydrogen Incorporation Control in the High quality Homoepitaxial Diamond (111)", *Advanced Materials '99*, 37 (1999).
 - M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, C. Xiao, and T. Ando, "Reflection high-energy electron diffraction and low energy electron diffraction studies of the homoepitaxially grown diamond (111) and (001) surfaces", *Advanced Materials '99*, 71 (1999)
 - K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Sato, and H. Kanda, "Boron Concentration dependence of Raman Spectra in B-doped CVD Diamond", *Advanced Materials '99*, 77 (1999).

- H. Wang, H. Kiyota, M. Iida, T. Kurosu, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, and T. Ando, "Liquid Deposition of Diamond-like Carbon and Nitride Films by Electrolysis of Organic Solution", *Advanced Materials* '99, 79 (1999).
- M. N.-Gamo, I. sakaguchi, K. P. Loh, C. Xiao, T. Taniguchi, T. Ando, "Negative Electron Affinity on Cubic Boron Nitride", *Advanced Materials* '99, 81 (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).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando, "Suppression of Surface Cracks on (111) Homoepitaxial Diamond through Impurity Limitation by Oxygen Addition", *Applied Physics Letters* 73, 2675 (1998).
- M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, H. Kanda, and T. Ando, "Confocal Raman Spectroscopic Observation of Hexagonal Diamond Formation from Dissolved Carbon in Nickel under Chemical Vapor Deposition Condition", *Applied Physics Letters* 73, 765 (1998).
- M. N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, K. P. Loh, K. Yamamoto, and T. Ando, "Confocal Raman Spectroscopic Study of the Heteroepitaxial Diamond Growth on Pt(111)", *Diamond and Related Materials* 7, 783 (1998).
- H. Sato, H. Tomokage, H. Kiyota, and T. Ando, "Transient Current Measurement after Applying the Electron-beam Pulse on Boron-doped Homoepitaxial Diamond Films", *Diamond and Related Materials* 7, 1167 (1998).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, K. Yamamoto, H. Haneda, and T. Ando, "Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconductive Diamond CVD", *Diamond and Related Materials* 7, 1144 (1998).
- K. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Ando, M. N.-Gamo, R. Souda, and I. Sakaguchi, "Electronic Structures of the Diamond-boron-nitride Interface", *Diamond and Related Materials* 7, 1021, (1998).
- K. P. Loh, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, "Thermal Stability of the Negative Electron Affinity Condition on Cubic Boron Nitride", *Applied Physics Letters* 72, 3023 (1998).
- M. N.-Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, and T. Ando, "In-depth Variations of Diamond Structures on Pt(111) Investigated by Confocal Raman Spectroscopy", *Journal of Materials Research* 13, 774 (1998).

- K. P. Loh, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Taniguchi, and T. Ando, "Hydrogen-induced Surface Structuring of a Cubic Boron Nitride (100) face Studied by Low-energy electron Diffraction and Electron Spectroscopic Techniques", *Physical Review B* 57, 7266 (1998).
- S. Matsumoto, K. K. Chattopadhyay, M. Mieno, and T. Ando, "An Attempt to Prepare Carbon Nitride by Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition from Graphite and Nitrogen", *Journal of Materials Research* 13, 180 (1998).
- M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, Y. Sato, T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, and T. Ando, "High Quality Homoepitaxial Diamond (111) and (100) Grown by Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", *Advanced Materials '98*, 79 (1998).
- I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, Y. Sato, S. Hishita, H. Haneda, and T. Ando, "Effect of Oxygen Addition on Boron Incorporation on Semiconductive Diamond CVD", *Advanced Materials '98*, 351 (1998).
- M. C. Granger, J. Xu, Q. Chen, J. Wang, M. Koppang, J. W. Strojek, M. Mermoux, G. Lucazeau, Y. Sato, and T. Ando, "Aqueous-based electrochemical reactions at polycrystalline and single crystal boron-doped diamond thin-film electrodes", *Proc. 2nd Inter. Symp. on Diamond Electrochemistry and Related Topics*, (1998).
- K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Sato, and H. Kanda, "Boron concentration dependence of Raman spectra on (100) and (111) facets of b-doped CVD diamond", *Diamond and Related Materials* 7, 1719 (1998).
- T. Takami, I. Kusunoki, K. Suzuki, K. P. Loh, M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Taniguchi, and T. Ando, "Two Different Domains in Cubic Boron Nitride (111) Surface Observed by Friction Force Microscopy", *Applied Physics Letters* 73, 2733 (1998).
- 沖野不二雄、柴田寛丈、川崎晋司、東原秀和、百田邦、蒲生西谷美香、坂口 勲、安藤寿浩, "半導体ダイヤモンド電極の電解フッ素化浴中における陽電極挙動", *炭素* 185, 306 (1998).

他5件