

学位論文

マイクロ波表面波プラズマ化学気相成長法を用いた
グラフェンおよびアモルファスカーボン膜の成長と
物性評価

**(Characterization of Graphene and Amorphous Carbon
Synthesized by Microwave Surface-Wave Plasma
Chemical Vapor Deposition)**

国立大学法人 岡山大学大学院

自然科学研究科

51424318

市村 進

Susumu Ichimura

2016年9月

第一章 序論	1
1.1 序文	1
1.2 グラフェンおよびアモルファスカーボンの構造と物性	2
1.2.1 グラフェン	2
1.2.2 グラフェンの結晶構造と物性	3
1.2.3 アモルファスカーボンの結晶構造と物性	4
1.3 カーボン膜の作製・成長方法	4
1.3.1 グラフェンの作製・成長方法	4
1.3.1.1 機械剥離法	4
1.3.1.2 SiC 熱分解法	5
1.3.1.3 酸化グラフェン法	5
1.3.1.4 熱化学気相成長法 (熱 CVD)	5
1.3.2 アモルファスカーボン膜の成長方法	6
1.3.2.1 プラズマ化学気相成長法 (プラズマ CVD 法)	6
1.3.2.2 スパッタ法	6
1.4 グラフェンの転写方法	6
1.4.1 機械剥離法	6
1.4.2 ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 剥離法	6
1.4.3 熱剥離シート法	7
1.4.4 電界印加法	7
1.4.5 転写フリー法	7
1.5 応用例	8
1.5.1 透明電極	8
1.5.2 蓄電デバイス	9
1.5.3 センサ	10
1.5.4 フィルタ	11
1.5.5 トランジスタ	12
1.6 研究の学術的・社会的な背景	14
1.7 研究の目的と論文構成	14
第二章 熱 CVD によるグラフェンの成長	19
2.1 はじめに	19
2.2 実験方法	19
2.2.1 熱 CVD によるグラフェン成長	19

2.2.2 転写	19
2.2.3 物性評価	19
2.3 実験結果	20
2.3.1 ラマン散乱	20
2.3.2 物理特性	21
2.4 まとめ	23

第三章 マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェンの成長 26

3.1 はじめに	26
3.1.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響	26
3.1.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料	26
3.2 実験方法	27
3.2.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響 の成長条件	27
3.2.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料の成長条件	30
3.2.3 転写	30
3.2.4 物性評価	30
3.3 実験結果	32
3.3.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響 の実験結果	32
3.3.1.1 プラズマ発光	32
3.3.1.2 ラマンスペクトル	35
3.3.1.2.1 紫外光の影響	35
3.3.1.2.2 イオン損傷の影響	36
3.3.1.3 物理特性	40
3.3.1.4 TEM 観察	40
3.3.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料の実験結果	44
3.4 まとめ	44
3.4.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響の まとめ	44
3.4.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料のまとめ	44

第四章 マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボンナノウォールの成長と透明導電膜への応用 48

4.1	はじめに	48
4.2	実験方法	49
4.2.1	マイクロ波表面波プラズマ CVD 成長条件	49
4.2.2	カーボンナノウォール剥離および分散液	49
4.2.3	物性評価	51
4.3	実験結果	51
4.3.1	ラマンスペクトル	51
4.3.2	SEM 観察	51
4.3.3	TEM 観察	54
4.3.4	透過率とシート抵抗	54
4.4	まとめ	58

第五章 マイクロ波表面波プラズマ CVD による多層グラフェン/アモルファスカーボン

	混合膜の作製	62
5.1	はじめに	62
5.2	実験方法	63
5.2.1	マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成長	63
5.2.2	物性評価	64
5.2.3	デバイス作製	64
5.3	実験結果	65
5.3.1	ラマンスペクトル	65
5.3.2	紫外可視近赤外分光 (UV-vis) 測定	67
5.3.3	透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	70
5.3.4	デバイス特性	70
5.4	まとめ	78

第六章 結論

	業績リスト	82
	研究論文	82
	学会発表	83

謝辞

第一章

序論

1.1 序文

炭素材料はクラーク数で上位 14 位であり，地球上に豊富に存在する物質である．また，炭素の結合により，ダイヤモンド，アモルファスカーボンおよび黒鉛などの同素体が存在する．これらの結合状態を図 1.1 に示す[1]．J. Robertson により sp^2 ， sp^3 および水素 (H) の含有量により，カーボンの構造が分類されている．J. Robertson が提唱する炭素材料の分類を図 1.2 に示す[2]．近年では，これらの炭素材料に加え，カーボン原子をナノオーダーで配列させたフラーレン，カーボンナノチューブおよびグラフェンなどに注目が集まっている．これらは，グラファイト 1 層分のグラフェンシートから形成でき[3, 4]，概念図を図 1.3 に示す．従来のバルク構造のカーボン材料に比して，原子層からなるこれらの材料は驚異的な特性を有すると考えられている．フラーレンの発見により[5]，H. W. Kroto，

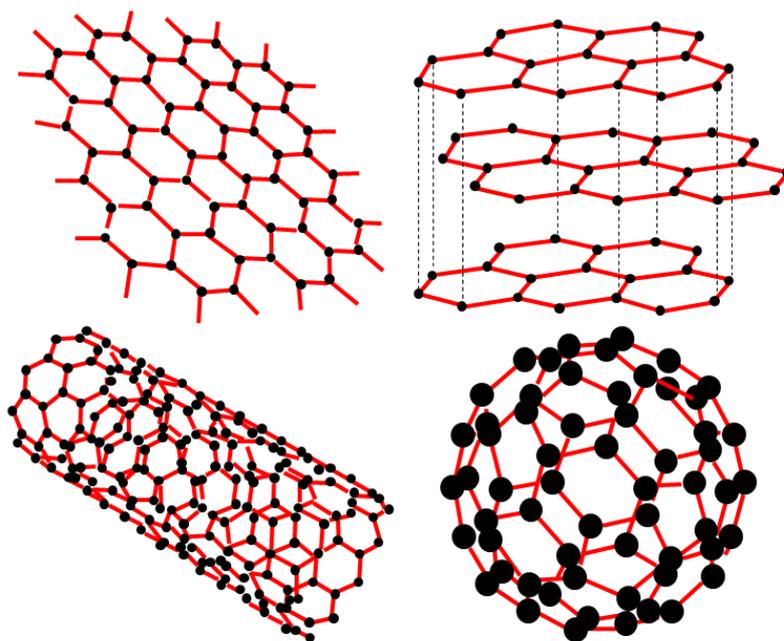


図 1.1 カーボンの同素体の結合状態[1]

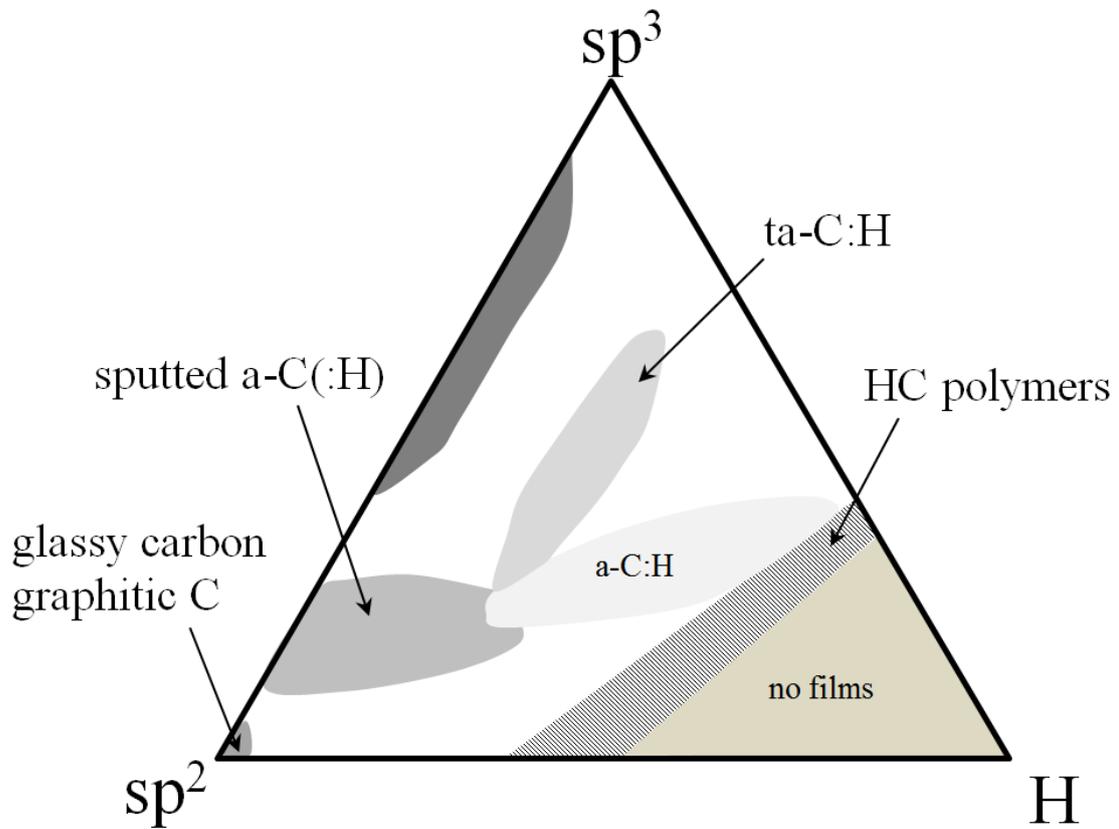


図 1.2 $sp^3/sp^2/H$ の比率による炭素材料の分類[2]

R. E. Smalley および R. F. Curl の三氏はノーベル賞を 1996 年に受賞している。また，グラフェンの発見により[7]，A. K. Geim および K. S. Novoselov の両氏もノーベル賞を 2010 年に受賞している。本世紀は，カーボン素材の新時代に入ったと言える。

