

# 審査結果の要旨

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

本論文は、申請者の春田憲一氏がこれまで行なってきた熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンド薄膜の作製および評価とその表面に形成された p 型伝導層の電気的特性についての研究成果をまとめている。また、p 型伝導層を窒素酸化物 ( $\text{NO}_2$ ) に対するガスセンサーとして応用した研究成果についてもまとめている。

第 1 章では、現在実用化されている各種  $\text{NO}_2$  ガスセンサーと本論文で提案しているダイヤモンド薄膜上の p 型伝導層を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーを比較検討した。その結果、ダイヤモンド薄膜を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーは、環境省が定める環境基準 (0.06ppm) 以下の  $\text{NO}_2$  ガスを測定可能であることが示された。また、本  $\text{NO}_2$  ガスセンサーは、従来の方法に比べて、測定が容易であることを明らかにした。その結果、本研究は、環境基準以下の濃度の  $\text{NO}_2$  ガスセンサーの開発に繋がるという意義を認めた。一方、ダイヤモンド薄膜を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーを実用化するためには、今後、ガス検知の応答速度を向上させる必要があるという課題も示した。

本章では、さらにダイヤモンド薄膜を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーを開発するために、 $\text{NO}_2$  ガスの検知部である p 型伝導層の形成メカニズムについて、先行研究のデータなども参照しながら議論した。さらに、p 型伝導層による  $\text{NO}_2$  ガスの検知メカニズムについても議論を行なった。その結果、申請者は、 $\text{NO}_2$  ガスの検知に最適な p 型伝導層を形成する上で、ダイヤモンド薄膜表面の終端原子の制御が重要であると結論付けた。

以上の議論から、本研究は、ダイヤモンド薄膜の表面終端原子の制御によって、 $\text{NO}_2$  ガス検知の応答速度を高めることを目的にすることが示された。

申請者は、ダイヤモンド薄膜および  $\text{NO}_2$  ガスセンサーについて広い知識を有しており、それを基に第 1 章では本論文の目的と意義が明確に示していると審査員一同判断した。また、本研究は、ダイヤモンド薄膜を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーの実現に必要不可欠であり、工業的にも意義あると判断した。

第 2 章では、熱フィラメント CVD 法で作製したダイヤモンド薄膜を走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光分析法等を用いて詳細な分析と評価を行っている。さらに、ダイヤモンド薄膜上に形成される p 型伝導層の電気的特性についても詳細に評価している。また、p 型伝導層の形成には、ダイヤモンド薄膜表面を終端する水素原子が寄与する結果も得ている。これらの研究成果は、ダイヤモンド薄膜を用いた  $\text{NO}_2$  ガスセンサーのガス反応速度および感度の向上を目指すための重要な知見であると評価できる。

本章では、さらに  $\text{NO}_2$  ガス雰囲気中でダイヤモンド薄膜表面の p 型伝導層の電気伝導性が増加することを見出し、 $\text{NO}_2$  ガスセンサーとしての基本的な特性を明らかにした。しかしながら、熱フィラメント CVD 法で作製したダイヤモンド薄膜をそのまま用いて  $\text{NO}_2$  ガスによる電気伝導性の変化を測定した場合、 $\text{NO}_2$  ガスに対する反応速度および感度で試料の個体差が大きいという問題点を指摘した。

以上の問題を解決するために、本論文ではダイヤモンド薄膜表面に酸素プラズマ処理を行なうことで一旦その表面を終端とし、その後、水素雰囲気中  $900^\circ\text{C}$  でのアニール処理によって再び水素終端表面を形成する方法を提案している。ダイヤモンド薄膜への本処理は、表面を終端する水素原子の密度を増加させる効果があることを弾性反跳粒子検出法を用いて明らかにしている。これらの研究成果は、 $\text{NO}_2$  ガスセンサーとして最適な p 型伝導層をダイヤモンド薄膜表面に形成する手法および知見として大変有効であると評価できる。

