

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12274 号
------	---------------

氏名 松田 敬太

### 論文題目

炭化ケイ素基板上ナノチューブ・グラフェンの構造制御及び電気特性の変調に関する研究

(Study on controlling of structural and electrical features of carbon nanotube and graphene films on silicon carbide substrates)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	楠 美智子
委員	名古屋大学	教授	齋藤 弥八
委員	名古屋大学	准教授	坂本 渉
委員	名古屋大学	准教授	北浦 良

## 論文審査の結果の要旨

松田敬太君提出の論文「炭化ケイ素基板上ナノチューブ・グラフェンの構造制御及び電気特性の変調に関する研究」は、炭化ケイ素（SiC）の表面分解によって得られたCNTやグラフェンの構造や電気特性及びそれらの制御手法を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景や目的について説明している。SiC表面分解法によってSiC上にグラフェンやCNTがその表面に成長することが広く知られている。こうして得られたナノカーボン膜は基板と特定の方位関係をもち、絶縁性のSiC基板上に直接、かつ大面積に成長する。これらの特徴からSiC表面分解法は学術的のみならず、産業的観点からも発展が期待される手法である。また、SiC表面分解では処理条件の制御や結晶面の選択によって、様々なナノカーボン膜を形成することが可能である。本章では、SiC表面分解法における現在の取り組みについて、《材料の次元性》と《薄膜材料の次元性》に着目し、1章から5章までを俯瞰している。

第2章では、CNT配向膜の面内の電気伝導特性を調査し、その伝導機構について包括的な理解を目指した。5～210 nm程度の膜厚のCNT配向膜を作製し、そのシート抵抗の温度依存解析と透過型電子顕微鏡（TEM）の平面観察から伝導機構を解明した。CNT配向膜はn型伝導特性を示し、抵抗率の温度依存性は膜厚増加に伴い負から正へと逐次的に変化した。抵抗率の温度依存性の解析から、膜厚5～70 nmの薄いCNT配向膜においては、その伝導機構は3種類のVRHモデルによって説明できることを明らかにしている。

第3章では、CNT配向膜への異元素ドーピングによる電気物性の変調を行った。SiC-C面基板上に成長したCNT配向膜はn型伝導を示す。そのためトランジスタ応用などに際して、p型化が課題である。そこで本章では、ホウ素原子によるCNT配向膜への正孔ドーピングを試みた。真空炉内に基板とともに炭化ホウ素粉末（B<sub>4</sub>C）を配置し1500°C以上の高温で処理することによって、CNT配向膜の伝導特性はp型へと変化した。これはホウ素による正孔ドープを示唆する。さらに、作製した試料の電子線エネルギー損失分光（EELS）測定の結果から、ホウ素原子はCNTを構成する炭素原子に対し置換型でドープされていることを明らかにした。

第4章では、CNT配向膜の構造制御を実現すべく、簡便な手法での表面周期構造の賦形を目指した。その結果、SiO<sub>2</sub>粒子の単粒子膜マスクと白金蒸着膜を利用して、サブミクロンスケールでの周期配列の賦形を実現した。後半では、白金によるCNT配向膜のエッティング機構について、その詳細を明らかにした。XPSによる組成分析や断面TEM観察の結果から、エッティング現象は白金酸化物とCNTとの間の酸化還元反応に由来することが明らかになった。さらに、in-situ TEM観察によってエッティング時の白金ナノ粒子の挙動を動的に観察した。その際には触手を伸ばすように自身の形状を細長く変形させながらCNT配向膜内部へと侵入する様子をダイナミックに観察することに成功した。

第5章では、炭化物の熱分解に基づく、エピタキシャルナノグラフェンの新規作製手法を検討した。SiC以外の各種炭化物の表面分解開始温度はそれぞれ異なる。そのため、2種類の炭化物から成り、ナノサイズのグレインをもつ複合膜（ナノ複合膜）を作製することができれば、その表面分解によってナノ複合膜のモルフォロジーを反映したナノグラフェンを作製することが可能であると考え、新規手法を検証した。具体的には、パルスレーザー堆積（PLD）法によってSiCとB<sub>4</sub>Cを交互にSiC基板上に蒸着し、B<sub>4</sub>C薄膜表面に5 nm程度のSiC結晶粒が分散した海島状SiC/B<sub>4</sub>C複合膜を形成した。さらにこれをAr雰囲気下で表面分解することでB<sub>4</sub>Cが優先的に分解し、グラフェンナノメッシュ構造を形成することを明らかにした。この結果もグラフェンの新たな分野の開拓に向け有用な知見である。

第6章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文ではSiC基板上ナノチューブ・グラフェンの構造制御とそれらナノカーボン構造の電気特性の変調を詳細な解析によって明らかにしている。これらの評価方法並びに得られた結果は、ナノカーボン材料の高機能デバイスへの応用を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である松田敬太君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。