1.2 グラフェンおよびアモルファスカーボンの構造と物性

1.2.1 グラフェン

グラフェンは，2004 年に A. K. Geim および K. S. Novoselov のグループによって作製されたことにより注目を浴びるようになった[7]。機械剥離法と呼ばれる方法で高配向性の炭素板から 1 層のグラファイト層を単離した。グラフェンは原子 1 層分の厚さしか持たないため，理想的な 2 次元物質であり，そこでは電子が質量ゼロの相対論的フェルミ粒子として振る舞い，半整数量子ホール効果，両極性電気伝導および高電子移動度などの多くの特異な物性を示すことから注目されている物質である。

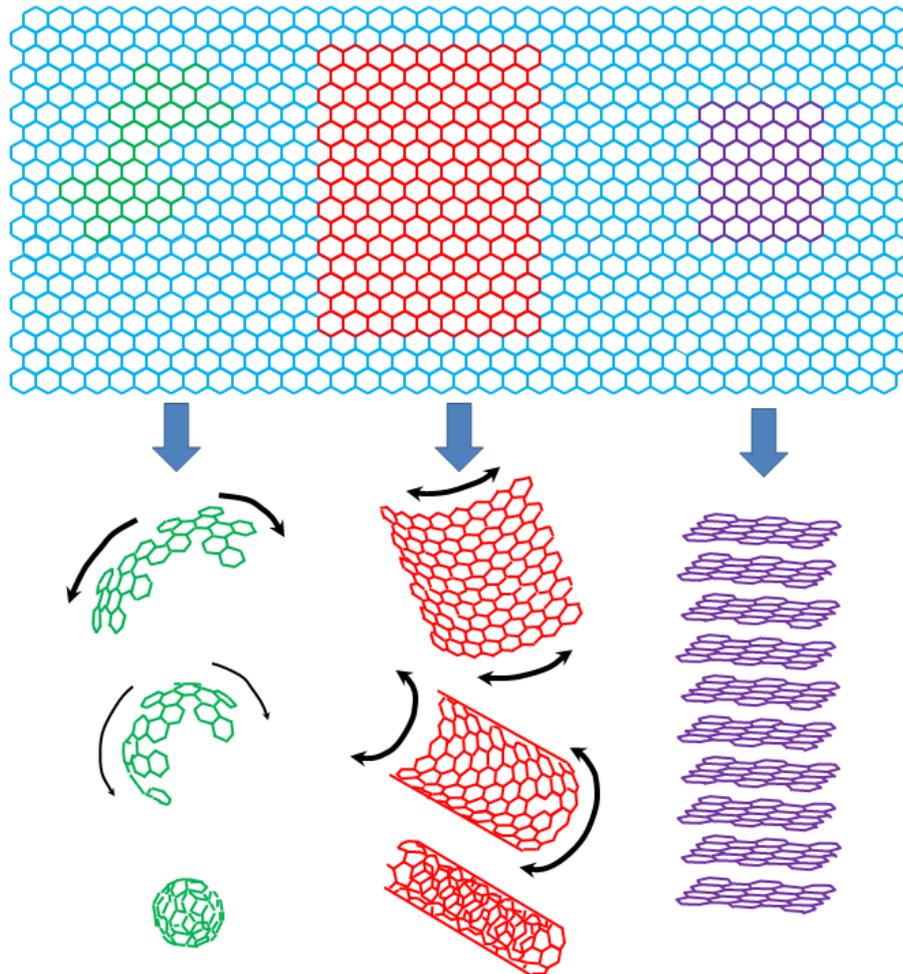


図 1.3 グラフェン，フラーレン，カーボンナノチューブ，グラファイトの形態的関係性 [3, 4]

1.2.2 グラフェンの結晶構造と物性

グラフェンの結晶構造は，原子 1 層のグラファイトである．図 1.4 にグラフェンとグラファイトの結晶構造を示す[1]．グラファイトは炭素からなる層状物質であり，6 角形の網の目状に並んだ炭素原子が積層した構造を持つ．グラフェンおよびグラファイトの層内の炭素原子同士は強固な sp^2 結合で結びついており，その結合距離は 0.142 nm である．一方，グラファイトの層同士は弱いファンデルワールス力で結びついており，層間距離は 0.335 nm である．従って，グラファイトは層内の結晶構造を破壊することなく層状に剥がすことができる．この時，1 層のグラファイトシートのことをグラフェンと呼ぶ．グラフェンは原子 1 個分の厚さしかなく，完全な 2 次元物質であると言える．炭素原子による sp^2 結合は，

あらゆる結合の中で最も強いため、グラフェンは機械的強度が非常に高く、また、化学的にも安定である。sp²結合に寄与しないπ電子は層の上下で非局在化しており、グラフェンの電気伝導を主に担う。

1.2.3 アモルファスカーボンの結晶構造と物性

アモルファスカーボンは、SP²結合、SP³結合およびHにより構成されるカーボンの総称である。図1.2に示すような炭素材料の分類がJ. Robertsonにより提唱されている。各成分の比率により、硬度、光学特性および摺動性などが異なる。SP²結合成分が多い場合はグラファイトの特性を反映し、SP³結合成分が多い場合はダイヤモンドの特性を反映しやすい特徴がある。

1.3 カーボン膜の作製・成長方法

1.3.1 グラフェンの作製・成長方法

1.3.1.1 機械剥離法

A. K. Geim および K. S. Novoselov の両氏がノーベル賞を受賞した方法である。HOPG (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) と呼ばれる高配向性の炭素板にスコッチテープを貼り、炭素1層分を剥がし取り、別の基板上に転写方法である。図1.5に彼らが報告したグラフェンの転写状態を示す[7]。図1.5(a)から転写されたグラフェンのサイズが400 μm²程度であり、実用化する上で試料サイズに問題がある。本グラフェンを用いて移動度を測定し、室温で15,000 cm²V⁻¹s⁻¹を報告している。

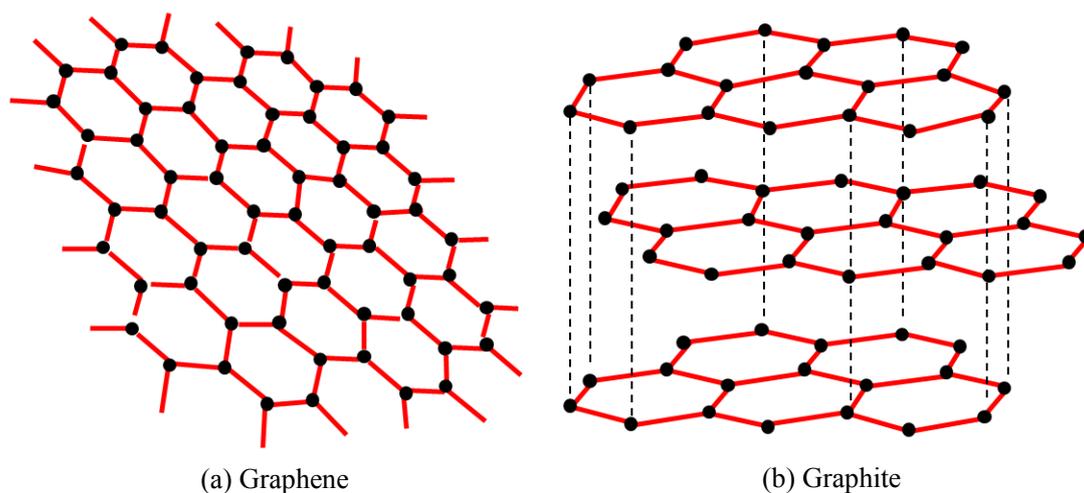


図1.4 グラフェンとグラファイトの結晶構造[1]

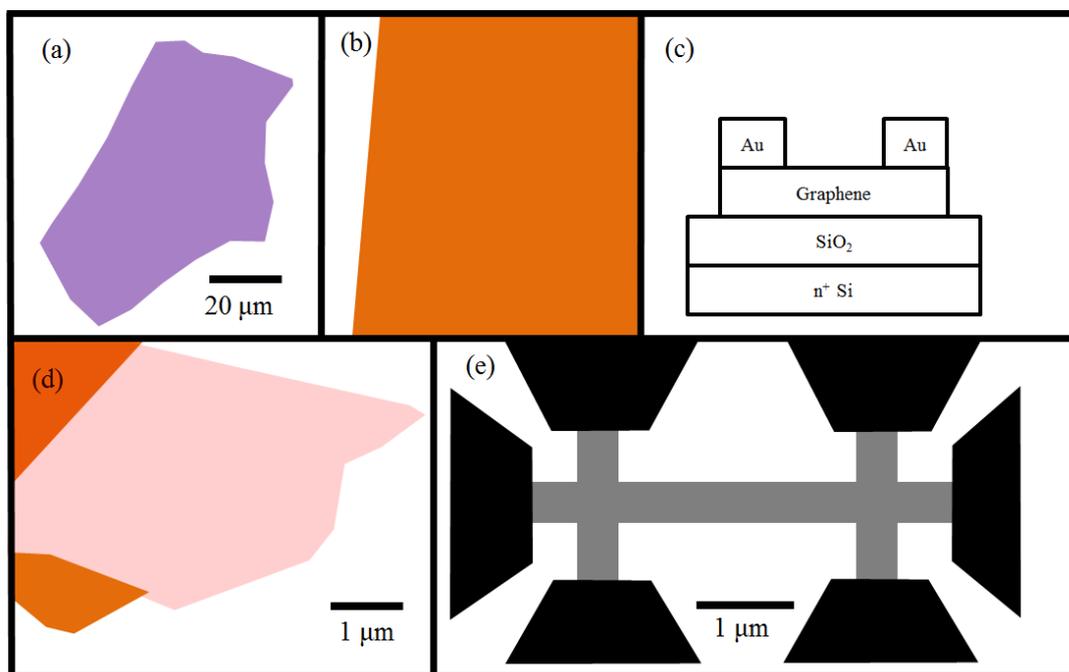


図 1.5 機械剥離法によるグラフェンの転写[7]

1.3.1.2 SiC 熱分解法

SiC を真空中で高温にし、SiC の表面に存在する Si を昇華させることで SiC 基板表面上にグラフェンを得ることができる[9]. SiC 以外の基板に転写ことが困難であり、応用用途が限定的になる問題がある.

