気相成長によるダイヤモンド単結晶表面の調整

蒲生西谷美香*, 高見知秀*², 中川清晴*³, 竹内貞雄*⁴, 安藤寿浩*⁵

*筑波大学 先端学際領域研究センター (〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

*²ヴィジョンアーツ リサーチ (〒141-0022 東京都品川区東五反田 1-6-3)

*³早稲田大学 理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

*⁴日本工業大学 先端材料技術研究センター (〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

*⁵独立行政法人 物質・材料研究機構 物質研究所 (〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1)

Diamond Homoepitaxy from the Gas Phase for the Atomically Flat Surface

Mikka NISHITANI-GAMO*, Tomohide TAKAMI*², Kiyoharu NAKAGAWA*³,
Sadao TAKEUCHI*⁴ and Toshihiro ANDO*⁵

*Center for Tsukuba Advanced Research Alliance (TARA), University of Tsukuba (1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8577)

*²Visionarts Inc. Spin Laboratory (1-6-3, Higashi-Gotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0022)

*³School of Science and Engineering, Waseda University (3-4-1, Okubo, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-8555)

*⁴Research and Development Center for Advanced Materials and Technology, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-cho, Minamisaitama-gun Saitama 345-8501)

*⁵Advanced Materials Laboratory (AML), National Institute for Materials Science (NIMS) (1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044)

Key Words : Diamond, Plasma CVD, Surface, Homoepitaxy, AFM

1. はじめに

ダイヤモンドは、炭素の同素体の一つである。炭素原子がダイヤモンド構造を取って規則正しく並ぶことによりできる結晶である。ダイヤモンドがたき火の燃えかすに残った真っ黒な煤と同じ元素からなることは、今でこそ広く知られているが、ダイヤモンドが炭素からなる物質であることが実験的に証明されたのは、ほんの200年程前のことである¹⁾。この発見は、「人間がダイヤモンドを合成する」という夢を実現可能なものとして考えていこうとする原動力となった。その後、米国ジェネラルエレクトリック社のグループは、ダイヤモンドが安定に存在できる雰囲気下、すなわち5万気圧、1500度の高圧高温下においてダイヤモンドの合成に成功した²⁾。そして今から約20年前、無機材研の松本らは、ダイヤモンドにとって準安定な雰囲気である低圧低温下において、気相化学蒸着(Cheical Vapor Deposition; CVD)法によりダイヤモンド薄膜の合成に成功した³⁾。CVD法は、現代のハイテク技術を多岐にわたって支えるドライプロセスの一つである。そして、結晶性に優れた高品質ダイヤモンド薄膜は、スパッタリング法やイオンビーム法などの物理的な成膜方法ではなく、CVD法によって合成可能であることが知られている。我々は、ダイヤモンドの気相成長を「ダイヤモンド表面における化学反応」と考え、その成長機構の解明を目的として、研究を行っている。

なぜ、ダイヤモンドは、ダイヤモンドにとって準安定な雰囲気でも育つのか？ なぜ、CVD法がダイヤモンドの気相成長にふさわしいのか？ その成長メカニズムを考える時、先にも述べた

