

氏名	かもい すすむ 鴨井 督
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第693号
学位授与の日付	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 設計工学専攻
学位論文題目	グラフェンナノ構造に関する分光学的研究
審査委員	(主査)教授 播磨 弘 教授 林 康明 教授 萩原 亮

## 論文内容の要旨

グラフェンは炭素原子のみで構成される2次元物質であり、その理想的な2次元性に由来して優れた電氣的・物理的特性を示す。このため、電子デバイス分野への応用が強く期待されている。しかしながら、グラフェンの研究・開発は未だ基礎的な段階にあり、商業的利用に向け作製方法を含め、数多くの課題が存在している。グラフェンにおいては、その層数や形状などに応じて電氣的特性が鋭く変化する。このことから分かるように試料状態に伴う物性の解明が特に重要であり、本論文ではこの点を考慮して、グラフェンの作製手法の確立と、分光学的手法による物性解明を目的とした。試料作製法には大面積作製に適した手法として、炭化ケイ素(SiC)熱分解法、およびアルコールを原料とする化学気相堆積(CVD)法に着目した。また、結晶性や伝導性などを中心とする試料の物性評価は主に分光学的手法により行った。以下に、主な研究成果を述べる。

### (1) SiC 上エピタキシャルグラフェンに関する研究

SiC 基板を 1000 °C 以上の高温に加熱すると、Si 原子が選択的に脱離し、表面に残った炭素原子がエピタキシャルグラフェンを形成する。本論文では特に、基板表面に周期的なナノファセット構造を有する微傾斜 SiC 上エピタキシャルグラフェンを用いて、電氣的・構造的特性、および層数分布について分光学的研究を行った。ラマン分光測定では励起光源の短波長化、さらに共焦点光学系を用いることにより、極薄グラフェン層の効率的な観測に成功した。孤立グラフェンと比較してその G ピーク周波数が大きく高周波数側にシフトしていることから、エピタキシャルグラフェンは SiC 基板により圧縮応力を受けていること、またこの応力はエピタキシャルグラフェンの層数増加に伴い緩和していくことを明らかにした。更に、ラマンイメージング測定により、成長初期段階で単層グラフェンが成長を始め、成長時間と共に数層グラフェンが SiC 基板のステップ・テラスの方向を反映して、[11-20] 方向に対して垂直に成長していく様子を観測した。

### (2) グラフェンへの不純物ドーピング

グラフェンデバイス実現のためには、グラフェンの電氣的・構造的制御が必要不可欠である。グラフェンへの不純物ドーピングは、現行のシリコンテクノロジーとも調和することから、有効な制御手法として注目される。グラフェンではホウ素(B)、および窒素(N)原子をアクセプター、

ドナーとしてドーピングすることにより、それぞれ p 型、n 型グラフェンに変えることが期待される。これらの試料の作製法の確立とドーピング効果の解明が応用上、重要な課題であると考え、本論文では CVD 法によるグラフェンへの B, N 置換手法の確立と、ドーピング効果の解明を目的とした。X 線光電子分光 (XPS) 測定より、作製された試料において、これらの不純物原子が炭素原子に置換していることを確認した。また、ラマン測定より、ドーピング濃度増大に伴う欠陥の誘起、またピーク周波数の変化を観測した。加えて、電気測定により、グラフェン中へのキャリア注入の証拠となる結果を得た。これらの結果から、不純物濃度制御による系統的なドーピングに成功し、その効果に対する理解が深まった。

### (3) 絶縁基板上へのナノグラフェン直接成長

グラフェンについては様々な作製手法がある中で、特に CVD 法が大面積試料作製手法として期待される。しかしながら、従来の CVD 法は基板として触媒金属基板を必要とするために、デバイス応用に向けては絶縁基板上への転写工程が必要となる。このことから、金属基板を必要としない新たなグラフェン作製技術が切望されてきた。本研究では絶縁基板である酸化マグネシウム (MgO) 上へのグラフェン直接成長を目的とし、MgO 上へ高い  $sp^2$  結合存在比率を持つグラフェン成長に成功した。本論文ではその成長割合が MgO 基板の面方位により異なることを明らかにし、新たな成長モデルを提案した。この成長モデルでは、グラフェンと基板との格子マッチングによって理解することができ、格子整合性が高い場合、そのグラフェン成長は基板に沿う形で広がっていき、炭素流量の増大で加速される。一方、格子整合しない場合、グラフェンは自己形成的に成長し、その  $sp^2$  存在比やドメインサイズ等は、炭素流量に依存することを明らかにした。

以上をまとめると、本研究ではグラフェンの物性に関する多くの新事実を明らかにするとともに、グラフェンの物性制御や新たな作製手法の提起を行うなど、将来のデバイス作製に向けていくつもの新しい重要な知見を示した。今後これらの知見を踏まえて、デバイス応用可能なレベルの電子物性制御まで発展させていくことにより、エレクトロニクス技術への貢献が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

申請者は、将来ナノメートルスケールの電子デバイスをはじめとして種々の分野で応用が期待されるグラフェンに注目し、グラフェン成長制御に関する新たな知見を示すと共に、分光学的手法によりグラフェンの特性についての解析を行っている。

論文において、申請者は、ラマン散乱測定による効果的なグラフェン測定手法を提案すると共に、グラフェンに対する基板からの圧縮応力の存在、層数増加に伴う応力緩和を明らかにした。また、グラフェンの大面積生産に期待される化学気相堆積装置にてグラフェンを作製し、簡便なドーピング手法を提案した。さらに、絶縁基板上への高品質ナノグラフェン直接成長に成功し、その成長機構が基板の面方位によって異なることを示した。

これらの結果は学術的に非常に興味深く、今後の発展が期待されるグラフェンをベースとしたデバイスの設計や作製において非常に重要な知見である。

本論文は、以下に示すように、審査を経て掲載あるいは掲載予定の、申請者が筆頭筆者である2編の論文と投稿中の1編の論文、さらに、共著論文1編をもとに構成されている。

- [1] Kenji Kisoda, **Susumu Kamo**i, Noriyuki Hasuike, Hiroshi Harima, Kouhei Morita, Satoru Tanaka, and Akihiro Hashimoto, “Few-layer epitaxial graphene grown on vicinal 6H-SiC studied by deep ultraviolet Raman spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, **97**, 033108 (2010).
- [2] **Susumu Kamo**i, Kenji Kisoda, Noriyuki Hasuike, Hiroshi Harima, Kouhei Morita, Satoru Tanaka, Akihiro Hashimoto, and Hiroki Hibino, “A Raman imaging study of growth process of few-layer epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC”, *Diamond & Related Materials*, **25**, 80-83 (2012).
- [3] **Susumu Kamo**i, Jung-Gon Kim, Noriyuki Hasuike, Kenji Kisoda, and Hiroshi Harima, “Non-catalytic Direct Growth of Nanographene on MgO Substrates”, *JJAP Special Issue*, in press.
- [4] **Susumu Kamo**i, Jung Gon Kim, Noriyuki Hasuike, Kenji Kisoda, and Hiroshi Harima, “Systematic studies on substitutional doping of nitrogen and boron in graphene layers”, submitted to *J. Appl. Phys.*

以上、本論文では、グラフェンの種々のデバイス応用に向けて極めて重要な成長制御法の確立を行うとともに物理的特性の詳細な評価をしており、学術的価値が高いことを各審査委員が認めた。