1.3.1.3 酸化グラフェン法

黒鉛を酸化剤で酸化させその時の膨潤により、黒鉛表面から薄層を剥ぎ取りグラフェン化する方法である[10]. グラフェンを剥ぎ取る際に酸化するので、用途によっては、還元する必要があることと剥ぎ取られるグラフェンのサイズが $400 \mu\text{m}^2$ 程度のサイズであることが問題となることがある.

1.3.1.4 熱化学気相成長法 (熱 CVD)

金属触媒箔 (Ni および Cu 等) を酸化しないガスで置換もしくは真空中に保ち、高温にした状態で炭化水素ガスを流し、金属触媒箔に炭素を固溶させる[11]. 金属触媒箔が冷却される際に炭素を排出し 6 員環を形成し、グラフェン成長する. ボトムアップ成長法であることから金属触媒箔の結晶性により、成長するグラフェンの結晶性が左右される問題がある. また、金属触媒をウェットエッチングして、グラフェンを他の基板に転写

する必要がある。

1.3.2 アモルファスカーボン膜の成長方法

1.3.2.1 プラズマ化学気相成長法（プラズマ CVD 法）

成長させたい基板を真空に保ち、そこに炭化水素ガスを流し、プラズマを励起することでアモルファスカーボンが堆積する。プラズマを励起する方法として、熱フィラメント、マイクロ波、高周波、直流グロー放電、直流アーク放電および燃焼炎などの方法が提案されている[12].

1.3.2.2 スパッタ法

成長させたい基板を真空に保ち、基板と対向する位置にカーボンを含むターゲットを配置する[13]. そこに、希ガス（主には Ar が用いられる）を少量流し、ターゲットに電圧を印加することにより、プラズマを得る。プラズマにより発生した Ar^+ がターゲットに衝突し、カーボンを叩きだし基板に堆積する。ターゲットへの電圧印加には、直流と交流の 2 つの方法が存在する。

1.4 グラフェンの転写方法

グラフェンの成長方法によっては、成長後のグラフェンを他の基材上に転写が必要が生じる。以下、様々な転写方法について示す。

1.4.1 機械剥離法

HOPG（HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite）と呼ばれる高配向性の炭素板にスコッチテープを貼り、炭素 1 層分を剥がし取り、別の基材上に転写する方法である。高配向性の炭素板を原材料としていることから、高品質のグラフェンを得ることが可能であるが、試料の面積が非常に小さく $400 \mu\text{m}^2$ 程度となり、大面積を必要とする応用は困難である。

1.4.2 ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）剥離法

熱 CVD 法等で触媒金属箔（Cu 箔が用いられることが多い）上にグラフェンを成長させ、そのグラフェン上に溶剤に溶かし込んだ PMMA を塗布し、グラフェンを保護する。その後、触媒金属をウェットエッチングし（硝酸鉄、塩化鉄など）、PMMA が塗布された状態で他の基材にグラフェンを転写する。乾燥後に PMMA をアセトン等の溶剤で溶解させ、グラフェンのみ基材に残留させる。PMMA の残留物がデバイス特性に影響を及ぼすことが指摘されており、改善の余地はある。

1.4.3 熱剥離シート法

基本的な手法は、PMMA 剥離法に準じる。PMMA の代わりに、熱剥離シートをグラフェン上に貼り付ける。触媒金属を溶解させた後に、他の基材上に熱剥離シートを配置し、加圧・加温することで熱剥離シートが膨潤し、粘着性が失われ、その結果他の基材側にグラフェンが転写される。この方法も残留物がデバイスに影響をおよぼすことが指摘されており、改善の余地はある。PMMA 法と本方法を併用する方法もある。

1.4.4 電界印加法

2014年に韓国のグループから報告がなされた方法である[14]。図1.6に示すようなフローで転写が行われる。銅箔上にグラフェンをあらかじめ成長させておき、転写したい基材（論文中ではPET, PDMS および Glass）をグラフェン上に配置する。真空中で加温・加圧しながら、グラフェン側にマイナス、転写基材側にプラスの電界を印加する事でグラフェンの転写を行う。PMMA 法や熱剥離シート法に比べると表面汚染が少ない方法と言える。

1.4.5 転写フリー法

熱酸化膜付きシリコン基板の上にアモルファスカーボンを成長させ、さらにその上に触媒金属を成長させ、1000℃程度で加熱することでグラフェン成長させる。グラフェン成長後

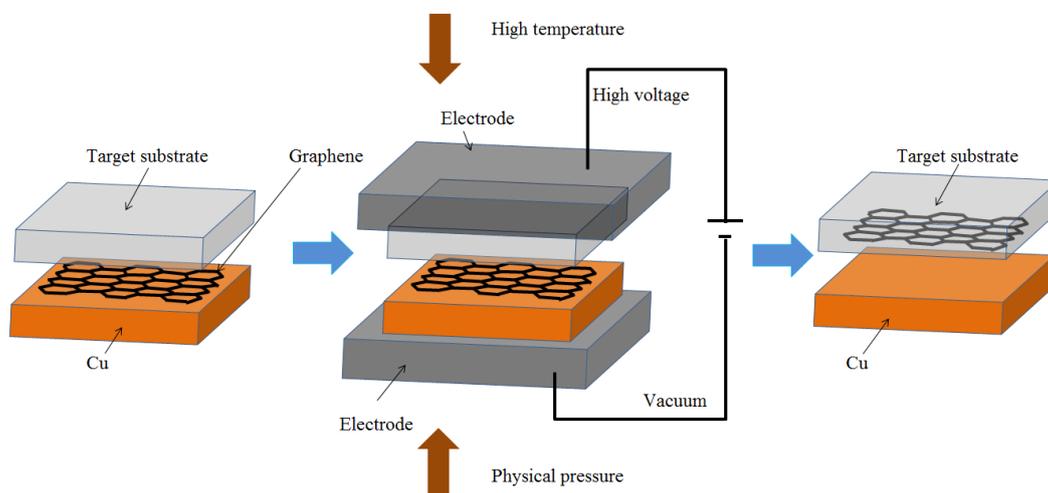


図 1.6 電界印加法によるグラフェンの転写[14]

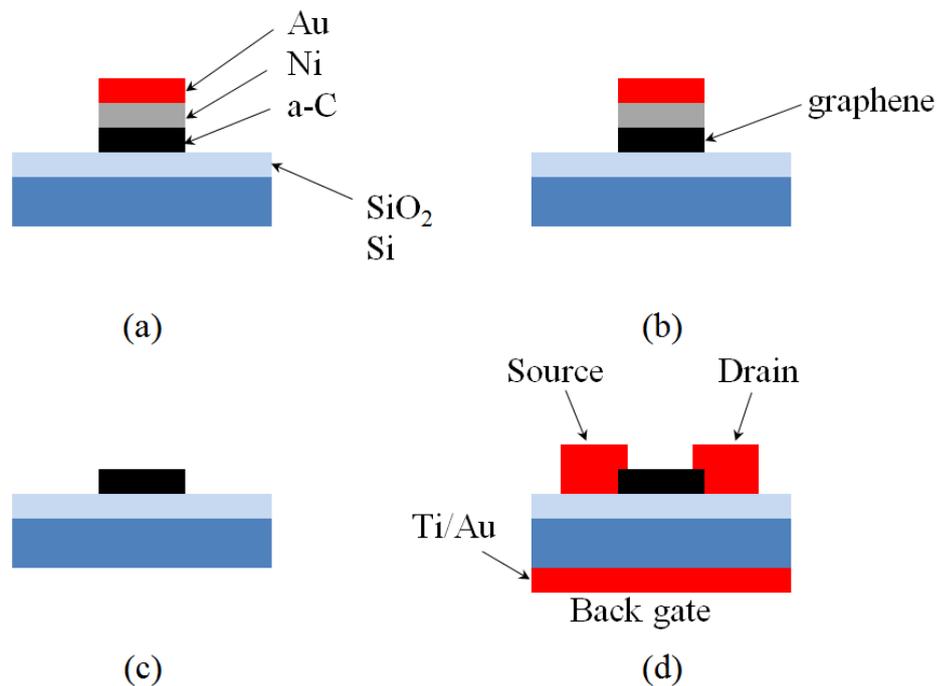


図 1.7 電界印加法によるグラフェンの転写[15]

に触媒金属をウェットエッチングし、基板上にグラフェンを得る。基材がグラフェン成長温度（1000 °C 程度）に耐える必要があり、基板選択の自由度は下がる。一例として、名古屋大学のグループが行ったグラフェン作製方法のフローを図 1.7 に示す[15]。アモルファスカーボン上に触媒金属となる Ni を配置し、真空中で加熱してグラフェンを成長し、移動度 $590 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を得た。

1.5 応用例

グラフェンの特徴として、高移動度、高光透過性、高化学的安定性、高熱的安定性、耐屈曲性、高機械強度および極薄などが挙げられる。これら特徴から、以下の様な応用が、現在までに検討されている。

1.5.1 透明電極

グラフェンは、移動度と光透過性が高いことから、タッチパネル、液晶ディスプレイ、有機太陽電池セルおよび有機エレクトロルミネッセンス (EL) などに用いられる透明電極材料として有望である。特に、グラフェンの機械強度及び屈曲性は、ITO (ITO: Indium Tin Oxide) に対する優位性であると言える。また、溶液塗布によってグラフェン薄膜を大面積に成膜するといった用途も考えられる[16]。

2008 年には、マックス・プランク研究所のグループが、グラフェンを色素増感太陽電池の透明電極に応用した。グラフェンは、酸化グラファイトを剥離したものを熱還元することで形成した。グラフェン膜は 550 S/cm という高い導電性を示し、波長 1000 nm～3000 nm の領域での透明度は 70 %以上であった。化学的安定性及び熱的安定性が高く、ぬれ性を調整することで表面の超平坦性も確認された[17].

2009 年には、シンガポール国立大学のグループが、大面積で切れ目がない数層のグラフェンでできた透明導電膜を熱 CVD により成膜し、太陽電池のアノード電極に応用した。この時のエネルギー変換効率は最大 1.71 %であり、ITO を用いた場合の変換効率 3.1 %と比較すると 55.2 %の減少となったが、フレキシブル化が可能となる提案である[18].