ように、成長場であるダイヤモンド表面に重要な鍵が隠されている。では、ダイヤモンド表面は、いったいどうなっているのだろうか？ 結晶表面は、バルクにおける原子の並びの連続性が途切れる部分である。化学吸着種レベルで考えると、ダイヤモンド表面の未結合手はそのままではなく、実際には何らかの元素が化学吸着して表面を安定に保っている。このことが実験的に明らかにされてきたのはここ10年くらいの間のことである^{4)~12)}。たとえば、CVD法により合成したダイヤモンド表面は、水素により終端されている^{4)~10)}。ダイヤモンドCVD成長は、水素ガス中にわずか1%程度の炭化水素系ガスが存在する雰囲気に進むという事実からも、ダイヤモンド成長における水素の重要性は示唆されてきた。水素終端の証明は、ダイヤモンド気相成長における水素の表面での役割に対する本質的な理解が進む契機となった。また、指輪に使われるダイヤモンド表面は機械研磨面であり、経験的に酸素終端状態にあると言われている。さらに一歩進めて、ダイヤモンド表面に塩素やフッ素などのハロゲン系元素を化学吸着させることもできる^{11),12)}。我々は、ダイヤモンドの気相成長は、これら化学吸着種レベルで起こる表面での反応、すなわち元素の組み換えの結果であると考え、ダイヤモンド合成研究に取り組んできた。その結果、気相成長機構の理解が深まり、合成するダイヤモンドの結晶性および再現性を向上させることができるようになってきた。成長機構の解明は、ダイヤモンド合成にブレークスルーをもたらすという意味においても大変意義深い。CVD法というドライプロセスにおけるダイヤモンド表面での現象を理解するため、表面をキーワードとしたさまざまな合成実験を試みるとともに、ダイヤモンド表面の化学吸着種レベルの反応性および物

性に注目した表面化学的研究を進めつつある¹³⁾。

表面化学的研究に供する場合、研究対象とするダイヤモンド表面は、そこで起こる化学吸着種レベルの議論を可能とするために、原子レベルでよく規定された、平坦な単結晶表面でなければならない。実際には、市販品として入手可能な表面は、機械研磨された単結晶表面である。ダイヤモンドの優れた硬度から、機械研磨により原子レベルで平坦な表面を得ることが困難であることは想像に難くない。よく規定されたダイヤモンド単結晶表面を得ることは、ダイヤモンドの表面化学を研究する上で必須である。が、その具体的手法については、確立されていない。本稿では、マイクロ波プラズマ CVD 法でダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させることにより、よく規定された単結晶表面が得られるという実験事実について、最近の我々の研究結果をもとに紹介する。

2. ダイヤモンド単結晶の機械研磨表面

2.1 機械研磨表面の実際

市販で入手可能な合成単結晶ダイヤモンド基板の表面は、機械研磨面¹⁴⁾である。我々は、入手した単結晶ダイヤモンド基板について、約 50 個の表面粗さを調べた。図 1 には、原子間力顕微鏡による単結晶ダイヤモンド (001) 表面粗さ測定結果の一例を示した。筋状の起伏は、研磨傷によるものである。ここに示した基板は、測定領域内の最大高低差が約 10 nm 程度であるが、他に測定した基板では、大きいもので約 40–50 nm もあり、個体差が大きかった。表面粗さの特徴も、筋状の研磨傷だけではなく、不規則な突起や傷も見受けられ、個体差が大きいことがわかった。この基板上に高品質なダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させる場合、基板表面状態が成長初期過程における欠陥の発生¹⁵⁾を

引き起こす可能性も否めない。今回、ダイヤモンド気相成長の始まりである単結晶基板表面状態を把握することにより、高品質ダイヤモンド気相合成において、まず、これら基板の表面粗さとその個体差をできるだけ小さくすることにも注意を払う必要があることがわかった。ダイヤモンド表面は水素プラズマによりエッチングされることから^{16),17)}、ホモエピタキシャル成長開始前の水素プラズマ条件による表面粗さの変化を知ることが、成長前の基板表面を整えるために有用である。このことについては、4.1 でデータをまじえつつ述べる。

2.2 面方位による表面粗さ

ここで、ダイヤモンド単結晶の基本的な低指数面である (001) および (111) 面といった面方位の違いにより表面粗さがどのように異なるかについて簡単にふれる。現在までのところ、原子レベルで平坦な表面が調整しやすいのは (001) 面であることがわかっている^{18)–23)}。実際、(111) 面への高品質ダイヤモンド成長は (001) 面上への合成に比べて難しく、たとえば、同じ CVD 条件下で (001) および (111) 面にホモエピタキシャル成長した場合、(111) 面のほうがダイヤモンド中に不純物を取り込まれやすく、結晶性が悪い^{21)–23)}。成長表面は、結晶成長のある一過程であり、成長の様子を反映する。(111) 面上に高品質なダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させることが (001) 面に比べて難しいことから、(001) 面の場合と同様なアプローチでは (111) 表面の平坦性を向上することが困難であることが理解できる。そこで、まず、原子レベルで平坦な表面を得るために、(001) 面を研究対象とした。本稿も以下、(001) 面を取り上げた結果を記す。

