

## 講座

## プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

Current Status of Plasma Processing of Various Carbon Materials,  
and their Issues in Industrial Use

## 1. はじめに

## 1. Introduction

山田 英明

YAMADA Hideaki

(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

(原稿受付: 2013年 8月10日)

本講座では、プラズマによる合成を利用した産業応用をめざす炭素材料として、ダイヤモンド状炭素、ダイヤモンド、グラフェンについて、その合成技術開発の現状と、具体的な課題についてまとめる。本章では、これらの材料に関する研究背景を概観し、本講座記事の主旨を述べる。

## 1.1 「炭素なしじゃ、生きられない」

少し前にグラフェンに関する研究内容に対してノーベル賞が贈られたことはよく知られていることだが、航空機など輸送機器への炭素繊維の実用化が始まったことや、メタンハイドレートの利用へ向けた開発についての報道などから、「炭素」という言葉を最近新聞や雑誌などで再びよく目にするようになった。見渡せば、身の回りには非常に多くの炭素材料が溢れている。小職が小学校の頃は鉛筆の芯がその一つだったが、最近では、ナノダイヤモンド入りのシャープペンシル用の芯が販売されている。ダイヤモンドは宝石としては高価な代物で一生に一度購入するかどうかという感があるが、工業用の材料としては人工で比較的安価に生産され、切削・研磨工具などに広く利用されており、最早天然物はほとんど使用されない。本章の作成に用いたパソコンに内蔵されたハードディスクや、ペットボトルのキャップのコーティングにはダイヤモンド状炭素(Diamond-Like-Carbon: DLC)が用いられる。活性炭やゴム、電池の電極材、るつぼ、また、原子炉の炉心にも黒鉛炉という形で炭素が利用される。未来の基幹エネルギー源として期待される制御熱核融合炉内のダイバータ板材料の候補の一つとして炭素繊維が検討されている。また、その高周波加熱用の窓材としてダイヤモンドが用いられる。

ここに挙げた DLC, 炭素繊維, ダイヤモンドは、どれも炭素材料には違いないのだが、御存知のとおり、これら全て同じ構造をしているわけではなく、所謂同素体という関係にある。炭素原子の電子軌道は、カーボンナノチューブやグラフェンなどでは  $sp^2$  混成軌道を形成し、ダイヤモンドにおいては  $sp^3$  混成軌道を形成する。DLC 中にはこれらが混在している。これらの混成軌道の広がりや、炭素原子同士の共有結合状態やそれぞれの単結晶・多結晶構造を決定する。原子配列や電子が取り得る軌道が異なるため、電気的特性が異なる。更に、結合距離や結合強度も異なるため、同じ炭素材料でありながら電気的特性のみならず、機械的・熱的・光学的・化学的特性が天と地程に異なる。換言すれば、炭素材料で様々な特性をもった部材が作製できる、とはいえないだろうか。

さて、このような炭素材料を用いて、一体何ができるのか、想像してみよう。採算度外視で小職の想像力を膨らませると、例えば、以下のようなになる；グラフェン製の透明導電膜をディスプレイに採用し、ダイヤモンド製の SAW フィルタ、グラフェントランジスタを備え、且つ、本講座では取り上げないが、配線にはカーボンナノチューブを用い、炭素繊維のボディーが DLC でコーティングされているスマートフォン等の携帯端末や電気自動車。更に、グラフェンウォールに白金を担持させた 2 次電池や、ダイヤモンド電子放出素子を用いたバックライトをディスプレイに装填するオプションも考えられる。このように想像すると、現状では商売にならぬほど、高額且つマニアックな代物になりそうだが、「オール炭素材料」で、これだけのものが原理的には作製可能と思われる。

National Institute of Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda, OSAKA 563-8577, Japan

author's e-mail: yamada-diamond@aist.go.jp

こういった高機能な炭素材料の実用化には、材料の合成技術の確立が必須であり、①高効率に（低コストで）、②大量・高速に、③品質よく（もしくは、十分な品質のものを）生産することをめざした、精力的な研究開発が行われている。すでに、プラズマで合成可能である点には新規性がなく、上記した3点を如何に克服するかが課題となっている。

本講座では、今後の我国の製造技術に大きな影響を及ぼすといっても過言ではない、これらの炭素材料を実用化する上で、プラズマを用いた合成技術開発がどのような現状にあって、どのような課題が残されているかを焦点に、上記3つの炭素材料に注目する。

## 1.2 プラズマプロセスと炭素材料

本講座では、炭素材料の中でも、概ね産業利用の方向性が定まっており、且つ、プラズマを用いた合成方法が採用されている、DLC、ダイヤモンド、グラフェンに焦点を絞り、合成技術開発の現状と解決すべき課題をまとめる。