2010 年、南カリフォルニア大学のグループが、グラフェンを透明電極とする有機太陽電池を作製した。熱 CVD によって成膜したグラフェンを透明基板に転写し、有機太陽電池のヘテロ接合において評価した。熱 CVD 成膜によるグラフェンは切れ目がないのが特徴で、表面粗さは 0.9 nm 程度と小さく、透明度 72 %でのシート抵抗は 230 Ω/□まで低減することに成功している。このシート抵抗はグラフェン薄片が積層された場合と比べて大幅に低い。熱 CVD グラフェン電極および ITO 電極を備えた太陽電池セルをポリエチレンテレフタレート (PET) 基板上に並べて作製し、変換効率を測定したところ、熱 CVD グラフェンの場合 1.18 %、ITO の場合 1.27 %が確認された。さらに、熱 CVD グラフェン太陽電池では、最大 138 °曲げても良好に動作することが実証された。一方、ITO を用いたデバイスは 60 °の曲げで割れて、回復不能な故障を示した。この結果から、熱 CVD グラフェンがフレキシブル太陽電池として大きな可能性を持っていることが示唆される[19].

有機 EL のアノード電極にグラフェンを用いた研究も報告されている。グラフェンを用いたデバイスの電子的・光学的性能は、ITO を用いたデバイスに近いことが実証されている[20]. 2010 年、P. Matyba 等は、すべてを炭素系材料で構成した発光電気化学セル (LEC) を実証した。化学的に誘導されたグラフェンをカソード電極とし、導電性ポリマー (PEDOT) をアノード電極とした[21]. 先行研究と異なり、このデバイスでは金属電極を全く使わず、炭素系材料だけで電極を構成した。グラフェンをアノード電極として用いる LEC についても同じ論文で示された。

透明導電性材料の特性評価用の参照材料としてグラフェンを利用した例もある。2009 年に S. Eigler は、1 層グラフェンが 2.3 %の白色光を吸収するという性質を利用して、シート抵抗と透明度を組み合わせた透明導電度 (Conductivity of Transparency) を定義した。このパラメータは、2つの独立変数を使わずに異なる材料を比較するために利用された[22].

1.5.2 蓄電デバイス

単層グラフェンは、体積に対する表面積の割合 (比表面積) が 2630 m²/g と極めて高いことから、キャパシタの導電プレートに応用できる可能性がある。

2008 年には、テキサス大学オースティン校のグループが、グラフェンを用いたスーパーキャパシタを試作した。同グループは、化学修飾したグラフェン (CMG: Chemically Modified Graphene) を開発した。水系電解液中で測定された CMG のキャパシタンスは 135 F/g, 有機電解液中では 99 F/g であった。また、広範囲の電圧掃引速度にわたって高い導電性が確認された[23].

2011 年 5 月、モナッシュ大学の D. Li 等が、グラフェンを湿ったゲル状に保つことで、膜のあいだに反発力を与えて再結合を防ぐことができると報告した[24]。グラフェンには、強度、化学的安定性、優れた電気伝導性および比表面積が大きいなど、優れた特性があるが、蓄電デバイスとして利用可能なマクロ構造体へとグラフェンを積層すると、各層が互いに結合し、グラファイトの状態に戻ってしまう。積層されたグラフェンでは表面領域がほとんど失われ、グラフェン的な挙動はなくなる。同研究は、グラファイトを含水させて分離されたグラフェンシート of の優れた特性をバルク状態でも維持できるようにするもので、スーパーキャパシタ用途などでのグラフェン実用化が期待できる[25].

グラフェンを 2 次電池の電極材料として利用する研究も行われている。2011 年には、ノースウェスタン大学らのグループが、グラフェンを利用したリチウムイオン電池負極について報告している。充電容量が最大に保たれるようにシリコンを安定化するため、シリコンのクラスタをグラフェンシートでサンドイッチ状に挟む構造を採用した。これにより、グラフェンシートの柔軟性を利用してシリコンの体積変化を吸収しつつ、より多くのリチウム原子を収容できるようにした。また、化学的酸化プロセスを使ってグラフェンシートに極めて小さな孔 (10 nm~20 nm) を開ける技術も開発した。この孔を通して、リチウムイオンが負極へ近道できるようになるため、充電にかかる時間を最大で 10 倍短縮することができた。実験では、可逆容量 1100 mAh/g@電流密度 8 A/g (8 分間率放電) の電池性能を確認した。また、3200 mAh/g@1 A/g では、150 サイクルまでの容量維持率が 99.9%となった[26, 27].

2012 年、レンセラー工科大学のグループは、酸化グラフェンから作った「紙」をリチウムイオン電池の負極材として使うことで、電池の出力密度が大幅に向上したと報告した。グラフェンの紙に光を照射することで紙全体に無数の空隙を形成した。これにより、従来のグラファイト負極に比べて充放電速度が 10 倍高速化した。グラフェン負極を用いた場合、充放電レート 40 °Cでの 1000 サイクル以上の充放電試験において、容量密度 156 mAh/g, 出力密度 10 kW/kg の性能が安定して得られた。グラファイト負極に比べてエネルギー密度を落とさずに高い出力密度を実現していることになり、急速充電可能な車載用リチウムイオン電池への応用が期待される[28, 29].

1.5.3 センサ

理論的には、グラフェンの 2 次元構造を利用した高性能のセンサを作ることができる。グラフェンはその体積全体が周囲に露出しているため、吸着した分子を超高感度で検出

することができると考えられる。しかし、カーボンナノチューブと同様、グラフェンの表面には未結合手（ダングリング・ボンド）が存在しないため、気体分子はグラフェン表面には容易に吸着しない。グラフェンには本質的にセンサとしての感度が低いということになる[30]。

ただし、化学ガスセンサとしてのグラフェンの感度は、グラフェンの官能基化によって劇的に増強することができる。例えば、ある種の高分子薄膜でグラフェンをコーティングするといった方法が考えられる。高分子薄膜は、気体分子を吸収する濃縮器のような働きをする。分子の吸収は、グラフェン・センサの電気抵抗に局所的な変化をもたらす。この効果は他の物質でも起こるが、グラフェンには（キャリアがほとんどない場合であっても）高い導電性があり、低雑音のため電気抵抗の変化を検出しやすいことから、センサ用途として優れている [31]。

メリーランド大学の研究チームは、グラフェンを用いた新型のホットエレクトロンボロメータを開発している。ボロメータは温度に依存して抵抗値が変化するデバイスで、赤外光の検出に用いられる。半導体を用いるボロメータでは、吸収・検出できる光が半導体のバンドギャップより大きいエネルギーを持つものに限られるが、グラフェンの場合はバンドギャップがゼロであるため、どんなエネルギー状態の光でも吸収できるという特徴がある。このためグラフェンは、テラヘルツ波や赤外光など、エネルギーが極めて低くほとんどの半導体を透過してしまう光の吸収に適していると言える。エネルギーを吸収した電子が、そのエネルギーを原子の振動として失うことなく効率よく保持できることも、光吸収体としてのグラフェンの特徴である。

試作した2層グラフェン・ホットエレクトロンボロメータを絶対温度 5 K の極低温で動作させたところ、同一温度での既存のシリコン・ボロメータと同等の検出感度があり、動作速度についてはシリコンの 1000 倍超という高速で動作することが確認されている。さらに、より低温条件で動作させた場合には、既存のボロメータを凌駕する性能が得られると考えられる[32, 33]。

1.5.4 フィルタ

2012 年、マサチューセッツ工科大学のグループは、グラフェンを材料とするフィルタによって海水淡水化処理（脱塩処理）が可能であると報告した[34, 35]。低コストな海水淡水化システムが構築できる可能性がある。微小な孔の開いた 1 層グラフェンの膜をモデル化し、分子動力学の手法を用いて孔の孔径、化学的官能基化、膜にかかる水圧と脱塩能力との関係をシミュレーションした。孔の孔径をちょうど 1 nm 程度とすると、水分子だけがグラフェン膜を透過し、塩素イオンとナトリウムイオンは透過しないようになる。孔の孔径がこれよりも大きいと塩素イオンやナトリウムイオンもグラフェン膜を通り抜けてしまうし、孔がさらに小さくなって 0.7 nm 程度になると水分子もまったく透過できなくなる。また、グラフェンに開けた孔の端部に官能基を結合させて親水性または

撥水性にした場合については、ヒドロキシル基を結合させると親水性を持つようになるため水の流量がおよそ 2 倍に増えるが、脱塩能力は犠牲になるといった結果を報告している。脱塩処理にグラフェン・フィルタを使うことの利点は、膜厚が炭素原子 1 個分しかなく、RO 膜に比べて 1000 分の 1 程度の薄さであるということ。弱い水圧で水を透過させられるため、エネルギー消費が少なく、低コストなシステムにできる可能性がある。また、RO 膜と同じ水圧をかければ、処理速度が数 100 倍高速化すると考えられる。

酸化グラフェン膜はすべての液体およびヘリウムを含む気体に対して不浸透であるとみられているが、水蒸気だけは例外で、何の障壁もないかのように酸化グラフェン膜を透過する。水蒸気が酸化グラフェン膜を透過する速度は、少なくともヘリウムの 100 億倍は高速であるという[36]。マンチェスター大学の R. R. Nair と A. K. Geim 等は、この現象を利用して、室温条件でウォッカをより高濃度のアルコールに蒸留する実験を行うことで、従来の蒸留法で用いられる加熱や真空が不要となるとしている[36]。

1.5.5 トランジスタ

グラフェンは垂直方向の外部電界に対して高い応答性を示すため、電界効果トランジスタ (FET: Field-Effect Transistor) の作製が可能となる。マンチェスター大学の研究グループは、2004 年の論文[37]において、オン/オフ比 30 程度で室温動作するグラフェン FET を実証している。2006 年には、ジョージア工科大学 W. de Heer 等の研究グループが、サイドゲート型のオール・グラフェン平面 FET の作製に成功したと報告している[38]。最初のトップゲート型 FET (オン/オフ比 < 2) は、2007 年にアーヘン先端マイクロエレクトロニクス研究所 (AMICA) とアーヘン工科大学の研究グループが示した[39]。

現状のグラフェン・トランジスタはオン/オフ比が非常に低いため、これを向上する方法が研究されている。2008 年には、AMICA とマンチェスター大学のグループが、グラフェン電界効果デバイスの新規なスイッチング効果を示した。このスイッチング効果はグラフェンの可逆的化学修飾を利用するもので、 10^6 桁超のオン/オフ比を可能にするものである。可逆的スイッチング効果は、不揮発性メモリに応用できる可能性がある[40]。

2009 年には、ミラノ工科大学のグループが、それぞれ 1 個のグラフェン・トランジスタで構成される 4 種類のロジックゲートを実証した[41]。同年、マサチューセッツ工科大学のグループは、グラフェン・チップ (周波数乗算器) を試作した。これは一定の周波数の入力信号を検出し、もとの周波数の倍数で出力信号を発生するものである[42]。同様の報告は他にもあるが、これらのグラフェン・チップは電圧利得が非常に小さく、出力信号の大きさが入力信号の $1/40$ 以下しかないため、その実用性には限界がある。また、動作周波数 25 kHz を上回る回路が実証された例もない。同年に実施されたオープンソース・ソフトウェア NanoTCAD ViDES によるタイトバインディング数値シミュレーションでは、2 層グラフェン FET に誘導されるバンドギャップにはデジタル・アプリケーションのため

の十分な大きさが無いことが示された。一方で、トンネル FET アーキテクチャを利用できるようになれば、超低電圧アプリケーション向けには十分なバンドギャップが得られることも示された[43].

