

報告番号	※ 甲 第 10597号
------	--------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Study on structural control of carbon nanowalls by surface reaction with radicals (ラジカルとの表面反応によるカーボンナノウォールの構造制御に関する研究)

氏 名 下枝 弘尚

## 論 文 内 容 の 要 旨

カーボンナノウォール (CNWs) は、基板に垂直成長したナノスケールの多層グラフェンからなるカーボンナノ材料である。垂直に立ち並んだ多層グラフェンはその上部にエッジが存在するため、CNWsは表面に析出した多数のエッジを有する。また、その壁状の多層グラフェンは、折れ曲りや枝分れによって繋がり合い、特徴的な迷路状の構造を形成している。各CNWは、その下部から上部までシームレスな一枚の多層グラフェンシートで構成されている一方で、結晶学的には欠陥等を含むドメイン境界によって区別された数十nm程度のナノドメインで構成されていると見なすこともできる。このようなグラファイト構造中における様々な欠陥構造は、ナノグラフェン材料の電子バンド構造や磁気特性に大きく影響する。これらの欠陥構造の制御手法として、化学反応種やエネルギーを持った粒子との表面反応は、様々な欠陥を導入及び変化させることでその結晶構造を結晶学的及び化学的に大きく変化させるため、非常に重要である。したがって、カーボンナノウォール (CNWs) のように、特徴的なナノ構造やグラフェン構造の欠陥等の様々な構造的な揺らぎを含むグラフェン材料に対しては、表面反応機構の理解が不可欠である。特に、酸化は炭素材料中で容易に起こる反応であり、その構造を効率的に変化させる。したがって、酸化は、カーボンナノウォール中の結晶学的及び化学的状态を制御し、その電子構造や化学的特性、磁気特性等を発展させるための制御手法の1つとして期待できる。例えば、CNWsのエッジやグラフェン面での酸素吸着は、化学的にその結晶構造を大きく変化させる可能性があり、その化学吸着量によっては酸化グラフェン及びそのナノ構造体の形成も考えられる。また、そのような酸化過程を経ることで、欠陥形成やその状態の制御が期待できる。更に、酸化性エッチングは、デバイス作製に向けた多層グラフェンのサイズ制御だけでなく、グラフェンの層数に対応する壁の厚さ制御も可能にすると考えられる。このような構造的な改質は、カーボンナノエレクトロニクスや高効率光学的デバイス、高感度バイオセンサー等の実現に向けた電子物性の制御が期待できる。しかしながら、CNWsの複雑な結晶構造における酸化過程は未だ解明されていない。また、グラフェンエッジやグラフェン面での理論的な酸化反応過程は多く研究されているが、実際にこのようなグラファイト構造や

欠陥の選択的な酸化手法は確立されていない。本論文では、気相及び液相中を含む、いくつかの酸化条件下における CNWs 表面での酸化過程を明らかにすると共に、CNWs のエッジと壁表面の酸化における選択性に関しても、その形態と化学的変化の観点から議論した。以下に本論文の各章の概要を示す。

## 第1章 序論

本章では、CNWs の基本的な構造的特徴と特性、また成長制御と成長後の処理プロセスについて述べた。また、グラファイト構造中の様々な欠陥について説明すると共に、それらを制御する手法として酸化プロセスを挙げた。そして、それらを踏まえた上で、本論文の目的と概要を述べた。

## 第2章 実験装置と CNWs の評価手法

本章では、本研究で使用した2つの主要なプラズマプロセス装置について述べた。CNWs はラジカル注入型プラズマ化学気相堆積 (RI-PECVD) 装置を用いた作製した。作製した CNWs に対して、2つのリモートプラズマ源からなるマルチビームプラズマ照射装置を用いて処理を行った。また、処理した CNWs の評価手法についても述べた。走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光法、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線回折 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM) といった評価及び分析手法の原理について説明した。

## 第3章 酸素原子との反応による CNW エッジの改質

本章では、基本的な酸化過程の1つとして原子状酸素との反応に着目し、原子状酸素との酸化性反応が、エッジや面とそれらの欠陥構造を含む CNWs の特徴的な結晶構造に与える影響を明らかにした。CNWs 構造中での酸素 (O) 原子と反応は、壁表面でのエッチングはほとんど生じさせず、選択的にその先端エッジからエッチングを引き起こした。そのような先端エッジでの O 原子との優先的な反応は、主に先端エッジにおいて酸化性の化学吸着やエッチングによるある種のアモルファス化を引き起こすが、CNWs 構造全体としての結晶性への影響は小さいことが分かった。また、この先端エッジからのエッチングにおいて、O 原子との反応に対する活性化エネルギーと反応確率を評価した。その結果、CNW エッジでの O 原子とのエッチング反応は、ほぼエネルギー障壁なしで進行し、先端エッジ部分の炭素 (C) 原子を優先的かつ効率的に除去することがわかった。また、O 原子との反応に対する CNWs の結晶性の影響を端的に議論するために、結晶性の大きく異なる2種類の CNWs を用意した。これらの CNWs は、炭素供給源となるプロセスガスとして  $C_2F_6$  ガスと  $CH_4$  ガスをそれぞれ導入することで成長させた。この2種類の CNWs を比較することにより、グラフェン面の結晶性が低く、CNWs 中のグラフェン層構造が完全なグラファイトから離れ、結晶子サイズが小さいほど、O 原子との反応によるエッジからのエッチングや酸素吸着が促進されることを明らかにした。その結果、より表面荒れが大きく、アモルファス化が進行した先端エッジが誘起された。その一方で、結晶性に関わらず CNWs の壁表面においては顕著な形態変化は見られず、O 原子との反応による先端エッジからの選択的なエッチングは CNWs の結晶構造に依らないことを示した。

