# 主　論　文　の　要　約

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)

氏　　名　松田　敬太

## 論　文　内　容　の　要　約

カーボンナノチューブ（CNT）やグラフェンといったナノカーボン材料は先端材料の最たるものとして、その発見以来注目を集めてきた。これらは優れた熱的・電気的性質をもち、極めて高いキャリア移動度などの特異な性質を示すため次世代電子デバイスへの応用が期待されている。本論文では、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についての研究を行った。

第 1 章では、本研究の背景や目的について説明する。SiC を真空中あるいは Ar などの不活性ガス中で高温処理することによって、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。例えば真空中での表面分解では 1 次元材料である CNT が基板表面に垂直配向した配向膜（CNT 配向膜）として得られる。その一方、Ar ガス雰囲気下では 2 次元材料であるグラフェンが SiC 基板と *c* 軸を一致させて成長する。さらに近年では、SiC 基板表面のステップ構造を巧みに利用した選択成長によるグラフェンナノリボン（GNR）のエピタキシャル成長も報告されている。このように多様なナノカーボン膜を形成できるということは SiC 表面分解法の利点の 1 つである。SiC 表面分解法における現在の取り組みについて、FIG. 1 に示すように《材料の次元性》と《薄膜材料の次元性》に着目して整理する。SiC 表面分解法では、1 次元ナノカーボン材料である CNT と 2 次元ナノカーボン材料であるグラフェンは、ともに SiC 基板表面に 2 次元的なエピタキシャル薄膜として成長する。また、先に記

したようにグラフェン膜の 1 次元構造である epi-GNR を SiC 基板上に形成することにも成功している。さて、SiC 基板上のグラフェン膜は構造や物性が明らかにされ、さらにはその変調手法に至るまで数多くの研究が報告されている。その一方で、CNT の 2 次元膜である CNT 配向膜においては、その形成機構や構造は明らかにされているが、その物性、とりわけ面内の電気伝導特性については十分な理解が得られていない。また、グラフェン膜の 1 次元構造として epi-GNR の作製とその物性が報告されているが、CNT 配向膜の構造制御やグラフェン膜の 0 次元構造の形成はこれまでに報告されていない。そこで本研究では、《より多彩なナノカーボン材料の実現》のため、次の研究課題に取り組む。第一に CNT 配向膜の電子デバイス応用への検討課題として、その電気伝導機構の解明を試みる（第 2 章）。次いで、CNT 配向膜の電気特性の制御として、異元素ドープによる伝導特性の変調を試みる（第 3 章）。第二に薄膜材料の構造制御として、まず、CNT 配向膜の構造制御について、極めて簡便な表面周期構造の形成手法の確立を試みる（第 4 章）。次いで、グラフェン膜の構造制御について、0 次元構造の形成が可能なエピタキシャルナノグラフェンの新たな作製手法について提案する（第 5 章）。

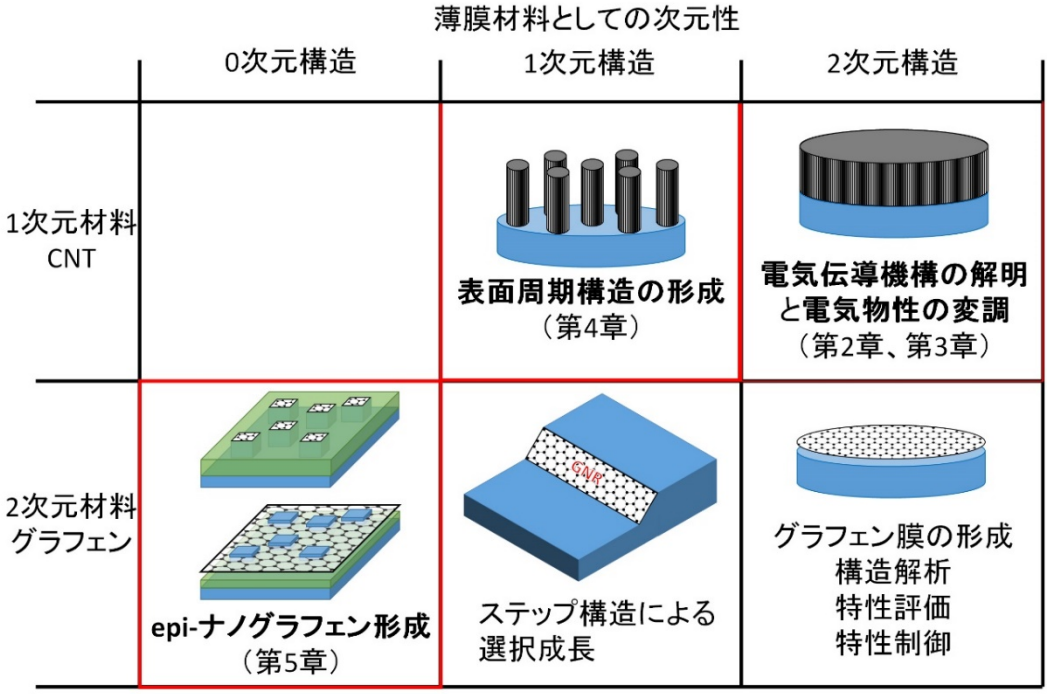


FIG. 1 General outline of the thesis.