DLCは、硬度・電気伝導性・平滑性・密度・密着性などの物性値が、 $sp^3$ - $sp^2$ 比や水素混入率などへ依存して、広い範囲の値をもつため、一口にDLCといっても極めて多種多様である[1]。したがって、目的にかなった最適な膜質を、低コストで作製する技術開発が必要となる。また、平面上に作製すればよいというものではなく、どちらかといえばコーティングに用いられることが多く、凹凸部や曲面上へ一様に高品質のものを低コストで作製する技術が必要である。例えば、管内コーティングはハードルの高い技術の一つである。射出成型金型、しゅう動部材、半導体製造装置用配管部品などにおける、高アスペクト比の構造をもつ内壁をコーティングすることで、離形性、低摩擦・耐摩耗性、耐食性などの向上が期待できるが、成膜に必要な活性種を内壁全面に対して均一に到達・作用させることが容易ではない。そこで、上坂准教授（名古屋大学）らは、バイアス電圧を重畳したマイクロ波プラズマを用いた手法により、精力的にこの課題解決に取り組んできた[2]。これは従来のDLC成膜が直面する問題に挑んでいる例の一つである。DLCの基礎的な研究背景から、従来のDLC成膜が直面する問題とその解決に向けた各種の画期的な取り組みについて、上坂准教授に第2章にて詳細に記述いただく。

一方、単結晶ダイヤモンドは、 $sp^3$ 結合をもつ炭素原子のみで構成される。機械的・光学的・電気的性質に関わる複数の物性値が物質中最高水準である点が特徴的である[1,3]。最近では、高温での高速・安定動作が可能なショットキーバリアダイオードの実証など、パワー半導体分野での有効性が確認され始めている。更に、NV中心のスピンがもつ量子情報を室温中で長時間保持できることがわかっており、量子コンピューティングへの展開が注目されている。更に、バルク結晶の作製が可能となってきたことから、高周波透過用窓材や電気伝導性を付与した長尺工具などにも期待が高まっている。しかしながら、大面積ウエハの作製には、まだまだ解決すべき課題が多く、先に述べたよう

な様々な応用の実用化を阻む大きな理由の一つとなっている。また、結晶性の改善についても同様に課題は多い。このような単結晶ダイヤモンドの合成技術開発については小職が第3章で述べる。

ダイヤモンドと対照的な構造がグラフェンである。単結晶ダイヤモンドが3次元の結晶構造であるのに対し、グラフェンは $sp^2$ 結合を持つ炭素原子一層の2次元構造をもつ。バリスティック伝導を有することから、高速応答の電子素子の作製が可能とされ、例えばサムソン電子（韓国）が300 GHz帯で動作するトランジスタの開発を発表する一方、欧州ではSiの代替材料としての位置づけでFuture and Emerging Technologies (FET) と呼ばれる大型プロジェクト（総額数B€）が採択される[4]など、ノーベル賞受賞から日が浅いにも関わらず、各国でかなりの研究開発投資がされている。我国でも、戦略的材料の一つとして経済産業省のロードマップにも盛り込まれており、各大学・研究所等で、研究開発のテーマとして活発に取り組まれている。近年、このグラフェンがプラズマを用いてロール・トゥ・ロールで作製可能であることが示され、産業利用上きわめて重要な知見が得られつつある。このような画期的な技術開発の取り組みや、実用化へ向けて更に解決すべき課題などについて長谷川チーム長（産総研グラフェン材料チーム）に執筆いただく。

ここに挙げた材料は全て炭素原子から成る材料であるが、作製方法も異なれば、製膜・結晶成長のメカニズムも異なる。何故、硬質なDLCを作製するためには、バイアス印加による衝撃が必要となるのに、ダイヤモンド合成には不要なのか。それぞれの材料合成において前駆体となる化学種は何であって、それらを決定付けている因子と材料との関係は何なのか。こういった、炭素材料のプラズマプロセスに対する包括的な理解を得ることは学術的にも大変興味深いのではないだろうか。本講座が、プラズマ物理学の専門家を始め、多くの研究者の目に触れることで、様々な観点から課題の解決方法、もしくは、これまでにない斬新な視点で新たな展開が与えられることにより、炭素材料とプラズマプロセスに関する有益な知見へと発展する端緒となると共に、これを礎とした我国のこれらの炭素材料の製造技術の飛躍的向上や社会革新へと結びつくことに期待する。

## 参考文献

- [1] ダイヤモンド工業会編：ダイヤモンド技術総覧（有エヌジーエー、東京、2007）。
- [2] H. Kousaka *et al.*, Surf. Coat. Technol. **229**, 65 (2013).
- [3] 藤森直治 他：ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線（株シーエヌシー出版、2008）。
- [4] European commission, press release (Brussels, 28th January 2013); [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-13-54\\_en.htm#PR\\_metaPressRelease\\_bottom](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-54_en.htm#PR_metaPressRelease_bottom) (Last accessed 9 July 2013).