3. プラズマ CVD 法によるダイヤモンド気相成長とその表面および結晶性評価

ダイヤモンド気相合成は、シリンダー結合式（あるいはベルジャー型）マイクロ波プラズマ CVD 装置を用いておこなった。原料ガスは、マスフローコントローラにより流量を制御し、炭素源としてのメタン、ボロンドープ源としてのジボランおよび水素は、総流量中における流量比によりそれぞれ組成を制御した。原料ガスを減圧下でマイクロ波（周波数 2.45 GHz）により励起し、プラズマ状態を経てダイヤモンド単結晶基板上に炭素を析出させる。成長表面の温度はプラズマの発生によっても上昇するが、本装置は基板ホルダー内に RF 誘導加熱および水冷機構を備えており、プラズマ状態とは独立に表面温度を制御しやすくなっている。ダイヤモンドの成長にとって、成長表面温度とプラズマ状態は重要なパラメータである。そのため、両者を独立に制御することが高品質単結晶成長において重要である。表 1 には、典型的な合成条件を示す。気相合成の手順をここで簡単に記す。まず、基板ホルダーにダイヤモンド基板をセットし、水素のみでプラズマを発

図 1 機械研磨された単結晶ダイヤモンド基板(001)表面の AFM 像の一例

表 1 マイクロ波 CVD 法によるダイヤモンド気相合成条件

原料ガス	水素＋メタン (＋ジボラン：B ドープ半導体合成の場合)
総流量	500 sccm
反応圧力	20–100 Torr
メタン濃度	0.1–5.0%
ジボラン濃度	0.5–20 ppm
基板表面温度	摂氏 700–900 度
マイクロ波入力	500–1200 W

生ずる。同時に、基板ホルダー内の加熱冷却機構を併用し、所望の基板温度になるまで水素プラズマを保持する。その後、基板表面粗さのばらつきを整えるため、水素プラズマに基板をさらした状態を保持する。所定の時間ののち、メタンガスを導入し、ダイヤモンド成長を開始する。このとき、ボロンをドーピングする場合には、同時にジボランも導入する。このように、成長前に基板表面を水素プラズマにさらすことにより、表面粗さを緩和し、その表面に成長を開始することができる。

成長したホモエピタキシャルダイヤモンドの結晶性の評価はカソードルミネッセンス (Cathode Luminescence ; CL) 法^{24),25)} および反射高速電子回折 (Reflection High-energy Electron Diffraction ; RHEED) 法^{21),26),27)} により行った。表面の粗さおよび平坦性の評価は、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM) ^{26),27)} による表面形状観察像を用いた。また、RHEED パターンからも表面の平坦性について評価した。