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。SiC 表面分解法で得られる CNT は、1 本 1 本の CNT が基板表面に垂直に配向し、極めて密に集積した配向膜として得られる。その密度は 1 $cm^2$当たり 1 兆本にも上り、CNT 系薄膜材料の中で最も高い。CNT の性質はその低次元性に由来するため、こうした特異な形状を有する CNT 薄膜材料の電気特性を明らかにすることは学術的に意義

が深い。本章では 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、また、FIG. 2 (a)に示すように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た。さらに系内の欠陥密度やホッピング準位の分布に由来し、その伝導機構が ES-VRH、2D-VRH さらには 3D-VRH へと系統的に遷移することを確認した。CNT 配向膜の膜厚増加に伴い、抵抗率の温度依存性は負から正へと変化した。シート抵抗の解析と平面 TEM による構造解析から、この変化は FIG. 2 (b)に示すように、CNT 間を縫うように成長したグラフェンウォールに由来する新たな伝導経路（graphitic 伝導）の出現によるものであることを明らかにし、CNT 配向膜の伝導機構について包括的な理解を達成した。

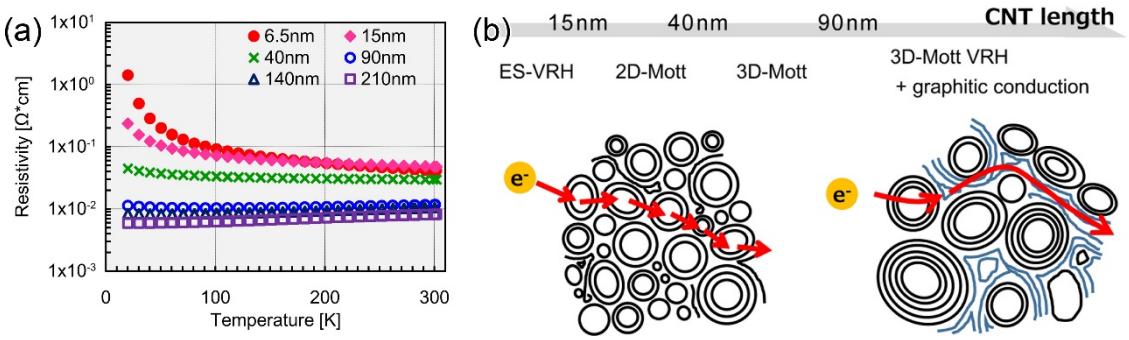


FIG. 2 (a) Temperature dependence of resistivity on CNT films. (b) Schematic images of transport mechanism of CNT films.

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 (000$\bar{1}$)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（$B_4C$）を配置し 1500℃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。こうして得られたホウ素ドープ CNT 配向膜の電気伝導は、100 K 未満では弱局在、100~200 K では 3D-VRH 型の温度依存性を示した。これはドープされたホウ素が伝導系内に正孔を供給するとともに、自身がトラップサイトとして振る舞っていると理解できる。さらに、200~300 K の温度域では 3D-VRH 伝導と活性化エネルギー0.18 eV の熱活性型の伝導によって抵抗率の温度依存性が説明できた。これは系内にバンド伝導の伝導経路が存在することを示唆している。本章の最後には、n 型 SiC 基板上にホウ素ドープ CNT 配向膜を作製した p-CNT/n-SiC ヘテロ構造に対してレーザー（波長 532 nm）を照射することで、微弱な光起電力効果が発現することを見出した。この現象の詳細は不明であ

るが、今後このメカニズムを明らかにし、最適化検討を行うことによって CNT/SiC ヘテロ構造による光センサーおよび太陽電池などへの応用が期待できると考える。

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、$SiO_2$粒子の単粒子膜マスクと白金蒸着膜を利用して、FIG. 3 に示すようなサブミクロンスケールでの周期配列の賦形を実現した。第 4 章後半では、白金による CNT 配向膜のエッチング機構について、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、エッチ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 観察によってエッチ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 FIG. 4 に示すように、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した。