2010 年、IBM の研究グループは、遮断周波数 100 GHz のグラフェン FET を開発した。この遮断周波数は、同じゲート長のシリコン MOSFET での最大値に対して 2.5 倍と大きい。この研究では、ゲート長を変えたいくつかの試作品が作製され、遮断周波数 100 GHz を示したのはゲート長が 240 nm と最短の場合だった。ゲート長が 550 nm の場合、遮断周波数は 53 GHz だった[44, 45].

2012 年、サムスンエレクトロニクスは、グラフェン・トランジスタで初めて電流のオン/オフ比動作に成功した。グラフェンとシリコンのショットキーバリアの高さを制御することによって、電子移動度を低下させずに電流のオン/オフ切り替えを可能にした。グラフェン-シリコン間のショットキーバリアを制御するためにトランジスタのゲート電圧を調節することによって、デバイスの電流オン/オフ比 10^5 を実現した。バリスタを使ったロジックデバイスの研究も行われており、NOT ゲート（インバータ）と論理回路（半加算器）を作製し、加算演算動作の実証が行われた[46, 47].

2012 年、カリフォルニア大学ロサンゼルス校（UCLA）の研究チームは、量産化可能な高品質グラフェン・トランジスタの作製技術を発表した。従来のリソグラフィ、成膜およびエッチング工程を使って犠牲基板上にゲートスタック配列を形成し、任意の基板にこれを転写する。ゲートスタックが転写される基板の表面には、グラフェンのストリップを成膜しておく。転写されたゲートスタック固有の構造によって、基板上で自己整合プロセスが起こる。この自己整合プロセスを利用して、ソース-ドレイン電極の精密な配置が可能となり、アクセス抵抗あるいは寄生容量を最小化する。グラフェン・トランジスタの遮断周波数は 427 GHz であり、これまで報告された中で最高となった[48, 49].

1.6 研究の学術的・社会的な背景

前述の通りグラフェンは発見以来、様々な分野で成長・物性評価されてきた。グラフェンは完全な 2 次元物質であり、従来の材料と比べて優れた特性を数多く有することから、次世代デバイスの材料として最も注目を集めている。具体的には、センサ、トランジスタ、フィルタ、蓄電デバイスおよび透明電極への応用が期待されている。

現在までの研究開発の課題は、グラフェン成長できる面積が限定的であることである [7, 9, 10]。この課題を解決するため、プラズマ CVD によるグラフェン成長が試みられてきたが、プラズマ由来のダメージがグラフェンの品質を低下させることが知られていた [50]。グラフェンは、電子機器に広く使用されるようになっているスズ添加酸化インジウム (ITO: IndiumTin Oxide) の代替材料として有望視されている。このため、グラフェンのシート抵抗を低減する必要があり、1 層のグラフェンを 4 回フレキシブル基板に転写する方法が用いられてきたが [51]、転写回数の低減が望まれた。1 層転写では、グラフェンが転写時に破損しやすいこともあり、1 回の転写で多数層グラフェンを得る成長方法の開発が望まれている。低コスト・大量合成の観点から、グラフェンの構造に類似した酸化グラフェンを用いる方法も検討されているが、炭素の 6 員環 (ベンゼン環) の結合の多くが切断され、酸素と結合した単結合 (酸化) を構成している。このため、導電性材料として用いる場合は還元処理が必要であり、危険性の高いヒドラジンなどを必要とした。還元処理なしで、ナノカーボン片を得ることが望まれた。

本研究では、グラフェンを産業活用することに主眼を置き、将来的に大面積成長が対応可能なマイクロ波表面波プラズマ CVD 法に注目し、グラフェン、カーボンナノウォールおよびアモルファスカーボン成長の基礎実験を行い、さらに、デバイス応用についても検討した。

1.7 研究の目的と論文構成

本研究の目的は、大面積 (20 mm 角程度) のグラフェンを高品質成長させる方法を明らかにすることである。特に、マイクロ波表面波プラズマ CVD を用いた高品質多層グラフェン成長方法を確立するため、プラズマ由来の紫外線やイオン衝突がグラフェン成長に与える影響を明らかにする。低コストで簡易なグラフェン成長法として、アモルファスカーボンからグラフェン成長できることを明らかにする。マイクロ波表面波プラズマ CVD 成長中に正の電位を印加することで、多層のグラフェンシートが基板から垂直に配向した 2 次元ナノカーボン材料であるカーボンナノウォール成長し、バイアス印加が結晶性に与える影響を明らかにする。基板から剥離したカーボンナノウォール塗膜を作製し、酸化グラフェンで用いる還元処理を行うことなく導電性を示すことを明らかにする。グラフェンはバンドギャップのない半導体または半金属と見なされる (価電子帯と伝導帯が第一ブリュアン域の K 点 (ディラック点) においてのみ、波数の 1 次で点接触をし、そこにフェルミ準位がくる)。このため、デバイス応用ではバンドギャップ

を制御し電気的特性を制御する必要がある。バンドギャップ制御技術として、マイクロ波表面波プラズマ CVD 法で多層グラフェンとアモルファスカーボンが混在する薄膜を成長し、RF 基板バイアスにより多層グラフェンとアモルファスカーボンの組成比を制御し、 sp^2 カーボンのみでバンドギャップ制御できることを明らかにする。

本研究を実施することで、マイクロ波表面波プラズマ CVD 法により比較的低温で高品質、大面積多層グラフェン成長ができ、さまざまなデバイスへの実用化が進むものと期待される。他の CVD 法に比べると電子温度が低く、金属汚染やプラズマダメージが少ないことからグラフェン成長に最適である。マイクロ波表面波プラズマ CVD 法により成長した高品質グラフェンを、PET 基板上にロール・ツー・ロール方式で転写し、透明導電膜用グラフェンを大量生産するための製造技術につながる。

本論文は本章を含め全六章で構成されている。第二章では、グラフェンの成長に一般的に用いられる熱 CVD 法により成長を行い、マイクロ波表面波プラズマ CVD (第三章) との違いについて述べる。また、透明電極で用いられるスズ添加酸化インジウム ITO とグラフェンの透過率比較を行い、プラズマ振動およびフリーキャリア吸収の影響について検討した。第三章では、マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成長中発生する、プラズマ由来の紫外光と荷電子粒子がグラフェンに与える影響について検討した。これらの影響を防ぐために CVD にグリッドを挿入することを提案し、高品質多層グラフェン成長にグリッド挿入が有効であることを述べる。低コストで簡易なグラフェン成長法として、アモルファスカーボンの水素プラズマ処理によるグラフェン化について検討した。第四章では、マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボンナノウォールの成長と、基板から剥離したカーボンナノウォールをスピコートにより透明電極を作製し特性について検討した。第五章では、マイクロ波表面波プラズマ CVD により多層グラフェンとアモルファスカーボンが混在する薄膜を成長し、RF 基板バイアスによりその組成比を制御しバンドギャップ制御することを確認した。この方法で得られたカーボン膜の光電導性 (フォトコンダクティビティ) について評価した。最後に第六章では結論を示し、本論文の総括を述べる。

参考文献

- [1] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] J. Robertson, *Materials Science and Engineering* **37**, 129(2002).
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [4] <http://db.graphenewiki.org/jp/%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%83%95%E3%82%A7%E3%83%B3%E3%81%AE%E5%AE%9A%E7%BE%A9/%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%83%95%E3%82%A7%E3%83%B3%E3%81%AE%E5%AE%9A%E7%BE%A9/>
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162(1985).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [8] Spring 8, “ナノチューブの中でナノ物質の合成に成功”, (2008年7月31日).
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2008/080731/#b3
- [9] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surface Science*, **48**, 463 (1975).
- [10] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- [11] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008).
- [12] 飯島徹穂, 近藤信一, 青山隆司: はじめてのプラズマ技術, 工業調査会.
- [13] 和佐清孝, 早川茂: スパッタ技術, 共立出版株式会社.
- [14] W. Jung, D. Kim, M. Lee, S. Kim, J.-H. Kim, C.-S. Han, *Adv. Mater.*, **26**, 6394 (2014).
- [15] M. Tamaoki, H. Imaeda, S. Kishimoto, T. Mizutani, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **103**, 183114(2013).
- [16] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nature Nanotechnology*, **3**, 270 (2008).
- [17] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
- [18] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong, F. Zhu, K. P. Loh, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 063302 (2009).
- [19] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, Chongwu Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).
- [20] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *ACS Nano*, **4**, 43 (2010).
- [21] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *ACS Nano*, **4**, 637, (2010).
- [22] S. Eigler, *Carbon*, **47**, 2936 (2009).
- [23] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
- [24] X. Yang, J. Zhu, Ling Qiu, *Adv. Mater.*, **23**, 2833 (2011).

