

研究報告

マイクロ波プラズマ CVD 法による 高品質グラフェン成長と透明導電膜の開発

アディカリ・スディープ¹⁾、安林 幹翁^{2、3)}、梅野 正義¹⁾

¹⁾中部大学研究推進機構, ²⁾中部大学生命健康学科部, ³⁾中部大学工学部
メディカルエンジニアリングリサーチ部門;第2領域(医療機器材料)

要 旨

マイクロ波表面波プラズマ CVD 法で、環境に優しい原料ガス樟腦(Camphor)を使用して、銅箔上基板上に高品質グラフェンを成膜することができた。プラズマ照射中の紫外線カットにより高品質グラフェン膜の作製するためグラフェン成長中に置くチャンバー内にカバーを使用した。直接膜に当たらないようにすることで、紫外線の影響を防ぐことができ高品質なグラフェン(I_d/I_g 比 0.35)と透明導電膜(シート抵抗 $1.3\text{ k}\Omega/\text{sq}$; 透過率 95.2%, @550nm)を成膜することができた。

キーワード: グラフェン、透明導電膜、プラズマ CVD、樟腦、紫外線

1. はじめに

近年、透明導電膜は液晶ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池などで使用される材料として、需要度が高まっている。しかしそのほとんどに、希少金属であるインジウムを含む ITO (Indium Tin Oxide:酸化インジウムスズ) 透明導電膜が使用されており、価格の高騰や供給の不安定を抑えるため代替材料の確立が必要である。ITO の代替材料の一つとしてグラフェンがある。

グラフェンは、 sp^2 混成軌道から成り、六員環のネットワークで形成されている二次元の材料で 2010 年のノーベル物理学賞を受賞し世界中で注目を集めた材料である。昔から存在しているグラファイトは、このグラフェンが重なり合うことで構成された材料である。グラフェンは優れた特性を持っており、例えば引っ張り強度は鉄の 1 万倍以上、強度はダイヤモンドと同等、電子移動度は Si の 100 倍、熱伝導率は銅の 10 倍などである¹⁻¹²⁾。

また、グラフェン透明導電膜は、希少金属フリーの

カーボン系のグラフェンを用いていて、地球環境にやさしく大面積化と低コスト化がはかれるので、ディスプレイ分野(世界市場 10 兆円)、スマートフォン・携帯電話分野(5 兆円)、電子出版デバイス分野(1 千億円)、太陽電池分野(5 千億円)および DNA チップ等への適用が考えられ、このような性質から応用の可能性が多く研究されている。

グラフェンを成膜する方法には、物理的にグラファイトから剥していくスコッチテープ法以外に、大面積の高伝導フィルムを化学的に成膜する化学気相成長(CVD:Chemical Vapor Deposition)法がある。CVD 法には熱 CVD 法、プラズマ CVD 法、SiC 加熱法などがある。熱 CVD 法では 1000°C もの高温と成膜時間が長い(1 時間程度)ため低コスト化は困難である。一方プラズマ CVD 法では 300°C 程度の低温で短時間(1 分程度)でも成膜できガラス基板上へ直接成膜することもできるため、低コスト化に有利なグラフェン膜の成長方法であるため、用途の幅が大きく広がる。特性が非常に優れており透明導電膜としての期待が大

きい。

カーボン源である樟脳(カンファ, $C_{10}H_{16}O$)は、もともと5員環と6員環から成り、メチル基のカーボンを含む構造となっており、樟脳の分子構造はグラフェン構造を作る上で都合よくできていて、分子構造として大量の水素原子と1つの酸素原子を有しているため、グラフェン構造を容易に形成できる構造になっている。樟脳によるグラフェンの生成イメージを図1に示す。