4. ダイヤモンド処理表面および成長表面粗さ

4. 1 水素プラズマ処理表面

図2には、水素プラズマ処理時間によるダイヤモンド基板表面粗さの変化について、AFM 観察結果の一例を示す。測定範囲は1000 nm 四方、測定に用いたカンチレバーのばね定数は0.02 N/m、共振周波数は10 kHzである。探針と試料間に働く力は0.021 nN (斥力領域) で一定とした。(b)に示した15分処理後の表面は、処理前の(a)に比べ、機械研磨による細かい筋状のうねりがとれて、大きなうねりが残っていることがわかる。さらに15分処理を進めると、(c)に示すように、大きなうねりの起伏が小さくなり、水素プラズマによるエッチングで表面の平坦化が進むことがわかる。しかし、(d)に示すように、さらに処理時間を長くしても、うねりの起伏がなくなることはなく、代わりに穴状のエッチピットができてしまい、表面が荒れていく。つまり、水素プラズマ処理によって、ある処理時間までは平坦化が進むが、それ以上処理時間を長くしても、さらに平坦な表面を得ることはできない。プラズマ処理により得られた表面で最も平坦なものは、測定面内の最大高低差で10 nm 程度であった。この値は、プラズマに投入するマイクロ波電力を変えてもほぼ同様であった。また、その値に到達するまでの処理時間は、マイクロ波入力が高くなると多少は短くなるが、ほぼ30分～1時間以内であった。入手した単結晶基板について、処理前の表面粗さを把握し、水素プラズマ処理による表面粗さの変化を調べることで、最も平坦な表面が得られるまでに要する時間は、プラズマ処理条件というよりは、むしろ基板の表面初期状態、すなわち機械研磨状態の差のほうが大きく影響することがわかった。2.1で述べたように、機械研磨した表面粗さの個体差は大きく、最大高低差が40 nm のものと、10 nm 程度のものでは、平坦化に要する時間に大きな差があらわれる。我々は、特に高品質なダイヤモンドを成長させる場合、機械研磨表面をあらかじめ測定し、その最大高低差が10～20 nm 以下程度のものを選定して種結晶として用いている。そして、ダイヤモンド成長に適した基板表面状態を得るための水素プラズマ処理条件は、高品質ダイヤモンド成長条件における基板表面温度およびプラズマ状態も勘案し、表面温度が摂氏800度、マイクロ波入力800 W で30分行うことを基準としている。

4. 2 ダイヤモンド成長表面

4. 2. 1 ダイヤモンドホモエピタキシーによる表面平坦化

水素プラズマ処理により、ダイヤモンド表面はエッチングされ、研磨傷による表面の凹凸は緩和されるが、最大高低差で数 nm 程度までの平坦化が限界であり、原子層レベルで平坦な表面は得られないことがわかった。水素プラズマ処理は、ばらつきの大きな

図2 水素プラズマ処理された単結晶ダイヤモンド基板(001)表面粗さの処理時間による変化

水素プラズマ処理条件；マイクロ波入力800 W、基板表面温度800度、水素ガス圧力50 Torr

機械研磨面の粗さを整えるには有効である。次に、水素プラズマ処理表面にダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させた表面は、成長条件により平坦性が制御可能であることを示す。

図3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)不純物をドーピングしない条件でホモエピタキシャル成長した場合、および(d)ボロンをドーピング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像および高さのヒストグラムをそれぞれ示す。(b)、(c)および(d)のマイクロ波入力は800 W、基板温度は摂氏800度、原料ガスの総流量および圧力はそれぞれ500 sccm、50 Torrで一定とした。(c)および(d)のメタン濃度は流量比で0.6%とした。AFMの測定領域および条件は4.1で記したものと同様である。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。ヒストグラムは、複数のピークからなるもの、ひとつのピークからなるものなどいろいろな形があり、その形の特徴から、表面粗さの特徴を知ることができる。まず、複数のピークは、それぞれのピークの幅と位置が示す表面の特徴が観察面内に混在することを意味している。おのおののピーク位置からは、表面の凹凸の程度がわかる。ピーク位置がゼロに近い程、その表面の凹凸の差は小さい。ピークの幅は、凹凸の程度の分布を示し、ピーク幅が狭いほど、観察面全体にわたって、凹凸の程度がほぼ同じ、すなわち、表面粗さが一様であることを示している。よって、ヒストグラムがひとつのピークからなり、ピーク幅が狭く、ピーク位置ができるだ

