

マブチ ヨウタ

氏 名 馬淵 陽太

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1181号

学位授与の日付 2020年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学位論文題目 Study on low-dimensional nanomaterials for next-generation electronic devices
(次世代電子デバイスに向けた低次元ナノ材料に関する研究)

論文審査委員 主査 教授 曾我 哲夫
准教授 岸 直希 Kalita Golap
准教授

論文内容の要旨

第1章は序章であり、一次元（1D）または二次元（2D）材料は将来の電子デバイスとして様々な半導体材料が合成され、独自の特性と潜在的な用途があることを述べた。その中で1D材料種の一つとして酸化銅ナノワイヤについて、2D材料種ではグラフェンを取り上げ、その構造と形態、基本的性質と合成方法について述べた。

第2章ではワイヤ先端から成長するナノワイヤ材料種において1D CuO ナノワイヤ上の銅イオンの表面拡散による形成過程を、低流量合成によって引き起こされる銅粒子の移動によってナノワイヤが形成されるメカニズムを実験的に実証した。

EDS分析およびTEM画像から、供給流量が0.01 L/min以下まで減少すると、銅イオンを形成する粒子が銅基板からナノワイヤに表層に集合し、ワイヤに移動した銅粒子はワイヤ側面から先端にかけて先端のみが活性した銅粒子となってワイヤに合成されていることが明らかとなった。

粒子はナノワイヤ側面障壁より先端への介入が圧倒的に大きく、濃度勾配により粒子が先端に移動していることが観測された。これにより酸化銅ナノワイヤの合成時間がワイヤ長に影響する理由を示すと共に酸化銅ナノワイヤ成長過程において銅イオンが表面拡散し、ワイヤの先端に向かって成長するという理論と実験的に合致させることが可能となった。

第 3 章では平面基板に密状態の酸化銅ナノワイヤ素子をマクロスケールおよび平面方向に無数に拡張を可能とした製造方法について述べた。現状の工業的製造方法で得られた銅基板をナノワイヤが合成される規定条件にてアニーリングされたにも関わらず、ナノワイヤ密度が疎状態となることや、応力の分散による基板の歪曲または損傷が改善されたことを述べた。1D CuO ナノワイヤの圧縮および引張応力を基とするナノワイヤ材料種の成長過程から、工業的製法電着を利用し 2cm 角ガラス基板上 FTO 平面基板に電着銅の凸部の半径が約 10~20 μm である複数の半球状の突起形状を製作および洗浄保持し、アニーリングによるナノワイヤ製作時において引張応力を利用することでガラス基板平面 FTO 上に密状態のままナノワイヤ素子を平面方向に拡張可能な製造方法を確立させた。

第 4 章ではマイクロ波プラズマ CVD を使用した 2cm 角の絶縁基板上の 2D グラフェン直接成長において、300 $^{\circ}\text{C}$ にて絶縁基板上にシート抵抗 1.3k Ω /口、透過率 80%のグラフェン製造を達成された結果について述べた。このとき CO₂をプラズマ合成時に供給し、さらに堆積基板をオゾン処理した後で、処理前に比べてグラフェンの透過性とシート抵抗値、およびキャリア移動度が向上することが明らかとなった。XPS 分析から、オゾン処理によりプラズマ成膜時の表面汚染が除去され、グラフェン表面に物理吸着種のオゾンが形成されることでシート抵抗および移動度が改善されたことが分かった。

第 5 章は総括であり、本研究の成果と今後の課題及び展開について述べた。

論文審査結果の要旨

本論文は次世代の電子デバイスとして期待されている低次元ナノ材料、特に酸化銅ナノワイヤとグラフェンの合成についての研究をとりまとめたものである。

第1章は序論であり、研究背景、低次元ナノ材料の一般的性質、本論文の目的について述べている。その中で特に1次元材料として酸化銅ナノワイヤ、2次元材料としてグラフェンを取り上げ、材料の性質、合成方法、研究動向等を明らかにしている。

第2章では酸化銅ナノワイヤが形成されるメカニズムについて論じている。銅箔を空气中で熱処理することによって酸化銅ナノワイヤが形成されることが知られている。本論文では温度500℃において、空気の流量を著しく少なくして酸素不足な状態にすることにより、酸化銅ナノワイヤの周りに銅のナノ粒子が形成されることを見出した。空気の流量を変化させて合成した酸化銅ナノワイヤを走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、及びEDSによって分析した結果を示している。銅と酸素の組成比はナノワイヤの先端程大きくなっており、空気の流量が多い場合は銅が基板から拡散して酸化銅ナノワイヤが形成されるが、酸素不足の場合は銅の粒子が形成されるモデルで説明している。

第3章では熱酸化による酸化銅ナノワイヤの大面积化について述べている。酸化銅ナノワイヤは引張り応力が大きい凸の部分に形成されやすいが、圧縮応力がかかった凹の部分に形成されにくく、大面积に合成することは困難である。そこで、FTOガラス基板上に電着で形成された銅の表面を酸で処理することにより微細なパターンを形成し、2cm角の面内に均一に酸化銅ナノワイヤを形成することに成功している。

第4章ではグラフェンへのオゾン照射の効果について論じている。表面波マイクロ波プラズマCVDによる300℃でのグラフェン直接成膜において、原料であるメタンに二酸化炭素を適量添加し、オゾン処理を施すことによりシート抵抗が低減し、シート抵抗1.3k Ω /□で光透過率80%のグラフェンが成膜できることを示した。オゾン処理ではシート抵抗の減少と光透過率が改善できることを明らかにし、XPS等の評価と合わせて考察を行った。オゾン処理により移動度を約1桁向上し、光透過率を高く保ったままでシート抵抗を低減できることを示した。

第5章は総括であり、得られた結果をまとめている。

以上の様に、本論文は次世代の電子デバイス用低次元ナノ材料として酸化銅ナノワイヤとグラフェンを取り上げ、酸化銅ナノワイヤの成長モデルの実験的検証と大面积化、及びグラフェンの特性改善を行ったものであり、3編の審査有論文としてまとめられている。得られた結果は次世代の電子デバイス材料の基礎研究としての価値が高く、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。