

令和 1 年度 学 位 論 文 内 容 要 旨

論 文 題 目

機能層を用いた析出法により成長した
多層グラフェンの改善

名城大学大学院 理工学研究科 電気電子・情報・材料工学専攻 博士後期課程

氏 名

山田 純平

本論文は全 6 章から構成されている。

1. 序論

第 1 章では、研究背景として、本研究対象であるグラフェンの概要および特性について述べる。さらには、グラフェンに期待される応用先と課題、成長方法について概説する。最後に、本研究の目的を述べる。

グラフェンは、グラファイト 1 層分に当たる炭素原子の六員環がハニカム構造状に配置した原子層厚さの 2 次元材料である。近年、グラフェンの優れた特性を用いた様々なアプリケーションが盛んに研究、開発されている。例えば、配線材料、透明電極、FET、センサー、複合材料等とその応用は多岐に渡る。グラフェンを産業応用するためには成長技術が重要な鍵をにぎる。現在は、化学気相成長法（CVD 法）が最もグラフェンの成長方法の主流となっている。しかしながら、CVD 法で作製したグラフェンをデバイスに使用する際、触媒金属フォイル上からグラフェンを剥離し、必要な基板上へと転写せねばならない。転写プロセスにより、グラフェンの特性が劣化するという大きな問題がある。また、転写プロセスは技術的な難度も高く大量生産にも不向きである。これらの理由から、グラフェンデバイスの実用化のためには、転写プロセスが必要でない、グラフェンの直接成長が不可欠である。本研究では、析出法と呼ばれる成長方法に着目した。析出法では、固相の炭素原料を用い、加熱により炭素を金属触媒中へ溶解込ませ、金属からの析出によりグラフェンを形成する。しかし、従来の析出法では、金属触媒上にグラフェンが析出成長するため、転写プロセスが必要であった。この状況を改善するために、機能層の追加を研究した。その結果、析出法に機能層を追加することで、グラフェンの直接成長が可能となった。しかしながら、成長するグラフェンの品質が CVD 法によるグラフェンより、劣るのが現状である。

本研究では機能層を用いた析出法による基板上へのグラフェンの直接成長の品質改善を目指した。特に Ni 触媒層/基板界面へのグラフェンの析出を制御するキャップ層を用いる場合のグラフェンの品質改善に関する研究をおこなった。

2. 実験装置・評価装置

第 2 章では、本研究で使用した実験装置および評価装置についての概説を行う。さらに、基本的な析出成長方法の実験手順を説明する。

3. 機能層を用いた析出法によるサファイア基板上への多層グラフェンの直接成長

第 3 章では、析出法に機能層を用いることでサファイア基板上へのグラフェン直接成長をおこなう。はじめに、様々な材料をキャップ層として用いることでグラフェンの直接成長が可能かを検討した。結果として、従来のサンプル構造（Ni / amorphous carbon / substrate）に対してタングステン（W）をキャップ層として加えることで基板上にグラフェンを直接成長できることが分かった。W キャップ層の効果として、W/Ni 触媒界面にタングステンカーバイド（WC）層が形成され、この WC 層が触媒表面への炭素の析出を防ぎ、グラフェンが基板側に析出することができることが分かった。さらには、この W キャップ層をパターンニングした場合、W 層がある領域のみグラフェンが基板上に直接成長し、W 層がない領域は基板上に成長していないことが分かった。つまり、パターン化した W キャップ層を用いることで、同じ形にパターン化されたグラフェンが基板上に直接成長できることが分かった。以上より、W キャップ層を用いることにより析出法におけるグラフェンの析出界面を制御することが可能となった。

（名城大学大学院）

4. GaN-based LED 用グラフェン透明電極の作製に向けた検討

第4章では、窒化ガリウム (GaN) 系青色 LED の透明電極としてグラフェンを使用するため、W キャップ層を用いた析出法による GaN LED 構造上へのグラフェンの直接成長に関して検討した。はじめに、GaN 上におけるグラフェン成長条件の最適化を行った。その結果、加熱温度 900°C で成長した場合、Ni 触媒と GaN が反応してしまい、GaN 表面の荒れが観察された。また、LED 構造の pn 接合が相互拡散で故障してしまった。そのため、加熱温度を 700°C に低下させ、平坦な GaN 表面を保ったまま、グラフェンの直接成長が出来るよう検討した。続いて、実際に GaN 系青色 LED 上にグラフェンを直接成長し、プローブを立て電流を流すことで動作させた。その結果、良好な青色の発光が観察され、グラフェンを透明電極としてうまく動作させることに成功した。析出法を用いて LED デバイス上に直接グラフェン透明電極を作製した報告は、本研究が初めてである。

5. Ni 触媒の結晶化熱処理および徐冷処理を用いたグラフェン直接成長の改善

第5章では、直接成長させるグラフェンをより結晶性の高いものにするため、2つの手法の効果を調べた。一つは Ni 触媒の結晶化熱処理である。成長するグラフェンは Ni 触媒の結晶構造に影響を大きく受ける。このことから、グラフェン成長に用いる Ni 触媒は、出来るだけグレインが大きい単結晶触媒が好ましい。しかし、Ni 単結晶基板は非常に高価である上に、大きなサイズの基板は手に入らないという問題を抱える。そこで、サファイア基板上に蒸着した Ni に熱処理を行うことで、そのグレインサイズの拡大を図った。本研究では、結晶化させた Ni 触媒層を用いた場合、Ni 触媒層が成長するグラフェンに与える効果を検討した。一方、本成長法では、サンプルの冷却過程においてグラフェンが析出成長する事が考えられるので、サンプル加熱後の冷却速度を従来の急冷から徐冷に変更し、成長するグラフェンに与える効果を検討した。以上の実験の結果、Ni の結晶化熱処理および徐冷プロセスはそれぞれグラフェンの結晶性の向上に効果的であることが分かった。さらに、これらのプロセスを組み合わせることにより効果をより高めることが可能であることも判明した。その結果、ラマンスペクトルの D/G 比が 0.1 程度の結晶性の高いグラフェンの直接成長に成功した。

結晶化熱処理した Ni 触媒は (111) 面に強く配向することが分かった。グラフェンと Ni (111) 面は格子不整合度が 1.2% と小さいことが知られているので、このことが結晶性の良いグラフェンが析出成長することに繋がったものと考えられる。また、徐冷プロセスでは、従来の急冷と比べ、ゆっくり冷却することにより Ni 中の炭素の過飽和度を低く抑えることが可能であり、グラフェン核の形成密度が低下し、その結果、析出成長するグラフェンのグレインサイズが拡大し、結晶性の高いグラフェンが析出成長したのと考えられる。

6. 総括

最後に、第6章においては、本研究で得られた知見をまとめ、総括とした。本研究では、機能層を用いた析出法によりサファイア基板、GaN 上へのグラフェンの直接成長に成功した。同時に、本手法の成長メカニズムを解明する過程において、成長層の高品質化を図った。また、GaN 系青色 LED 構造上へグラフェンを直接成長し、グラフェン透明電極を動作させた。さらには、Ni 触媒金属の熱処理および徐冷プロセスを検討することで、直接成長するグラフェンの結晶性の向上をおこなった。これらの成果は、将来的にグラフェンデバイスの産業応用に繋がることが期待され、また、グラフェンの析出成長や Ni 触媒とグラフェンの相互関係などの格段の理解に繋がるものと考えられる。

(名城大学大学院)