けゼロに近い表面が、凹凸の差が小さく、一様な表面、すなわち平坦性が高い表面といえる。(a)から(b)へのヒストグラム形状変化を見ると、4.1でも述べたように、水素プラズマ処理により平坦性が向上していることがわかる。さらにアンドープダイヤモンドをホモエピタキシャル成長させると、(c)に示すように、ヒストグラムのピークが(b)の場合よりもゼロヘシフトし、形もシャープになっている。アンドープダイヤモンド合成条件は、できるだけ高い結晶性のダイヤモンドが合成可能な条件とした。(d)はジボランを反応ガスに2.0 ppm添加して合成したボロンドープホモエピタキシャルダイヤモンドの表面である。ヒストグラム形状からもわかるように、シャープなピークが一つ見られ、ピーク位置も約0.5 nm程度と図3に示したものの中で最も小さ

図3 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) ダイヤモンド単結晶機械研磨表面、(b) 水素プラズマ処理表面、(c) アンドープホモエピタキシャル表面、(d) ボロンドープホモエピタキシャル表面

(a) [100] 入射

(b) [110] 入射

図4 図3(d)に示したボロンドープダイヤモンド(001)表面のRHEEDパターン

RHEED 測定条件：電子線加速電圧30 kV、入射角度2度、入射方位(a) [100]、および(b) [110]

図5 図3(d)に示したボロンドープダイヤモンドのCLスペクトル

く、したがって平坦度が最も高い。ピーク位置の値とピーク幅の狭さから、基準面からの高さがサブナノメートル、すなわち数オングストロームの部分が表面の大部分を占めることがわかる。測定領域が 1000 nm 四方であることを考えると、原子が約 1 万個並ぶ間に高低差が原子数個分しかなく、原子層レベルで平坦な表面であることがわかる。このように、ダイヤモンド成長条件を選び、ホモエピタキシャル成長させることにより、プラズマ処理よりも平坦性の高い表面を得ることができる。図 3 (d) は、ダイヤモンド成長条件において、反応ガスへのジボラン添加が平坦性に及ぼす影響に注目した結果の一例である。一方、電総研の渡辺らは、メタンの濃度を 0.025% と小さくすることにより、成長速度を 25 nm/hr 程度まで下げてホモエピタキシャル成長を行なうことにより、原子レベルで平坦な表面を得ることができると報告している¹⁴⁾。

図 4 は、図 3 の (d) に示したボロンドープホモエピタキシャルダイヤモンド (001) 表面の RHEED パターンである。コントラストのはっきりした菊池パターンが観察されることから、ホモエピタキシャル成長層の結晶性および平坦性が高いことがわかる。同時に、 2×1 構造と呼ばれる長周期構造の存在を示すパターンも見られる^{21), 27)}。紙面の関係上、ここでは割愛するが、低速電子線回折法 (Low energy electron diffraction; LEED) によっても同様の長周期構造が明瞭に観察されている²¹⁾。また、原子分解能が達成容易な走査トンネル電子顕微鏡法 (Scanning Tunneling Microscopy; STM) では、直交するダイマー列による $2 \times 1 / 1 \times 2$ 構造が観察されている²⁷⁾。図 5 には、同じボロンドープダイヤモンドの CL スペクトルを示す。短波長側のバ

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観察され、その他には発光が認められない。これはバンドギャップ間には欠陥準位がないことを示唆している。表面の平坦性が高いほど、CL スペクトルにおいても結晶の完全性が高いことが示される、すなわち表面平坦性が向上する成長条件は、バルクの結晶性が向上する条件と一致している。このように、よく規定された、原子層レベルで平坦な表面を作製することは、高品質な単結晶合成と深く関わっていることがわかる。ダイヤモンド表面を任意に調整するために、表面に注目してダイヤモンド単結晶成長を研究することの重要性が示唆される。

4. 2. 2 原子レベルの表面平坦性

ージボラン (B_2H_6) 添加効果ー

前項で示したように、ボロンドープホモエピタキシャルダイヤモンド成長によって、原子層レベルで平坦な表面を得ることができた。ダイヤモンド成長雰囲気中に微量のボロンが存在すると、得られる結晶の表面粗さが影響を受けることが知られている^{28), 29)}。我々は最近、ボロンドープホモエピタキシャル実験を通じて、ボロンには、結晶性の高いダイヤモンドを合成可能な条件範囲をひろくする、すなわち結晶性の高いダイヤモンドを合成しやすくする効果があることを示す系統的な結果を得た。以下、その一部を示す。

