

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 近藤 剛史

論文題目：Electrochemical Properties of Single-Crystal Homoepitaxial Diamond Electrodes (単結晶ダイヤモンド電極の電気化学特性)

本論文は7章より構成されており、ダイヤモンド電極における基礎特性を理解することを目的とした、よりシンプルな構造を持つ単結晶ボロンドープダイヤモンド薄膜を用いた電気化学特性評価について述べている。第1章では、序論としてダイヤモンド電極研究および単結晶ホモエピタキシャルダイヤモンド研究の背景について述べ、第2章では、単結晶ホモエピタキシャルダイヤモンドの作製・評価法、および実験についての説明がされている。第3章から第6章は単結晶ダイヤモンド電極を用いた研究の成果が示され、第7章では全体のまとめとこの研究についての今後の展望が述べられている。

第1章は全体の序論として本研究の背景が述べられている。ダイヤモンドの特性、導電性多結晶ボロンドープダイヤモンドによる電気化学への応用と現在の展開、電気化学を含めた単結晶ホモエピタキシャルダイヤモンドに関する研究の概要、ダイヤモンド表面終端とその特性について述べられており、本研究への導入としている。第2章は特に本研究で作製したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜についてのキャラクターゼーションが示されている。

第3章では、単結晶ダイヤモンド電極における基礎的な電気化学特性について述べられている。まず、単結晶ダイヤモンド電極における電解質水溶液における広い電位窓と電気二重層領域における小さな残余電流といった通常が多結晶ダイヤモンド電極に見られる特徴を確認し、これらはダイヤモンド表面が元来持つ特性であることを示している。さらに無機酸化還元種における電子移動速度はMarcus理論に従う外圏型電子移動であることが示し、単結晶ダイヤモンド表面における良好な電気化学応答性を確認している。また、以上のような特性から単結晶ダイヤモンド電極の電気化学検出用電極への応用の可能性を示し、実際に有機物の電解酸化による検出下限では多結晶電極を上回り、あらゆる電極材料の中でも最高レベルのパフォーマンスを示すことを明らかにしている。

第4章では、ダイヤモンド水素・酸素終端表面がそれぞれ表面導電性・絶縁性といった対照的な導電特性を示すという一般的な事実をもとに、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたダイヤモンド表面の導電性微細パターンニングの試みが述べられている。導電性のAFMチップを用いてサンプルであるダイヤモンド水素終端表面に局所的に+2 V以上の電圧を印加すると、その領域が酸素終端化し、導電性表面が絶縁化することを示している。この技術により、導電性ダイヤモンド表面に20 nm程度の絶縁性の細線を描くことに成功している。ダイヤモンドは電子デバイスとしてシリコンに替わる高パフォーマンスを期待される材料であり、比較的容易に導電性ナノリソグラフィーが可能であることはダイヤモンドの電子材料への応用をより実現に近づけるものである。

第5章では、第4章で述べられている水素・酸素終端表面における導電性の違いの起源を明らかにするために電気化学インピーダンス法を用いた、ダイヤモンド/電解質溶液界面における電気的特性を詳しく評価している。インピーダンス測定の結果、ダイヤモンド表面を陽極酸化することにより、表面にアクセプタ濃度の極端に小さい電気的不活性層が形成されることを明らかにしている。逆に、ダイヤモンド水素終端表面では、表面近傍において、ホウ素濃度を超える異常な高アクセプタ濃度領域が存在することが明らかとなり、これらが対照的な表面導電特性に寄与していることを示している。

第6章では、単結晶ダイヤモンドの表面化学修飾を中心に、酸素終端表面における表面官能基の分析を試みている。まず、XPS や電気化学的な挙動からダイヤモンド(100)および(111)では異なる酸素含有官能基の存在を示し、特定の官能基に対して反応する試薬を用いた表面化学修飾によりさらに詳しい分析を行っている。その結果、ダイヤモンド陽極酸化表面において、(111)では圧倒的な割合でヒドロキシル基が生成するのに対し、(100)ではカルボニル基やヒドロキシル基などが混在した状態であることが示唆されている。また、このような表面官能基による表面双極子の違いが電気化学特性に影響を及ぼすことが、アスコルビン酸の電子移動速度変化から示されている。

本論文における単結晶ダイヤモンド電極を用いた研究は、通常用いられる多結晶ダイヤモンド電極における特性についてダイヤモンド結晶表面由来の性質を明らかにしただけでなく、結晶面や表面終端を積極的にコントロールすることにより、目的・用途に応じたダイヤモンド電極の最適化を行うことができることを示している。言い換えれば、ダイヤモンド電極研究全体における単結晶を用いた研究の基礎・応用の双方における意義が本論文により明確化されたと考えられる。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。