- [25] Monash University News, “Graphite + water = the future of energy storage”, 15 July 2011.
<http://www.monash.edu.au/news/show/graphite-water-the-future-of-energy-storage>
- [26] Northwestern University News, “BETTER BATTERIES – New technology improves both energy capacity and charge rate in rechargeable batteries”, 14 November 2011.
<https://www.sciencedaily.com/releases/2011/11/111114142047.htm>
- [27] X. Zhao, C. M. Hayner, M. C. Kung, H. H. Kung, *Advanced Energy Materials*, **1**, 1079 (2011).
- [28] R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar, *ACS Nano*, **6**, 7867 (2012).
- [29] RPI News, “Batteries Made From World’s Thinnest Material Could Power Tomorrow’s Electric Cars”, 20 August 2012.
<http://news.rpi.edu/luwakkey/3071>
- [30] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, *Nano Lett.*, **9**, 1472 (2009).
- [31] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature Materials*, **6**, 652 (2007).
- [32] J. Yan, M.-H. Kim, J. A. Elle, A. B. Sushkov, G. S. Jenkins, H. M. Milchberg, M. S. Fuhrer, H. D. Drew, *Nature Nanotechnology*, **7**, 472 (2012).
- [33] UMD Newsdesk , “UMD Scientists Create Faster, More Sensitive Photodetector by Tricking Graphene”, 3 June 2012.
<http://umdrightnow.umd.edu/?ArticleID=2706>
- [34] MIT News Office, “A new approach to water desalination”, 2 July 2012.
<http://news.mit.edu/2012/graphene-water-desalination-0702>
- [35] C.-T. David, C. G. Jeffrey, *Nano Lett.*, **12**, 3602 (2012).
- [36] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Science*, **335**, 442 (2012).
- [37] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [38] GeorgiaTech Research News, “Carbon-Based Electronics: Researchers Develop Foundation for Circuitry and Devices Based on Graphite”, 14 March 2006.
<http://gtresearchnews.gatech.edu/newsrelease/graphene.htm>
- [39] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, H. Kurz, *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 12 (2007).
- [40] M. C. Lemme, M. Baus, B. N. Szafrank, A. K. Geim, H. Kurz, *IEEE Electron Device Letters*, **29**, 952 (2008).
- [41] R. Sordan, F. Traversi, V. Russo, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 073305 (2009).
- [42] H. Wang, D. Nezich, J. Kong, T. Palacios, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, **30**, 547 (2009).
- [43] G. Fiori, G. Iannaccone, *IEEE Electron Device Letters*, **30**, 1096 (2009).

- [44] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris, *Science*, **327**, 662 (2010).
- [45] IBM News room, “IBM Scientists Demonstrate World’s Fastest Graphene Transistor”, 05 Feb 2010.
<http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/29343.wss>
- [46] H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K. E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H. J. Chung, K. Kim., *Science*, 336, 1140 (2012).
- [47] SAMSUNG U. S. News Center, “SAMSUNG Electronics Presents a New Graphene Device Structure”, 17 May 2012.
http://www.samsung.com/us/news/newsRead.do?news_seq=20176
- [48] R. Chenga, J. Baia, L. Liaob, H. Zhoub, Y. Chena, L. Liub, Y.-C. Lina, S. Jiangb, Y. Huang, X. Duanb, *PNAS*, 109, 11588 (2012).
- [49] UCLA Newsroom, “UCLA researchers devise scalable method for fabricating high-quality graphene transistors”, 5 July 2012.
<http://newsroom.ucla.edu/advisories/researchers-develop-scalable-method-236006>
- [50] Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara, M. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 153106 (2013).
- [51] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, **5**, 574 (2010).

第二章

熱 CVD によるグラフェンの成長

2.1 はじめに

比較的簡便にグラフェンを得られることから、グラフェンの合成は熱 CVD が主流である [1-3]. 次章以降では、マイクロ波表面波プラズマ CVD でのカーボン膜成長の研究について述べるが、比較対象として熱 CVD によるグラフェン成長実験も行った。実験方法と研究結果を以下に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 熱 CVD によるグラフェン成長

図 2.1 に熱 CVD の構成図を示す。Ar+H₂ を 500 sccm 流した状態で 1000 °C、2 h の銅のアニールを行った。その後、銅箔の温度を変え Ar+H₂ 500 sccm に加えてカーボンソースである CH₄ の流量を 50 sccm に固定し、30 min 間グラフェンの成長を行った。銅箔の温度は、800 °C、900 °C および 1000 °C の 3 条件で実験を行った。

2.2.2 転写

ラミネータで接着剤つき PET フィルムを 90 °C で接着後、銅箔裏面のグラフェンをサンドペーパーにて除去し、硝酸鉄水溶液 10 wt% で銅を溶解した後、DIW (純水) にてリンスし評価を行った。本転写法により、PMMA による煩雑な処理が不要となり、容易に評価を行えるようになった。

2.2.3 物性評価

成長したグラフェンは、Renishaw 社製 in Via ラマン散乱分光法 (波長 532 nm, 投入電力 0.33 mW の励起光) により、結晶品質を評価した。PET 上に転写したグラフェンを 100×100 mm² にカットし TOYO Corporation 社製 Resi Test 8400 ホール測定装置 (AC 磁場を印加し、 1.0×10^{-4} A) により、移動度を評価した。NAPSON 社製 RG-7C 四探針測定装置によりシート抵抗を評価し、JASCO 社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計 (UV-Vis) により、 ϕ 10 mm の透過光で透過率を評価した。

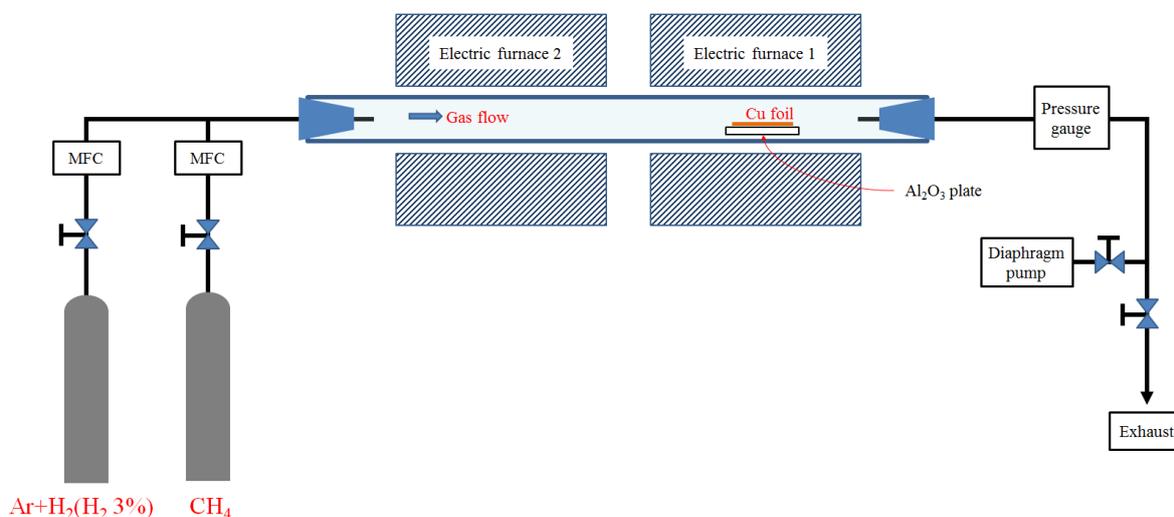


図 2.1 熱 CVD の模式図

2.3 実験結果

2.3.1 ラマン散乱

グラフェンのラマンスペクトルを、図 2.2 に示す。800 °C で合成したグラフェンは、1350 cm^{-1} 付近にグラファイト構造の欠陥に由来するブロードな D バンド (Disorder band) ピークが観測される。一般に温度が高くなると、化学種の成長基板上での移動距離が長くなり適切なサイトに整列することが知られており、800 °C では適切なサイトに移動するドライビングフォースが欠如し、結果、結晶性が低下したものと考えられる。一方、800 °C より高温でグラフェン成長を実施すると、欠陥由来の D バンドピークは減少し、900 °C で消滅する。結晶成長の観点から成長温度は、1000 °C が最適であると結論づけられる。

また、グラファイト構造に由来する 1580 cm^{-1} の G バンド (Graphite band) ピークと、2700 cm^{-1} の 2D バンド (D バンドの倍音) ピークの強度の比がグラフェンの層数に関連していることが知られている[4]。この関係を基に評価を行うと、1000 °C で成長したグラフェンは 1 層、900 °C で成長したグラフェンは 2 層、800 °C で合成されたグラフェンは 3 層以上であることが明らかになった。欠陥のないグラフェンは 900 °C 以上で形成でき、2 層程度となることが明らかになった。