図 6 は気相中のジボラン濃度を流量比で増加したときのボロンドープダイヤモンド表面粗さおよびヒストグラムの変化である。合成中の基板温度は 800°C である。(a) から (b) への変化が顕著であることから、わずか 1.0 ppm 程度のジボラン導入によって、結晶成長の様子が大きく変わると推察される。さらにドープ量を増やしていくと、(b) よりも (c) の方がピークがシャープになり、かつピーク位置がゼロの方へ少しシフトして、表面の凹凸の程度が小さく、一様になっていく。ドープ量が 5.0 ppm になるとメインのピーク位置がさらにゼロの方向にシフトし、同時に 0.3 nm あたりに新しく肩があらわれる。これは、この肩をピーク位置とする新しいピークの出現と考えられる。つまり、メインのピークが示す表面の特徴に、新しいピークが示す表面の特徴が重なってあらわれたものと見られる。新しいピークの位置は、メインピークよりもゼロに近いことから、凹凸の程度がさらに小さくなっている部分ができていると考えられる。また、(d) のピークの形状は、ピーク全体として (a) よりも (b) や (c) に近いことから、新しくできたピークの幅は、(b) や (c) と同様かそれ以上に狭い、すなわち一様性が高い。以上より、(d) に示した表面においては、メインピーク形状から、観察表面の大部分を占める表面形状は、一様で凹凸の程度が (c) よりも小さくなり、小さな新しいピーク形状から、より平坦性の高い部分が出来つつあると見られる。微量のボロンが結晶成長に大きく影響を与えることから、成長中のダイヤモンド表面におけるボロンの存在が、結晶成長過程において何らかの役割を演じているものと考えている。

5. おわりに

表面化学的研究に供しうる、原子レベルでよく規定されたダイヤモンド単結晶表面を得るにあたり、プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド表面調整の実際について、最近の研究成果をもとに概説した。市販で入手可能なダイヤモンド単結晶表面は機械研磨された表面であり、表面の粗さは測定領域内の最大高低差で 10

図 6 ジボラン添加量を変えて合成したボロンドープダイヤモンド (001) 表面の AFM 像およびヒストグラムの変化

nm程度から、時には40nmにも達し、個体差が大きいことがわかった。ダイヤモンド成長雰囲気を利用した水素プラズマ処理により、機械研磨表面の粗さをある程度は緩和できるものの、過剰な水素プラズマ処理はエッチピットの原因となり、平坦化には限界があることがわかった。水素プラズマ処理は、ダイヤモンド気相成長前に機械研磨表面粗さの個体差を小さくする効果があり、前処理としては有効である。高品質なホモエピタキシャルダイヤモンドを気相成長した表面は、水素プラズマ処理表面よりも平坦性が高く、ダイヤモンド成長条件を最適化することによって、表面粗さを調整可能であった。特に、微量のボロン添加は高品質結晶成長に効果があり、ボロンドープホモエピタキシャル成長によって、原子層レベルでよく規定された表面を得られることがわかった。

我々は、ボロンに限らず不純物が結晶成長に及ぼす影響に興味を持って、硫化水素や酸素、窒素などの添加効果を調べている。不純物の違いによって、取り込みの有無、結晶性および表面粗さ、さらには物性の変化といった興味深い現象が観察されている。例として、結晶性が高く、優れた半導体特性を示す硫黄ドープn型半導体ダイヤモンド合成の成功があげられる^{30),31)}。今後、ボロンドープホモエピタキシャルダイヤモンド表面を用い、不純物が結晶成長に及ぼす影響をより深く理解するため、ボロン、硫黄をはじめとする各種不純物のダイヤモンド表面における吸着・脱離および反応性に関する研究をさらに進めていく。これら表面化学的研究の結果は、また、より制御性の高いダイヤモンド合成にフィードバックすることができると期待している。

