

氏名	市村 進		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第5411号		
学位授与の日付	平成28年 9月30日		
学位授与の要件	自然科学研究科産業創成工学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	マイクロ波表面波プラズマ化学気相成長法を用いたグラフェンおよびアモルファスカーボン膜の成長と物性評価		
論文審査委員	教授 林 靖彦	教授 鶴田 健二	准教授 山下 善文

学位論文内容の要旨

グラフェンは発見以来、様々な分野で合成・物性評価されてきた。驚異的な特性を発現するデバイスがある一方で、大面積の高品質グラフェンを成長することが難しく、実用化への課題であった。このため、グラフェンの大面積合成技術、さらには層数制御や低欠陥の高品質化技術を開発する必要に迫られている。本研究では、グラフェンやカーボンナノウォールを産業応用することに主眼を置き、将来大面積合成が可能で、マイクロ波励起高密度プラズマの発生が可能な表面波プラズマ化学気相成長法（CVD法）により、合成基礎評価・物性評価、そしてデバイス応用について研究を行った。

広く用いられている熱CVDは、1層から2層グラフェンが成長しやすく、1000℃で成長したグラフェンの移動度は $3800\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、透過率92% (@550 nm) およびシート抵抗 $4\text{ k}\Omega/\square$ を得た。

マイクロ波表面波プラズマCVD（以降「MSP-CVD」と表記）成長では、プラズマ空間中にグリッドを挿入することで、プラズマ由来の紫外光を遮断することが可能となり、グラフェンの欠陥を低減することに成功した。また、結晶サイズを3倍に改善できることを示し、 400 mm^2 サイズの高品質グラフェン成長を実現した。その結果、キャリア移動度が大幅に改善しシート抵抗 $265\text{ }\Omega/\square$ 、透過率89% (@550 nm)を得た。本研究から、イオンによる影響は無いが、紫外光がグラフェンの品質に影響することを明らかにした。

MSP-CVDを用い、アモルファスカーボンの水素プラズマ処理によりグラフェンを生成し、Auとの複合化でグラフェン-Au酸素還元触媒材料を作製することに成功した。

MSP-CVDを用い、Si基板に垂直な方向にグラフェンが成長するカーボンナノウォールの成長条件を明らかにした。成長中にSi基板に正の電位を印加することで、カーボンナノウォールの結晶性が改善された。透過電子顕微鏡像より、基板と平行に約10 nmグラフェンが成長した後に、基板に垂直な方向にカーブし、カーボンナノウォールが形成されることを明らかにした。基板から剥離したカーボンナノウォールをポリエチレンテレフタレート基板上スピコートし、そのシート抵抗と透過率を測定したところ、DC印加バイアス36.5 Vの試料でシート抵抗 $52\text{ k}\Omega/\square$ 、透過率81% (@550 nm)と、高導電で透過率の高い透明電極の作製に成功した。

MSP-CVDでグラフェン成長中に、RF基板バイアスを印加することで多層グラフェンとアモルファスカーボンからなる混合膜中のアモルファスカーボンの組成比（含有量）を制御できることを示し、これにともない sp^2 カーボンのみでバンドギャップを制御できることを明らかにした。バンドギャップは、ラマン散乱ピーク（ 1350 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 、 2680 cm^{-1} 付近）強度比と密接な関係があることを明らかにした。グラフェン成長中にRF基板バイアスを印加すると、バンドギャップを2.7 eV～3.2 eVまで制御でき、混合膜の光導電効果を確認し、波長1000 nm以上でも感度が存在することを確認した。この混合膜をAl成長基板上に成長し、その表面にAuを堆積しデバイス構造を作製したところ、Auの膜厚を変化させることでプラズモン共鳴吸収波長を600 nm～800 nmで制御できることを示した。

論文審査結果の要旨

グラフェン、その類似材料であるカーボンナノウォール (CNW)、グラフェンからのアモルファスカーボンを産業応用につなげるため、グラフェンを大面積で低欠陥の高品質化を実現する合成技術の確立、層数制御やバンドギャップ制御など物性制御の実現が不可欠である。本論文はこれらの課題を解決するため、大面積合成が可能で、他の化学気相合成法 (CVD 法) に比べ電子温度が低く、金属汚染やプラズマ損傷が少ないことからマイクロ波表面波プラズマ CVD 法 (MSP-CVD 法) を用い、グラフェンの合成基礎評価・物性評価、そしてデバイス応用について研究を行ったものである。

熱 CVD 法では 1 層から 2 層グラフェンが成長しやすいが、MSP-CVD 法では 2 層以上の多層グラフェンが合成され、層数制御の観点から用途に応じて双方の合成法で作り分けが可能となった。MSP-CVD 法では、合成中のプラズマに由来する波長 325 nm 以下の紫外光が含まれており、基板上部のプラズマ中にグリッドを挿入することで紫外光を遮断することが可能となり、欠陥低減の実現によるキャリア移動度を大幅に改善し、グラフェンドメインサイズをこれまでの 3 倍に大面積化 (400mm² サイズ) することに成功した。産業応用につなげる低コスト化を実現するため、MSP-CVD 法により、アモルファスカーボンを水素プラズマ処理することで多層グラフェンを生成 (改質) する技術も開発している。MSP-CVD 法で合成中に、正の電位を基板に印加することで多層のグラフェンシートが基板から垂直に配向した 2 次元ナノカーボン材料である CNW を高品質に合成する条件を見出し、透過電子顕微鏡像の解析から CNW の成長メカニズムを明らかにした。基板から剥離した CNW を塗布することで、高導電で透過率の高い透明電極の作製に成功している。MSP-CVD 法でグラフェンを合成中に基板に RF バイアスを印加することで、多層グラフェンとアモルファスカーボンからなる混合膜のアモルファスカーボンの組成比 (含有量) を制御できることを明らかにし、これにより sp^2 カーボンのみでバンドギャップを制御する技術を見出した。

以上のように、グラフェンおよびその類似材料の産業化を阻む課題を解決する新しい知見を与え、本論文の成果は査読付き学術論文誌に筆頭著者として 3 編 (内 1 編は掲載予定) 発表しており、審査員全員が学位論文として十分に価値あると認め、博士 (工学) の学位を授与できると判断した。