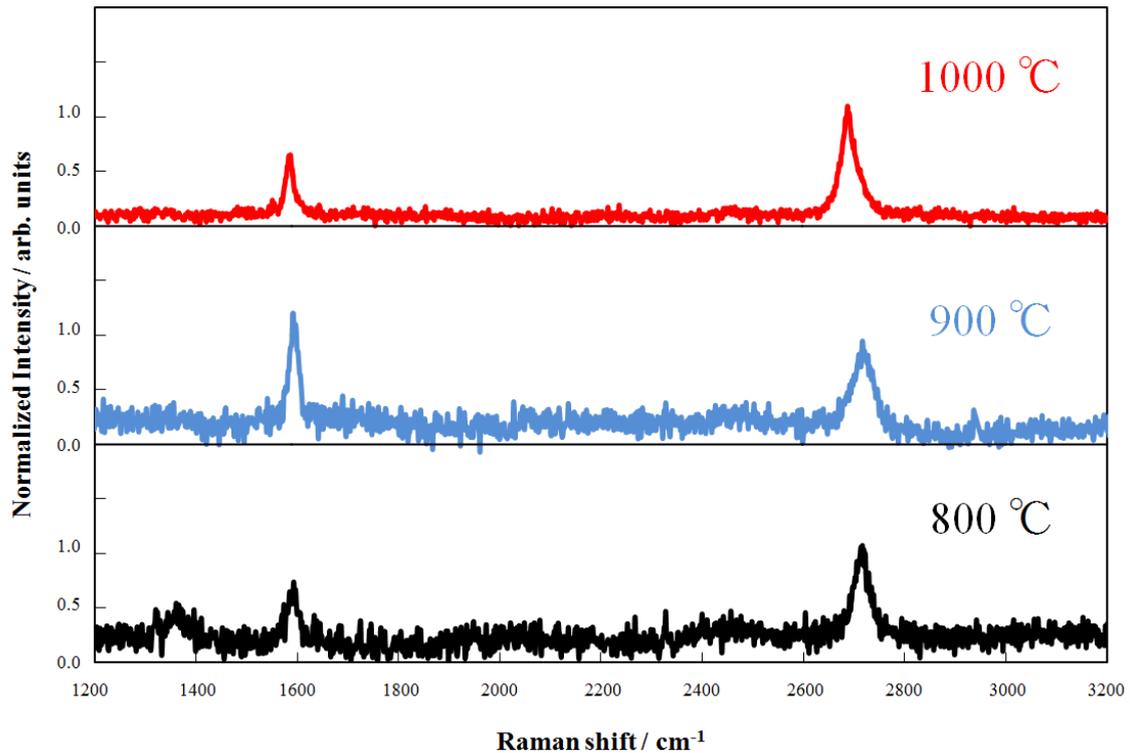


図 2.2 ラマンスペクトルの基板温度依存性

2.3.2 物理特性

1000 °C で成長したグラフェンを PET 基板に転写してシート抵抗は、4 k Ω / \square であった。移動度の合成温度依存性を、図 2.3 に示す。1000 °C では、ラマンスペクトルからグラフェンは 1 層であり、銅箔をエッチングする際にダメージが入る可能性がある。従って、産業上は多層グラフェン（1 層より厚いグラフェン）を形成し、転写することが好ましい。熱 CVD の場合、1 層のグラフェンを高品質に成長できることができるが、多層グラフェンの成長は困難であることが分かった。

グラフェンの高導電性に関しては、1 層（原子 1 層）のグラフェンがバンドギャップを持たず有効質量ゼロの相対論的ディラックフェルミオンとして振る舞うため、移動度が非常に大きくなる。また、光透過性に関しては、1 層あたり 2.3 %の光吸収が起こることが知られている。この吸収はグラフェンが高移動度のため、可視光と相互作用することによって由来する。グラフェンの電子の面密度が 1×10^{12} / cm^2 程度 [5]であり、厚さ 0.34 nm と仮定した金属の自由電子の面密度 2×10^{18} / cm^2 との比較からも分かるように、グラフェンによる光の反射はほぼ発生しない。

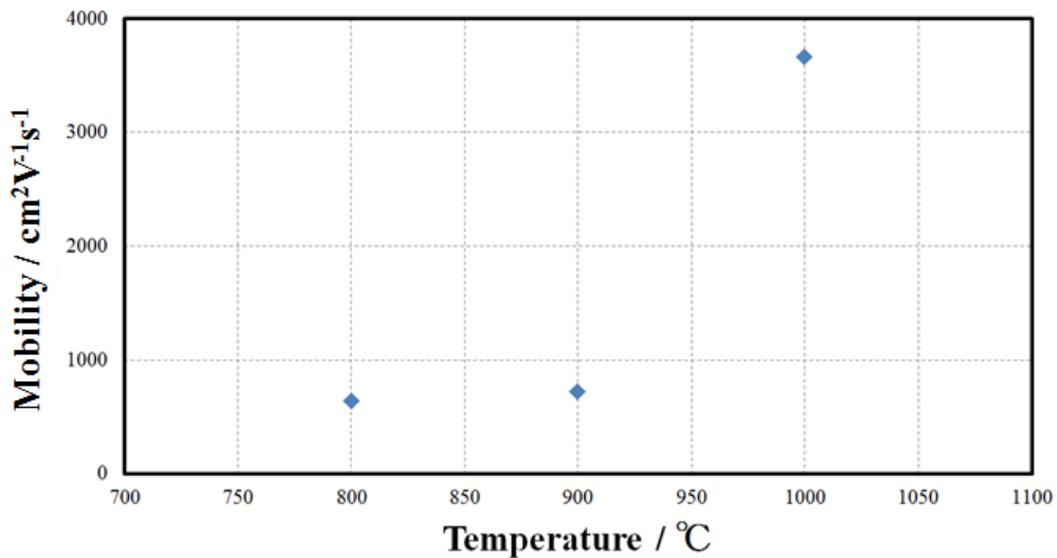


図 2.3 成長温度の違うグラフェンの移動度（ホール測定結果）

一方で、透明導電膜として用いられているスズ添加酸化インジウム（ITO: Indium Tin Oxide）は、ワイドバンドギャップをベースとした材料で、ワイドバンドギャップの特性から紫外光を吸収し、自由電子の密度が $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 程度と一般的な金属 ($5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$) よりも低い為に可視光の透過率が高い特徴がある。自由電子はプラズマ振動と呼ばれる、自由電子の密度の平方根に比例した疎密の変化を伴う振動をしている。プラズマ振動数は次式で表すことができる[6].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (2.1)$$

ここで、 ω_p : プラズマ振動数, n : 密度, e : 電荷, ϵ_0 : 真空の誘電率および m : 質量である。プラズマ振動数より振動数の高い光はプラズマ内を透過し、低い電磁波はプラズマ内を透過できずに、吸収ないし反射される。ITO の場合は近赤外線領域にその閾値が存在する。熱 CVD で成長したグラフェンと ITO の透過率の比較を、図 2.4 に示す。

ITO では、フリーキャリア吸収と呼ばれる光吸収も存在し、ITO の 600 nm~1500 nm の透過率低下 (図 2.4) の原因 と考えている。フリーキャリア吸収は次式で表すことができる [7].

$$\alpha = \frac{\omega_p^2 \tau}{n c \{(\omega \tau)^2 + 1\}} \quad (2.2)$$

ここで、 α ：光吸収係数、 ω_p ：プラズマ振動数、 τ ：電子の散乱寿命、 n ：密度、 c ：光速および ω ：振動数である。図 2.4 から分かるように、グラフェンの場合、600 nm 以上の長波長において、透過率低下が存在しない。このため、ITO におけるフリーキャリア吸収は存在しない。

2.4 まとめ

熱 CVD では、1 層～2 層グラフェンが成長しやすい。産業応用の観点では、多層グラフェンであることが望ましい。本研究から、合成温度 1000 °C において、移動度は $3800 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、透過率 92 % (@550 nm) およびシート抵抗 $4 \text{ k}\Omega/\square$ を得ることができた。ITO と異なり、600 nm 以上の長波長でも透過率が低下しないこと、ITO におけるフリーキャリア吸収が存在しないことを明らかにした。

マイクロ波表面波プラズマ CVD では、多層グラフェンが成長しやすく、熱 CVD では 2 層程度の品質の良いグラフェンが得ることができるが、用途に応じて双方の作製プロセスで作り分ける必要がある。

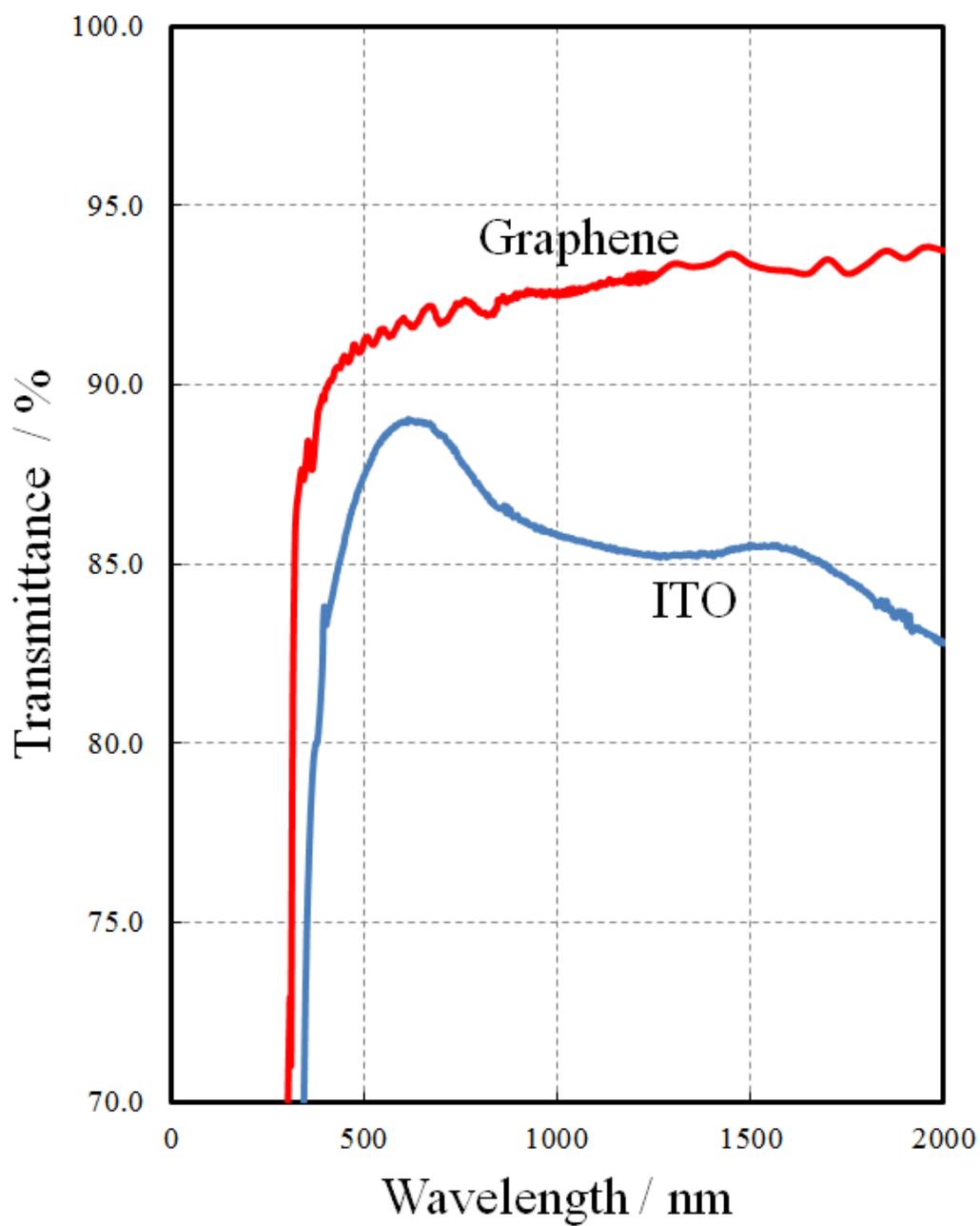


図 2.4 グラフェンと ITO の透過率比較 (UV-Vis 測定結果)

参考文献

- [1] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Nature Nanotechnol*, **5**, 574 (2010).
- [2] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [3] H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, W.-J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3627 (2012).
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [5] H. Masataka, I. Masatou, Y. Takatoshi, O. Yuki, *J. Plasma Fusion Res.*, **90**, 190 (2014).
- [6] D. Pines: *Elementary Excitations in Solids*, Perseus, 56 (1966).
- [7] 山田 興治, 八木 駿郎, 沢木 宣彦, 佐藤 勝昭, 伊藤 彰義: *機能材料のための量子工学*, 講談社, 158 (1995).