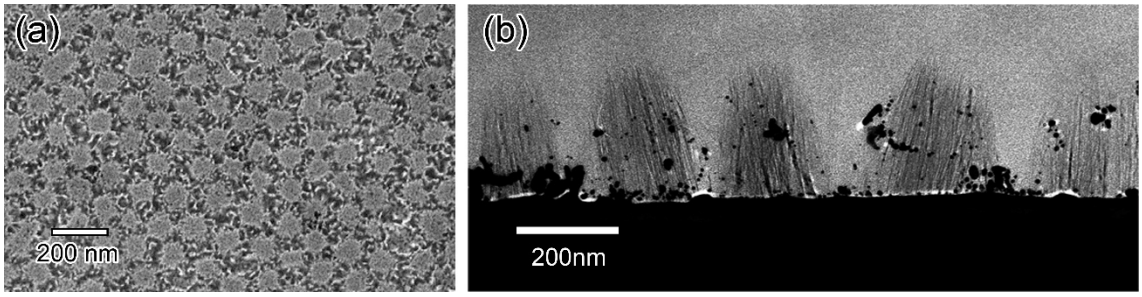


FIG. 3 (a) Planar SEM and (b) cross-sectional TEM images of a patterned CNT film.

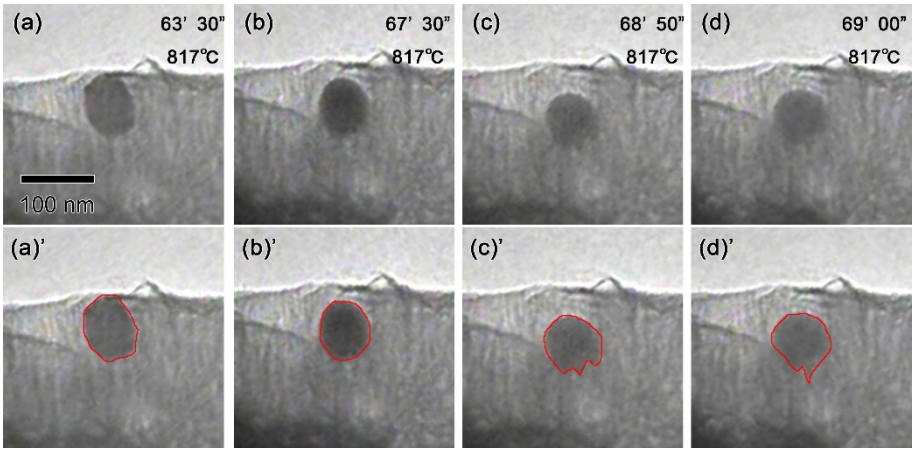


FIG. 4 (a) ~ (d) A series of TEM images of the PtNP movement observed at elevated temperatures. (a)' ~ (d)' We delineated the PtNP, as the image contrast of each image. Reproduced from K. Matsuda et al., *J. Appl. Phys.*, Vol 120, Page 142111 (2016), with permission of AIP.

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 以外に、炭化ホウ素（$B_4C$）や炭化チタン（TiC）、炭化アルミニウム（$Al_4C_3$）

などの表面分解でグラフェンが成長することが知られている。また、各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 $B_4C$ を交互に SiC 基板上に蒸着し、$B_4C$ 薄膜表面に 5 nm 程度の SiC 結晶粒が分散した海島状 SiC/$B_4C$ 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 $B_4C$ 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。高分解能 TEM 像から、グラフェンナノメッシュは一部では SiC 基板との間で方位関係をもつことを明らかにし、本手法の有効性を示した。現時点で、SiC 結晶粒は $B_4C$ 薄膜表面にランダムに分散している。こうした島構造のランダムさは、SiC 基板のステップ構造を利用することで制御できると期待する。そこで、島構造の位置選択的成長への足掛かりとして SiC 基板のステップ構造について調査した。その結果、ステップ構造は初期の傾斜角を維持し、ステップの幅や高さはステップバンチング時の昇温レートの影響を受けることを明らかにした。今後、成膜条件、表面分解条件の制御や所定のステップ構造をもつ SiC 基板の使用によって、より制御されたエピタキシャルナノグラフェンの形成が可能であると期待する。

第 6 章では本研究を総括し、今後の展望について述べた。第 2、3 章では、CNT 配向膜のデバイス応用への検討課題として、その伝導機構の包括的な理解とホウ素ドープによる電気伝導特性の変調手法の確立を達成した。これらの結果は、今後の CNT 配向膜の応用研究への礎となると考える。また、第 4 章では CNT 配向膜の構造制御として簡便なパターニング手法を確立するとともに、白金による CNT のエッチング現象について、その詳細を明らかにした。さらに第 5 章では、グラフェン膜の構造制御として、極めて拡張性が高いエピタキシャルナノグラフェンの形成手法を提案し、これが様々な構造のエピタキシャルナノグラフェンを形成しうる手法であることを示した。本論文はこれらの成果を通し、SiC 表面分解法による、《より多彩なナノカーボン材料の実現》に貢献したと考える。