以上の表面処理によって水素終端密度が高いダイヤモンド薄膜表面を形成し、それを用いて NO<sub>2</sub> ガスによる p 型伝導層の導電性の変化を評価した。その結果、本表面処理は NO<sub>2</sub> ガスに対する反応速度および感度を向上させるとともに、これらの特性の試料個体差を減少させることを見出している。本表面処理は、ダイヤモンド薄膜を用いた NO<sub>2</sub> ガスセンサーの性能を向上させる上で有効な技術であると評価出来る。

本章では、ダイヤモンド薄膜を用いた NO<sub>2</sub> ガスセンサーの性能をさらに向上させるためには、本章で行なった終端原子の制御に加えて、ダイヤモンド薄膜を平坦化する必要があると考察している。そのためには、Si 基板上に高配向性ダイヤモンド薄膜の作製が有効であると考察している。高配向性ダイヤモンド薄膜表面は粒界が少ないため、薄膜表面での NO<sub>2</sub> ガスの吸着および脱離速度が高いと予想される。このことが NO<sub>2</sub> ガスセンサーの応答速度を向上させると提案している。

以上の研究成果は、申請者が有するダイヤモンド薄膜に対する物性および電気的特性の高度な評価技術によって得られている。さらに、NO<sub>2</sub> ガスセンサーの性能向上に有効なダイヤモンド薄膜の表面処理技術を提案しており、本論文が提案する材料の工業的な有用性が示されている。

第 3 章では、申請者が NO<sub>2</sub> ガスセンサーとして最適であると提案する高配向性ダイヤモンド薄膜を作製する方法について記している。本論文では、ダイヤモンド薄膜の基板として用いている Si はダイヤモンドに対して 52.5% のミスフィット率であり、このことが Si 基板上に高配向性ダイヤモンド薄膜が形成されない理由であると推察している。ダイヤモンド薄膜に対する各種基板のミスフィットを比較検討した結果、β-SiC を用いることが高配向性ダイヤモンド薄膜の作製には有効であると結論付けている。さらに、基板には Si ウェハを用い、その表面を熱フィラメント CVD 装置を用いて β-SiC に改質する技術の提案を行っている。本研究が提案するこの技術は、Si 基板表面の β-SiC 化およびその改質層上への高配向性ダイヤモンド薄膜の作製を連続的に行なうことが可能であり、高品質の薄膜を作製する上で優れていると評価できる。

本論文では、Si ウェハ表面を β-SiC に改質する実験を行い、形成された β-SiC 層の形状観察および結晶学的な観察を行なっている。その結果、本改質処理によって Si 表面には空孔が形成されることを電子顕微鏡観察から明らかにしている。また、Si 表面には β-SiC 層が形成されていることを光電子分光法および透過型電子顕微鏡を用いて明らかにしている。また、得られた評価結果から β-SiC 層の形成メカニズムについても提案をしている。

熱フィラメント CVD 装置によって形成された β-SiC の微細な構造は観測が困難であるため、これまで詳細な結晶学的な評価が行われていなかった。申請者は、高度な実験技術と評価技術を有しており、このことが改質層の微細構造を明らかにすることに繋がったと考えられ、高く評価できる。

第 4 章は、本研究で得られた結果および知見を分かり易くまとめている。また、ダイヤモンド薄膜の NO<sub>2</sub> ガスセンサーへの応用に向けた今後の課題についても言及しており、その内容は先見的である。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。したがって、申請者 春田 憲一は東海大学博士（工学）の学位を授与されるに値すると判断した。

#### 論文審査委員

|    |        |       |            |                   |
|----|--------|-------|------------|-------------------|
| 主査 | 博士（工学） | 庄 善之  | 工学部教授      | （総合理工学研究科総合理工学専攻） |
| 委員 | 博士（工学） | 千葉 雅史 | 開発工学部教授    | （総合理工学研究科総合理工学専攻） |
| 委員 | 博士（工学） | 木村 英樹 | 工学部教授      | （総合理工学研究科総合理工学専攻） |
| 委員 | 博士（工学） | 清田 英夫 | 基盤工学部教授    | （総合理工学研究科総合理工学専攻） |
| 委員 | 博士（工学） | 吉本 智巳 | 東洋大学理工学部教授 |                   |