## 第4章 酸素プラズマ中のラジカルとの反応におけるイオン照射効果

本章では、O 原子を含む酸素 ( $O_2$ ) プラズマ中のラジカルと CNWs 表面との反応に対するイオン照射が CNWs の構造に与える影響を明らかにした。 $O_2$  及び  $O_2/Ar$  プラズマによる反応性イオンエッチング (RIE) では、O 原子の場合と同様に、CNWs の壁表面でのエッ

チングはほとんど生じず、先端エッジからの選択的なエッチングが確認された。酸素に起因するラジカルとイオンの両方が RIE 反応に寄与するため、先端エッジからのエッチングにはそれらのラジカルとイオンの両方が影響することがわかった。また、その反応過程で特徴的な針状構造が形成され、O<sub>2</sub>/Ar プラズマの場合、O<sub>2</sub> 濃度に大きく依存することが明らかとなった。一方、酸素に起因するラジカルとイオンは CNWs の結晶構造に対してはそれぞれ異なった影響を与え、それぞれはグラファイト構造中において化学吸着等による化学的な欠陥形成とイオン衝撃等による物理的な欠陥形成を引き起こし、アモルファス化を導くことがわかった。したがって、RIE においては O<sub>2</sub> 由来のラジカルとイオンとの相乗的な反応が、CNWs のエッチングとアモルファス化を促進することが示された。また、このようなラジカルとイオンによる反応を詳細に調べるために、独立に生成・制御した O 原子と Ar イオンを CNWs に照射し、O 原子との反応におけるイオン照射の効果を明らかにした。O 原子との反応過程においては、RIE の場合と同様に、CNW 先端エッジへの Ar イオン照射によってエッチングとアモルファス化が促進される一方で、RIE で観測されたような針状構造の形成は見られなかった。これは、イオンエネルギーが低いことや分子性ラジカルが反応に寄与しないこと等によると考えられる。また、CNWs に対するイオン照射角を変化させることで CNWs の壁表面にも Ar イオンを照射した場合、先端エッジ付近も含めた壁表面全体への欠陥導入によって、壁表面でのエッチングだけでなく先端エッジからのエッチングも促進された。このように、O<sub>2</sub> 由来のラジカルとの反応過程において、イオン照射角の変化による CNWs の立体構造に対するイオン照射範囲の制御が、先端エッジや壁表面の選択的な酸化を可能にすることを明らかにした。

#### 第5章 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中のラジカルを用いた CNWs のエッジ及び面の改質

本章では、過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 溶液中のヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) 等のラジカルとの反応が、CNWs やグラファイトの表面形態や化学状態に与える影響を明らかにした。その結果、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中の酸化性ラジカルは、CNWs の先端エッジからのエッチングはほとんど引き起こさない一方で、その壁表面に特徴的なナノスケールの凹凸を形成することがわかった。このような特徴的な凹凸形成は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理後の典型的なグラファイト表面においても観察された。また、ラマン分光法を用いて CNWs 中のドメインサイズを評価したところ、SEM によって観察された凹凸の凹み部分の大きさとほぼ一致した。このことは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理による CNWs のグラフェン面での凹凸形成が、その面における結晶性に関係することを意味している。この時、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理後に CNWs の先端エッジ部分ではヒドロキシル基やエーテル基が形成されたのに対し、グラフェン面においては酸素吸着量がむしろ若干減少した。したがって、 $\cdot\text{OH}$  等のラジカルは CNWs のエッジを選択的に酸化する一方で、壁表面の形態を選択的に変化させることが明らかとなった。更に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理によって形成された凹凸は、O 原子に曝すことでその粗さが減少することも明らかにした。このことから、CNWs に対する側壁エッチングと壁の厚さ制御の可能性を示唆した。同時に、このような O 原子を用いた後処理は、グラファイト構造の酸化に対する化学反応性を高めることもわかった。これらの研究成果によって、CNWs を用いた自然エネルギー素子やバイオセンサー、電子デバイス等の実現に向けた、高選択的な形態変化や化学状態変化の新しい可能性が示唆された。

#### 第6章 結論

本章では、本論文を総括し、今後の課題と展望について述べた。本論文では、気相や液中での CNWs の酸化過程における、O 原子やイオン、 $\cdot\text{OH}$  等の分子性ラジカルとの表面反応が CNWs の構造に及ぼす影響を解明した。その結果、グラファイト構造におけるエッジや面での高い選択性を有する改質手法実現の可能性を示した。今後、それらの酸化性ラジカルやイオンの挙動を解明することによって、反応機構のより詳細な解明と反応制御を目指すと共に、特定の反応種を酸化反応に寄与させる手法の確立が期待される。