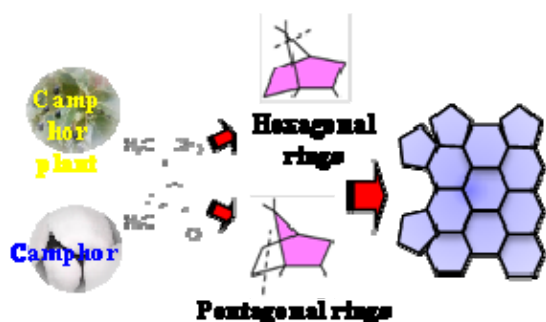


図1. 樟脳によるグラフェンの生成。

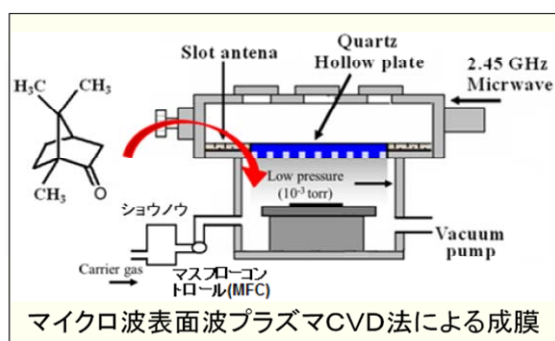


図2. マイクロ波表面波プラズマCVD。

2. 研究目的

グラフェン膜は、シリコンの限界を超えるデバイスの開発が進んでいる。その他にもセンサ、光学、発電、蓄電、バイオ、医療などの幅広い分野において、グラフェンの材料特性を利用したさまざまな応用が行われている。

本研究では、マイクロ波CVD法により、低い基板温度(550℃)で環境に優しい原料ガスとして樟脳(Camphor)を用い、高品質グラフェンを成長と透明導電膜の開発を行った。

3. 実験方法

マイクロ波表面波プラズマCVD法で銅箔基板上に低温(550℃)グラフェン膜を成長した。プラズマCVD法の概要図を図2に示す。グラフェン膜成長するため原料ガスは樟脳($C_{10}H_{16}O$):2 sccm、キャリアガスはAr:100 sccm使用した。本研究では、プラズマ照射中の紫外線カットにより高品質グラフェン膜の作製するためグラフェン成長中に置くチャンバー内にカバー(図3)を使用した。カバーの高さ10~25 mm変化しそれぞれ条件でグラフェンを成長した。

銅箔基板上に成長したグラフェン膜を以下の転写方法(図4)でガラス板に転写して測定評価を行った。

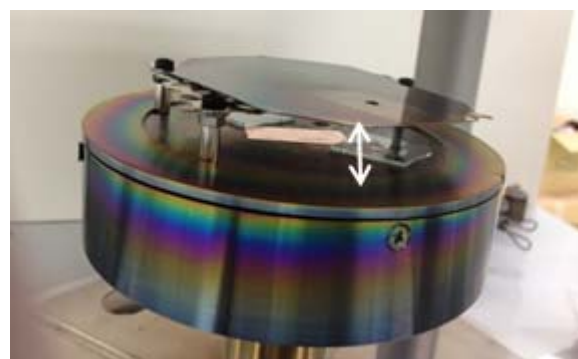


図3 カバーなし(上)カバー(高さ15~25mmあり(下))。

4. 基板への転写方法

① 作製したグラフェン膜(銅箔)の裏側(銅)をサンドペーパーで研磨する。グラフェン膜の上にPMMA溶液(PMMA:アセトンを0.2g:50mlで攪拌したもの)をスポイトで滴下したものを70℃で10~15分温め、端を

切り取る。

② 硝酸鉄溶液($\text{FeNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ を 1:10 で攪拌したもの)に 5 時間ほど浸けておくことで銅箔のみ溶解 PMMA、グラフェン積層体が残る。

③ 洗浄工程使用する基板で PMMA、グラフェン積層体を取り出し、純水に 5 分ほど浸けておく。次に硝酸を薄めた溶液($\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ を 1:10 で攪拌したもの)に 5 分ほど浸けておく。これらを 3 回繰り返す。

④ 使用する基板の上に PMMA、グラフェン積層体を取り出しアセトン溶液内に 10 分ほど浸けておき、その後 140°C で 30 分から 60 分ほど温めアセトンを蒸発させ PMMA を溶かしグラフェンを基板に定着させる。

