

# 論文要旨

論文題目「ダイヤモンド薄膜の表面に形成されたp型伝導層の電気特性およびガスセンサへの応用に関する研究」

学位申請者 春田 憲一

ダイヤモンドは耐熱性や化学的安定性に優れ、高い耐環境性を有した物質である。一般的には絶縁体として扱われるダイヤモンドであるが、水素終端された結晶表面に二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )などの酸化性ガスが吸着することで、p型表面伝導層(p-type Surface Conductive Layer: PSCL)と呼ばれる低抵抗層が形成されることが知られている。このPSCLのコンダクタンスはガス濃度に依存して変化するため、この特性を利用することでダイヤモンドをガスセンサに応用することが可能であると考えた。有害ガスの排出規制などの環境保全の立場から、近年は $\text{NO}_2$ ガスセンサに対するニーズが高まっているが、高い腐食性を有しており、その発生源は高温であることが多い。それに対してダイヤモンドがもつ耐環境性は、過酷な雰囲気下で使用されるセンサの材料としてアドバンテージとなり得る。しかし、 $\text{NO}_2$ 濃度の変動により起こる経時的なコンダクタンスの変化速度は、ガス濃度を測定する際の濃度変化に対する追従性や計測時間を決める上で大きな要素といえるが、これについては未だ十分な研究が行われはならず、耐環境性を有するガスセンサ実現の1つの大きな障害であった。本研究は熱フィラメント化学気相堆積(Chemical Vapor Deposition: CVD)法により作製されたダイヤモンド薄膜を $\text{NO}_2$ ガスセンサの材料として応用することを目的とした。特にガス濃度の変化に対するPSCLのコンダクタンス変化における応答速度を向上させることを目指して行ったものである。

第1章は序章であり、研究の背景としてガスセンサに対する要求と、ダイヤモンドをその材料として用いる際の利点について説明した。次に、ダイヤモンドの基礎物性と、基板上にその薄膜を堆積する方法について概説した。さらに、本研究におけるガスセンサの動作原理となるPSCLについて現在考えられている形成メカニズムとその特徴、ならびにガス濃度変化に対する応答特性の改善に向けて注目した高配向ダイヤモンド薄膜について紹介した。最後に、研究の目的と意義、および本論文の構成について記した。

第2章では、無配向性の多結晶ダイヤモンド薄膜を用いて、表面処理の違いによるPSCLの $\text{NO}_2$ に対する反応特性の変化について評価した。まず、熱フィラメントCVD法による多結晶ダイヤモンドの堆積条件について説明し、作製された薄膜の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)を用いた形態評価と、ラマン分光分析法による結晶学的評価を行ったところ、ダイヤモンド薄膜の表面には凹凸があり、非ダイヤモンド成分がほとんど含まれていないことを確認した。PSCLの形成にはダイヤモンド結晶表面の終端水素が深くかかわっており、その状態は $\text{NO}_2$ に対する感度や応答速度などに影響を与えると考えた。そこで、まずas-grown状態において、雰囲気ガスによりPSCLのコンダクタンスが経時的に変化する様子を比較した。その結果、 $\text{NO}_2$ 雰囲気ではダイヤモンド表面のコンダクタンスが時間とともに増加し、反対に $\text{N}_2$ 雰囲気では減少するといったPSCLの特徴的な変化が観測されたが、雰囲気ガスの変化に対する応答速度やガス濃度に対する感度において個体差がみられた。これを改善するために、ダイヤモンド薄膜に酸素プラズマ照射を行うことにより表面を酸素終端とし、次に水素雰囲気中で $900^\circ\text{C}$ のアニール処理を10

～90分の間で行い、再び水素終端とする表面処理を提案し、実験を行った。その後、同様な雰囲気ガスによるコンダクタンスの変化を観測したところ、NO<sub>2</sub>雰囲気、およびN<sub>2</sub>雰囲気のいずれにおいても、as-grown状態と比べて応答速度は増加した。また、この応答速度はアニール時間によらず均一化されることを本研究で初めて見いだした。一方、水素アニールを70分以上行ったダイヤモンド薄膜において、as-grown状態と比べてNO<sub>2</sub>雰囲気中におけるコンダクタンスの変化幅は大きくなり、感度を増加させることができた。これらの結果から表面処理により表面構造が変化したと考えられた。そこで水素アニール処理時間によるダイヤモンド表面の水素化状態を確認するために、弾性反跳粒子検出法(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)を用いて表面水素密度を測定したところ、水素アニール時間が40分程度までは、アニール時間にともない表面水素密度が増加することが明らかとなった。本研究で提案した表面処理法によって、NO<sub>2</sub>雰囲気中におけるPSCLのコンダクタンス変化特性を改善できることを見いだした。

このとき、コンダクタンスの変化幅には試料ごとに個体差が生じた。これはランダムな方位をもった多結晶ダイヤモンド薄膜の表面形状に個体差があることが要因であると考えられた。このような個体差は上記の実験における簡易な表面処理によって軽減することができたが、さらに解消させる必要があった。また、NO<sub>2</sub>ガス分子が入り込む可能性がある粒界は、吸着・脱離の速度を低下させている可能性も考えられた。そこで応答性能の向上とNO<sub>2</sub>反応特性の均一化を図るために、平坦かつ安価なSi基板上に作成可能な単一結晶面をもつ高配向ダイヤモンド薄膜に注目した。

第3章では、高配向ダイヤモンド薄膜の堆積を目指して、Si基板上に成長させる際の下地となるSiC層の形成を試みた。SiC層はSi基板上に高配向膜を堆積する時バッファ層として必要となるが、その形成には基板バイアス効果を用いるのが一般的である。本研究では、プロセスのシームレス化と簡易化を目指して、基板バイアス効果を用いない熱フィラメントCVD装置によるSiの表面炭化によるSiC層の形成を行った。まず、Si基板に対して行った前処理と、試料作製のための炭化条件について説明した。次に作製された試料の形態をSEMにより観察したところ、薄膜の形成と試料表面近傍における空孔(void)の発生がみられ、それは炭化条件により大きさが変化することを確認した。さらに、光電子分光分析法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)を用いた化学結合状態の評価を行い、実際にSiCが形成されていること、および試料表面における無定形炭素の堆積を確認した。ESCAによる評価の際に、スパッタを併用した分析により、深さ方向における試料構造の変化を調べ、炭化時に供給した炭素源の流量が少なくなるにつれSiC層が薄くなることを明らかにした。また、形成されたSiC層を透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)を用いて観察することで結晶学的評価を行い、試料表面付近に形成されたSiCが結晶化していることを確認した。しかしながら、結晶中には双晶など多くの欠陥があり、これらが原因となりSiC層の一部において配向性の低下が認められた。また、炭素源流量の多い条件で作成された試料においてはvoid内部においてもSiCの結晶が発生することを見出した。最後にこれらの結果から、表面炭化によるSiC層の形成メカニズムを提案し、高配向膜の堆積に向けた検討課題について議論した。

第4章は、本論文のまとめであり、水素雰囲気でのアニール処理がダイヤモンド薄膜を用いたNO<sub>2</sub>ガスセンサの感度、および応答速度を向上させる上で有効であることを明らかにした。さらにダイヤモンド薄膜のガスセンサへの応用に向けた今後の課題についてもまとめた。