

プラズマエレクトロニクス分科会企画 カーボンナノ材料プラズマプロセスの将来展望 ～合成から機能化まで～

プラズマエレクトロニクス分科会
東北大学 金子俊郎

カーボンナノチューブ、グラフェン等のカーボンナノ材料は、ナノエレクトロニクスをはじめとして、環境・エネルギー技術、バイオ・医療等、極めて広い応用が期待されている。これらのカーボンナノ材料を合成し、また機能化するために、プラズマプロセス技術が必要不可欠であり、そのプラズマプロセス技術として、どのようなプラズマ源が、どのように利用できるのかについて議論することを目的として、本シンポジウムを実施した。特に、現在、グラフェン、カーボンナノウォール等の層数制御、カーボンナノチューブにおけるカイラリティ制御等の構造を制御したプロセス、種々のナノカーボンの平滑性、水溶性、生体適合性等の様々な機能化プロセスが求められており、これらに対するプラズマの有用性、さらにその将来展望について討議した。シンポジウムは3月15日（木）13:50～17:15の日時で早稲田大学にて開催され、聴講者は130名程度であった。

まず初めに、産業技術総合研究所の斎藤毅先生に「単層カーボンナノチューブの構造／物性制御 – eDIPS-CVD・分離精製・加工プロセスにおける最近の展開」と題して、ご講演いただいた。カーボンナノチューブの中でも、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が応用上重要であり、各分野での応用開発を進める上で、チューブ構造の制御・最適化が不可欠な要素であると主張された。特に、SWCNTの直径と密度がほぼ反比例の関係にあり、また半導体性のSWCNTにおいてはバンドギャップも直径と反比例することから、エレクトロニクス分野へのSWCNT応用開発には直径制御合成法の確立が重要であると述べられた。斎藤先生は、直径制御合成の手法として、「改良直噴熱分解合成法（enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method: eDIPS）」を開発され、SWCNTの平均直径が1-2 nmの範囲内で選択的に合成できることを示された。また、近赤外蛍光分光法や光吸収分光法によりSWCNTのカイラル指数を同定し、(7,5)と呼ばれる半導体SWCNTが主に合成され、半導体SWCNTの合成割合が75%になることも紹介された。

東京工業大学の太田尚登先生には、「ダイヤモンド状炭素膜の合成とトライボロジー特性」のタイトルでご講演いただいた。ダイヤモンド状炭素膜（DLC膜）は、高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数、高絶縁性、高化学安定性、高ガスバリア性、高耐焼き付き性、高生体親和性、高赤外線透過性等の特徴を有しており、幅広い応用が期待されている。DLC膜は、傷がつきにくく、摩擦が少ないことから、優れたトライボロジー特性を示し、特に表面にセグメント状のテクスチャを形成することにより比摩耗量を抑制でき、さらにフッ素樹脂をテクスチャの溝部に導入することで摩耗に対して極めて強い膜を形成できることが紹介された。DLC膜の合成は、イオンビーム蒸着や化学気相堆積法（CVD）等によって行われており、プラズマ中のイオンによるプロセスおよび中性粒子によるプロセス等、多彩な合成手法により、大面積成膜、高速成膜を目指した研究が進められていることが紹介された。

産業技術総合研究所の金載浩先生には、「グラフェンの大面積マイクロ波プラズマ合成とその応用」についてお話しいただいた。グラフェンは透明導電膜の素材であるITO（Indium Thin Oxide）の代替材料として注目されており、金先生のグループでは、高いラジカル密度と低いイオン衝撃エネルギーを実現できる、周波数2.45 GHzのマイクロ波を用いた大面積表面波プラズマを、銅を触媒としたグラフェン合成用CVDへ応用し、大面積（A3サイズ）グラフェン膜を低温（300℃以下）で合成できることを紹介された。さらに、タッチパネルを実際に試作し、実用性についても優れていることを主張された。

名古屋大学の堀勝先生からは、「カーボンナノウォールの構造制御合成と高次機能化」と題して講演いただいた。カーボンナノウォールは、数層のグラフェンシートが基板上に垂直に成長した特異な形状を有しており、多数のエッジ構造を最表面に有することから、未踏の特性を潜在的に秘めていることを述べられた。堀先生は、触媒を用いずに構造制御可能なカーボンナノウォールの合成に成功し、さらに窒素をドーピングすることで半導体物性を制御できることを紹介された。また、燃料電池や光触媒媒体への応用を目指した、二酸化チタンナノ粒子とカーボンナノウォールの複合物質創製を超臨界プラズマプロセスにより実現すると共に、その二酸化チタンナノ粒子が全てアナターゼ型になることが示された。一方で、カーボンナノウォールの成長メカニズムについても言及され、初期の核成長には弱いイオン衝撃が必要であること等が紹介された。

早稲田大学の川原洋先生には、「プラズマプロセスによるダイヤモンドとカーボンナノチューブ合成及びそれらのデバイス応用」のタイトルで講演いただいた。ダイヤモンド合成と高速単層カーボンナノチューブ合成に、リモートプラズマ CVD（グロー放電領域から距離を置いた位置での CVD）が有用であることを紹介された。グロー放電プラズマの存在しない空間ではあるが、炭素ラジカルや成長前駆体が高密度で存在していると考えられ、その評価を行っているとのことであった。また、ダイヤモンドのヘテロエピタキシャル成長の際には、ダイヤモンドの核形成と成長の制御が重要であり、核生成には数 10 eV の加速されたイオンの衝撃が必要であることが紹介された。さらに、ダイヤモンド膜の表面界面構造を制御することで、バイオセンサ、高周波 FET、パワーデバイス等へ応用できることが示された。

超低電圧デバイス技術研究組合の酒井忠司氏には、「配線応用に向けたグラフェン・カーボンナノチューブの低温合成」のタイトルで講演いただいた。フラッシュメモリ等の高集積化を実現するために、従来の金属配線に代わり、グラフェンおよびカーボンナノチューブを用いた 3 次元ナノカーボン配線の開発を進めていることを紹介された。パルス励起プラズマ CVD を用いた多段階プラズマプロセスにより、超高密度のカーボンナノチューブ成長、600°C 以下の低温で多層グラフェン膜の合成に成功しており、さらに高アスペクト比コンタクトホールをカーボンナノチューブで埋め込む技術等について示された。

最後に、今回のシンポジウムから、招待講演のみならず一般講演も採択され、東北大学の加藤俊顕先生から、「拡散プラズマプロセスによる単層カーボンナノチューブ及びグラフェンの構造制御合成と機能化」と題して講演いただいた。低電子温度（ ~ 0.3 eV）プラズマが支配的なプラズマ拡散領域において、イオン入射エネルギーの極端に低いダメージレスプラズマ CVD を利用することにより、カイラリティ分布の極めて狭い単層カーボンナノチューブ合成に成功し、さらにプラズマ条件を最適化することでシリコン酸化膜上へ高品質グラフェンを直接合成することに成功したことを紹介された。

今回のシンポジウムでは、100 名を超える非常に多くの聴講者がおり、カーボンナノ材料が最先端技術を牽引していることが再認識された。さらに、これらのプラズマプロセスにおいて、電荷を有するイオンの衝撃エネルギーの制御が必要不可欠であることが、ほぼ全ての講演において述べられており、プロセスプラズマの制御がカーボンナノ材料の応用において、今後も益々重要となっていくであろうと思われる。このシンポジウムが、新規カーボンナノ材料創製のヒントになっていただければ幸いである。

