

「単一分子・原子レベルの反応制御」

H 8 年度採択研究代表者

安藤 寿浩

(物質・材料研究機構 物質研究所 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に関する研究」

1. 研究実施の概要

これまで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てきた。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。これらの考え方から、本プロジェクトではダイヤモンドをはじめとして新しい物質系である窒化物系およびナノサイズチューブ・ウィスカー状物質をターゲットとして、それらの反応性、新しい合成手法について検討してきた。

H12年度はこれまで進めてきたダイヤモンド表面の官能基化に加え、STM、AFM等の走査プローブ顕微鏡を用いて、有機官能基の吸着状態とローカルな仕事関数の変化と化学反応性との関わりについて検討を加えた。これまでの研究からも、ダイヤモンド表面の化学吸着状態が表面の電子物性、仕事関数の変化に決定的な影響を与えることを明らかにしてきた。たとえば最近注目されているダイヤモンド表面の電子親和性を官能基の種類によって制御できることが明らかとなってきた。またダイヤモンド表面と金属元素との相互作用についても検討をすすめた。特に酸化ダイヤモンド表面での酸素を通じた金属元素との弱い相互作用の結果、いくつかの得意な現象を見だし、メタンの部分酸化反応などに酸化ダイヤモンドが触媒担体として機能することを確認した。またダイヤモンド上に担持した微量の金属元素の触媒作用によってダイヤモンド表面上に炭素ナノチューブ・ナノウィスカーを結合させることが可能となった。

2. 研究実施内容

2.1 半導体ダイヤモンドのエピタキシーに関する研究 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、世界ではじめてn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。

2.2 ダイヤモンド表面の水素化学吸着による表面物性に関する研究 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(100)面では一水素吸着状態にあり、 2×1 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 1×1 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。さらに酸素吸着状態をOH基、メトキシ基、アミド基の導入といった官能基の導入によって変化させたときの、ダイヤモンド表面のマクロ物性である電子親和性が変化することを見いだした。

2.3 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。

2.4 ダイヤモンド表面へのカーボンナノチューブの結合 酸化したダイヤモンド表面上にNi、Feを微量分散させることによってカーボンナノチューブをダイヤモンド表面上に直接配置することを可能とした。界面の結合状態、反応のメカニズムについては考察中である。

2.5 プラズマCVD法による3C-SiCナノウィスカーの合成 シリコン基板上にFe極薄膜を堆積し、プラズマ反応中に表面に $FeSi_{2-x}$ ナノクラスター相を形成することによって、3C-SiCナノウィスカーの合成に成功した。 $FeSi_{2-x}$ ナノクラスターの大きさの制御によって、生成するSiCナノウィスカーの直径を数nm程度から50nm程度まで制御することが可能である。生成するナノウィスカーからは室温で可視領域に強い発光が観測される。この発光のピークはナノウィスカーの直径と強い相関があることが明らかとなった。

2.6 分子線とRHEED及びSTM/AFMを備えた表面分析装置の作製

励起原子分子と表面との反応の基礎研究は、MP-CVD法における成長プロセスを解明する上で重要な知見を与える。我々は、本プロジェクトにおいて作製した超高真空RHEED-STM/AFM装置と分子線装置との最終的な連結に成功した。前年度までは超高真空装置への試料導入の際にトランスファーロードを大気にさらす必要があったため、RHEED真空槽からSTM/AFM真空槽への試料搬送の際に、大気に曝したトランスファーロードからの放出ガスにより試料が汚染されるという問題があった。そこで我々は試料導入槽を改造して、トランスファーロードを大気にさらす事なく試料を真空槽に導入するシステムを開発した。また、反応後の表面を大気に曝すことなく組成分析出来るように、オージェ電子分光用円筒鏡型電子エネルギー分析器も作製した。

2.7 酸化ダイヤモンドを触媒担体とするメタンの部分酸化、CO₂改質反応

昨年度までの研究で、酸化ダイヤモンド担持酸化クロム触媒がエタンの脱水素反応に高い触媒活性を示すことを見出した。本年度は酸化ダイヤモンド担持触媒の適用の範囲を広げる目的でメタンの部分酸化反応およびCO₂改質反応を検討した。

メタンの部分酸化反応は(1)式に示すように、メタンと酸素から



CO、H₂からなる合成ガスを生成させる反応で、従来の水蒸気改質反応が大きな吸熱反応であるのに対し、発熱反応となり低温で進行することなどから省エネルギープロセスとして注目を集めている。

種々の担体にNiを担持した触媒を用いてCH₄の部分酸化を、反応温度を400 から上昇させながら行った。Ni-担持ダイヤモンド触媒のみが600 の低温でCH₄転化率20%以上を示し、Al₂O₃やSiO₂などの担体を用いるとこの温度では低い転化率しか示さなかった。Ni触媒の担体として酸化ダイヤモンドが優れていることが明らかにされた。また、酸素存在下の反応であるにもかかわらず、担体に用いたダイヤモンドは全く燃焼せずメタンのみが酸化された。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

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)

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)
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)
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)
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)
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+2 ion beams",
Diamond and Related Materials, 9, 698-702(2000)
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)
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)
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)
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)
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)
 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 $H(g) + D/S(100) \rightarrow D_2, HD$ at 573K",
 Journal of Chemical Physics, 113, 3792-3801(2000)
 S. Shimokawa, F. Khanom, T. Fujimoto, S. Inanaga, A. Namiki, and T. Ando,
"Atomic oxygen-induced surface processes : D₂O formation and D₂ desorption on the D/S(100) surface" ,
 Applied Surface Science, 167 , 94-98(2000)
 S. Simokawa, 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)
 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)
 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)
 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)
 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)
 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)

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)

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)