⑤ 蒸発後のグラフェンの基板をメタノール(又はエタノール)溶液内に 5 分ほど浸けておく。

グラフェン基板を取り出し純水に 5 分ほど浸けておく。取り出した基板に N_2 ブローを用いて基板表面に付いている水分を飛ばす。

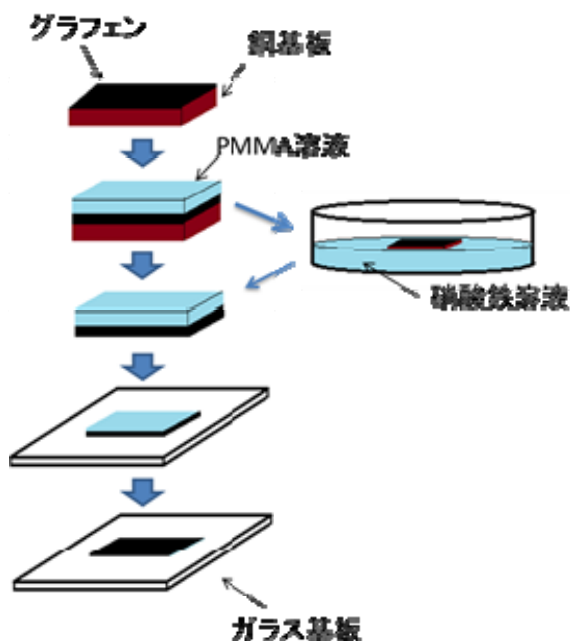


図 4. グラフェンの転写方法

図 5 に銅箔上に成膜したグラフェンを、ガラス基板上へ転写した写真を示す。ガラス基板上へグラフェンを転写することで透明導電膜となり、シート抵抗、透過率を測定することができる。

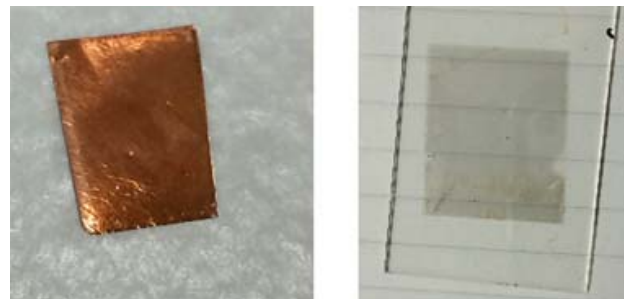


図 5. 銅箔上へ成膜したグラフェン(左)と転写後のグラフェン(右)。

5. 実験結果

5.1 紫外線の影響

グラフェンの成膜において、本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD 装置はプラズマ放射中に紫外線も発生する。紫外線は直接膜に当たると膜の欠陥が多くなると考えたため、成膜時にカバーをして直接紫外線が当たらないように、成膜を行った。カバーの高さを変化させたときの結果を以下に示す。カバー有無とは図 3 の写真の通りである。