(2001-10-16 受理)

文 献

- 1) S. Tennant ; *Phil. Trans. R. Soc.*, **87**, 123 (1797)
- 2) F. P. Bundy, H. T. Hall, M. H. Strong, and R. H. Wentorof ; *Nature*, **176**, 51 (1955)
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L 183 (1982)
- 4) H. Kwarada ; *Surf. Sci. Rep.*, **26**, 205 (1996)
- 5) S. Matsumoto, H. Kanda, Y. Sato, and N. Setaka ; *Carbon*, **15**, 299 (1987)
- 6) S. Matsumoto, and N. Setaka ; *Carbon*, **17**, 485 (1987)
- 7) T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, and Y. Sato ; *Phys. Rev.*, **B 15**, 18348 (1993)
- 8) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato ; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **89**, 1383 (1993)
- 9) T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, and Y. Sato ; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **89**, 1783 (1993)
- 10) T. Ando, T. Aizawa, K. Yamamoto, Y. Sato, and M. Kamo ;

Diam. and Relat. Mater., **3**, 975 (1994)

- 11) T. Ando, J. Tanaka, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, N. Ohashi, S. Shimosaki ; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **89**, 3105 (1993)
- 12) T. Ando, K. Yamamoto, S. Suehara, M. Kamo, Y. Sato, S. Shimosaki, and M. N.-Gamo ; *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 285 (1995)
- 13) 安藤寿浩, 中川清晴, 蒲生西谷美香 ; 応用物理(印刷中)
- 14) H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, and T. Sekiguchi ; *Diam. and Relat. Mater.*, **8**, 1272 (1999)
- 15) M. Tarutani, Y. Takai, R. Shimizu, T. Ando, M. Kamo, and Y. Bando ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2070 (1996)
- 16) R. E. Rawles, R. Gar, W. G. Morris, M. P. D'Evelyn ; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **416**, 299 (1995)
- 17) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura ; *Appl. Surf. Sci.*, **125**, 120 (1998)
- 18) A. Badzian and T. Badzian ; *Diam. and Relat. Mater.*, **2**, 147 (1993)
- 19) Y. Kuang, N. Lee, A. Badzian, T. T. Tsong, T. Badzian, and C. Chen ; *Diam. and Relat. Mater.*, **4**, 1371 (1995)
- 20) N. Lee and A. Badzian ; *Diam. and Relat. Mater.*, **6**, 130 (1997)
- 21) M. N.-Gamo, K. P. Loh, I. Sakaguchi, T. Takami, I. Kusunoki, and T. Ando ; *J. Vac. Sci. and Technol.*, **A 17**, 2991 (1999)
- 22) I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, and T. Ando ; *J. Appl. Phys.*, **86**, 1306 (1999)
- 23) M. N.-Gamo, I. Sakaguchi, T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, and T. Ando ; *J. Mater. Res.*, **14**, 3518 (1999)
- 24) S. Takeuchi, M. Murakawa ; *Thin Solid Films*, **377-378**, 290 (2000)
- 25) C. Wang, M. Irie, and T. Ito ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L 212 (2001)
- 26) T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, T. Ando ; *Surf. Sci.*, **440**, 103 (1999)
- 27) T. Takami, K. Suzuki, T. Mine, I. Kusunoki, M. N.-Gamo, T. Ando ; *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **10**, 329 (2000)
- 28) K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Sato, and H. Kanda ; *Diam. and Relat. Mater.*, **7**, 1719 (1998)
- 29) R. Haubner, S. Bohr, B. Lux ; *Diam. and Relat. Mater.*, **8**, 171 (1999)
- 30) I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, and T. Ando ; *Phys. Rev.*, **B 60**, R 2139 (1999)
- 31) M. N.-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, and T. Ando ; *Thin Solid Films*, **382**, 113 (2001)