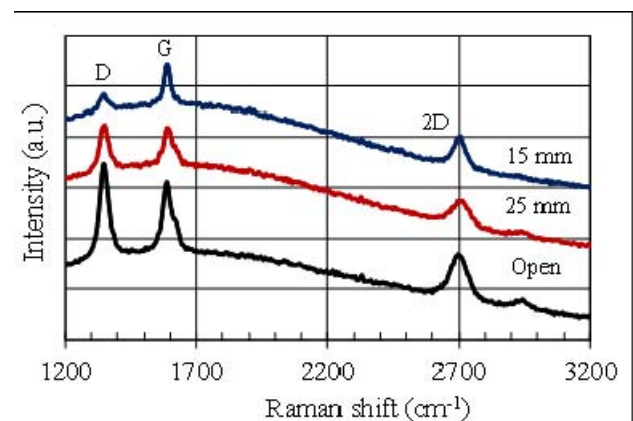


図6. カバーの高さ(15~25 mm)変化のラマンスペクトル。

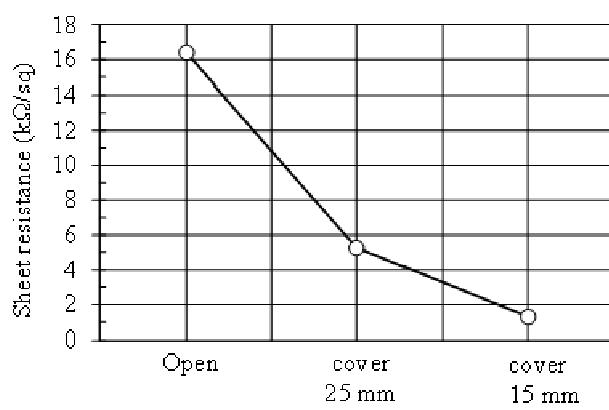


図7. カバーの高さ変化して成長したグラフェン膜のシート抵抗。

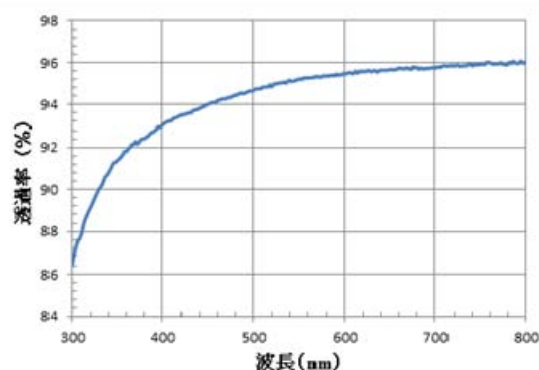


図8. カバー（高さ 15 mm）ありで成膜したグラフェンをガラス基板上へ転写後の透過率のスペクトル。

図6カバーの高を変化して成長したグラフェン膜のラマンスペクトルを示す。結果により、D、G と2D ピークそれぞれ 1341、1578、2695 (cm^{-1}) に位置している。ラマンスペクトルから得られる I_d/I_g 比はグラファイトの結晶性を評価する指標であり、 I_d は欠陥由来である D ピークの強度、 I_g はグラファイト固有の G ピークの強度である。 I_d/I_g 比は小さいほど欠陥が少ないグラフェン膜であることがわかる。図6のラマンスペクトルの I_d/I_g 比をカバーの高さを減少により小さくした。また、2D ピークの半値幅 (FWHM) もカバーの高さを減少することにより狭くなり、グラフェンの結晶性が改善された。膜のシート抵抗もカバーの高さを減少することにより小さくなった(図7)、以上の結果から、カバーありで紫外線を直接当たらないようにした膜の欠陥が

少ないことが分かった。カバー（高さ 15mm）ありで成長したグラフェンの透過率 (95.2 %, @550nm) を図8に示す。そのサンプルのシート抵抗は $1.3 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ である(図7)。グラフェン1層の透過率は 97.7 % である。現在販売されている ITO の透過率が 70~86% であるので、透過率の高い膜ができたことがわかる¹³⁾。

6. おわりに

マイクロ波表面波プラズマ CVD 法で、低温で銅箔上に高品質グラフェンを成長することができた。成長時に、紫外線の影響がある可能性を調べた。その結果、紫外線の影響を防ぐことにより、グラフェンの結晶性が改善された。ラマンスペクトルの I_d/I_g 比 (1.56~0.35) 減少となり、得られた 2D ピークの半値幅を狭くなって来た。また、膜のシート抵抗 ($16 \sim 1.3 \text{ k}\Omega$) もカバーの高さを減少により小さくなった。透過率 (カバー高さ 15mm) 95.2 %, @550nm 得られた。直接膜に当たらないようにすることで、紫外線の影響を防ぐことができ高品質なグラフェンを成膜することができた。

謝辞

本研究を進めるに当たって、実験に協力された安林研究室の電気システム工学科卒研究生、野邊幸宏氏 (EE11047) と水野 貴都 氏 (EE11064) にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004; 306: 666-669.
- 2) Geim AK, Novoselov KS, The rise of graphene, Nat. Mater. 2007, 6, 183-191.
- 3) Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. Prog Mater Sci 2011; 56: 1178-1271.
- 4) Sanjinés R, Abad MD, Vâju C, Smajda R, Mionic M, Magrez A. Electrical properties and applications of

carbon based nanocomposite materials: An overview. Surf Coatings Technol. 2011; 206: 727–733.

5) K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla, Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide, Nano Lett. 2009, 9, 1058–1063.

6) J. Yan, Y. Zhang, S. Goler, P. Kim, A. Pinczuk, Raman scattering and tunable electron–phonon coupling in single layer graphene, Solid State Commun. 2007, 143, 39–43.

7) C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science 321 (2008) 385–388.

8) Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, Neugebauer P, Martinez G, Maude DK, Barra A-L, Sprinkle M, Berger C, de Heer WA. Approaching the Dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. Phys Rev Lett. 2008;101:267601.

9) M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, Atomic Structure of Graphene on SiO₂, Nano Lett. 2007, 7, 1643–1648.

10) X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, Nano Lett. 2008; 323–327.

11) Lin Y-M, Jenkins KA, Valdes-Garcia A, Small JP, Farmer DB, Avouris P. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. Nano Lett. 2008, 422–426.

12) Lee H-J, Kim E, Yook J-G, Jung J. Intrinsic characteristics of transmission line of graphenes at microwave frequencies. Applied Physics Letters. 2012;100, 223102-223103

13) ジオマテック株式会社「高耐久性透明導電膜」,
<http://www.geomatec.co.jp/product/ito/solar.html>,
(2015 年 1 月 29 日アクセス)

Title: Development of high-quality graphene and transparent conducting film by microwave plasma CVD.

Author(s): Sudip Adhikari¹⁾, Mikio Yasubayashi^{2, 3)}, Masayoshi Umeno¹⁾

Address(es): ¹⁾ Promotion Mechanism Research, Chubu University, 1200 Matsumoto-cho, Kasugai, Aichi 487-8501, Japan; ²⁾ Department of Clinical Engineering, Chubu University ³⁾ Department of Engineering, Chubu University;

Keywords: Graphene, Transparent conducting film, Microwave CVD, Camphor, Ultra violet ray.