第三章

マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェンの成長

3.1 はじめに

3.1.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響

グラフェンの成長方法は幾つか検討されている[1-13]. グラフェンを成長するにあたり, 産業応用を主眼に置きプラズマ CVD に注目した. また, プラズマ CVD では比較的低温でもグラフェンの成長ができ生産性やエネルギー効率がよい. 本研究では, マイクロ波表面波プラズマ CVD を用いるが, 他のプラズマ CVD に比べると電子温度が低い特徴がある. この特長から, 金属汚染やプラズマダメージに敏感な電子デバイス作製に適応されてきた. 大面積グラフェン成長ができ, ロール・ツー・ロール方式に展開が可能で, 産業応用の観点からマイクロ波表面波プラズマ CVD を用い, 多層グラフェンを成長することを目的とし研究した. マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成長の報告事例があるが, 欠陥が熱 CVD に比べると増大することが知られており[14]成長方法の改善が望まれた.

この課題を解決するため, グリッドを 2 枚用い, 紫外光を遮断して炭素ラジカルのみを通過させる成長法を考案した. プラズマ CVD ではしばしば, イオンの影響について議論があるため, イオン衝突についても研究を行った. 本章ではグリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響について報告する.

3.1.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料

ナノカーボンの一部を金属に置換することにより, 酸素還元触媒材料を創製する研究が報告されている [15-17]. これらの触媒材料成長において, 金属ナノ材料を化学反応で成長したものをナノカーボンに担持する方法が一般的に用いられる. 一方で我々は, マイクロ波表面波プラズマ CVD によるアモルファスカーボン成長と金属薄膜蒸着により酸素還元触媒材料を作製することに成功した. 本章ではグラフェン-Au による酸化還元

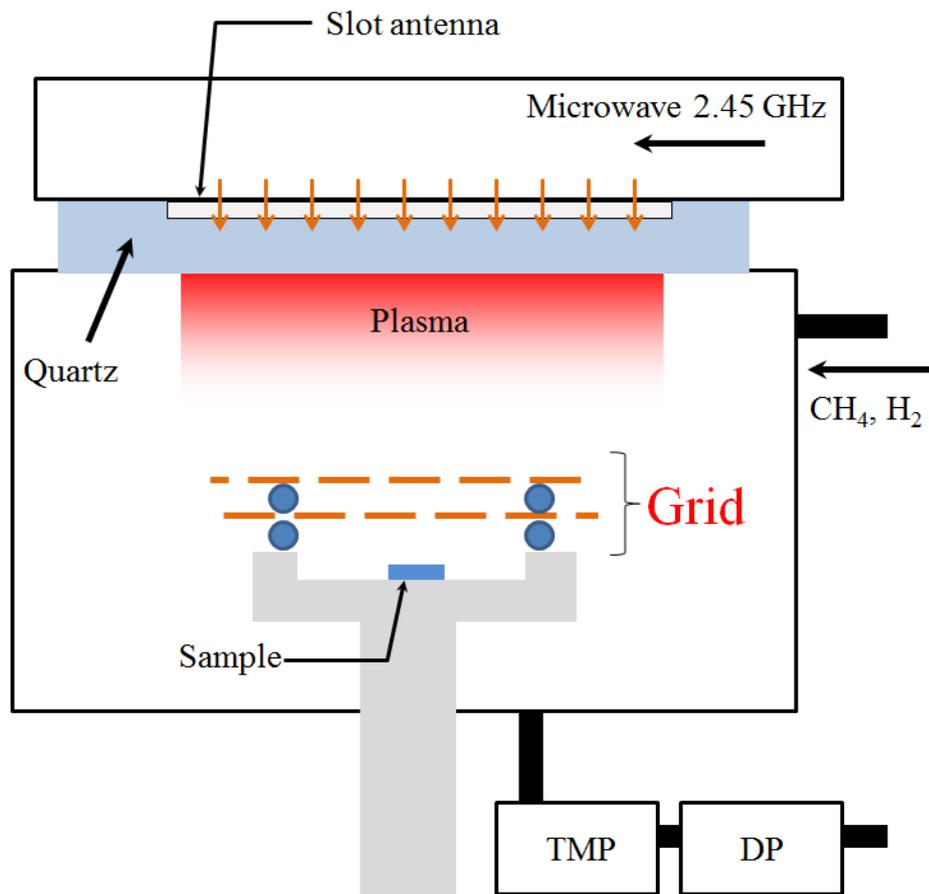


図 3.1 マイクロ波表面波プラズマ CVD の模式図

触媒材料についても報告する。

3.2 実験方法

3.2.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響の成長条件

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD の模式図を、図 3.1 に示す。また、紫外光遮断用のグリッドの写真及び配置関係の模式図を、図 3.2 示す。グリッドは 100×100 mm の銅板（厚み 1 mm）を用い、グリッドの穴はφ5 mm、穴ピッチ 10 mm、上下のグリッドで穴同士が 10 mm オフセットするように配置した。グリッド間の距離は 6 mm、下のグリッドと試料の距離は 6 mm とした。

成長基板は銅箔（厚み 35 μm）20×20 mm を用い、表面性を確保するため、あらかじめ、1000 °C、2 h および Ar+H₂ (3 %) 雰囲気にてアニールした。原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) AFM により、アニール処理の影響を評価したところ、アニール処理により

(a)

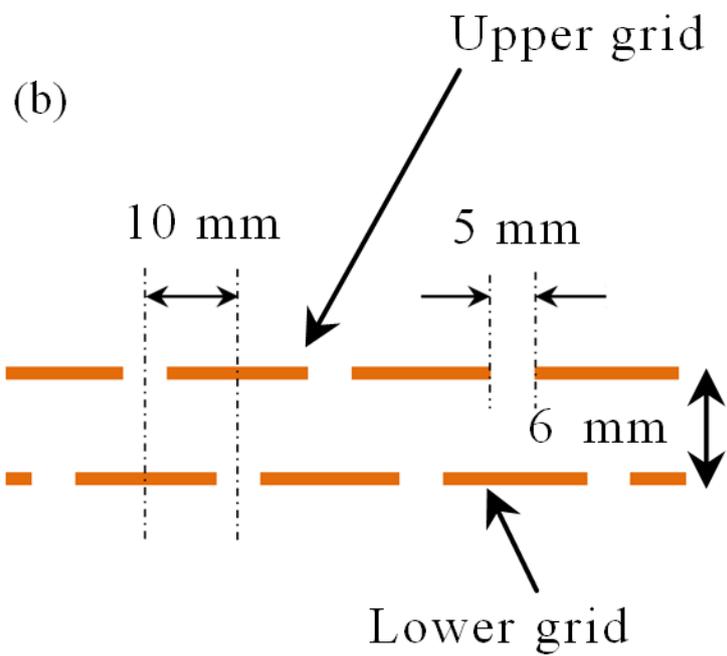
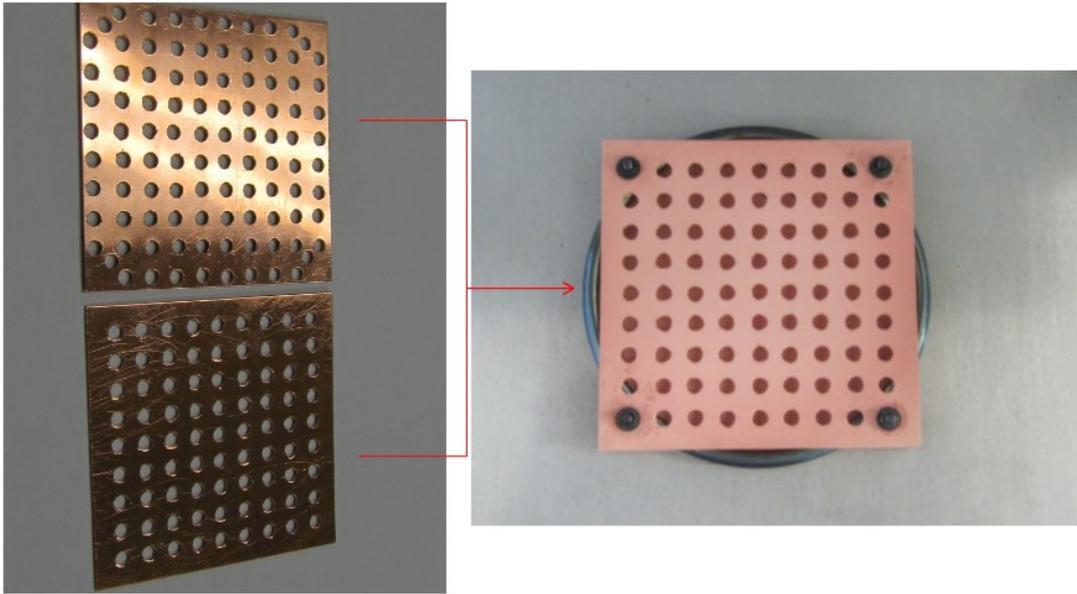


図 3.2 グリッドの様子 : (a)Grid 写真(Top view)および(b)上下 Grid の位置関係の模式図 (Cross-section view)

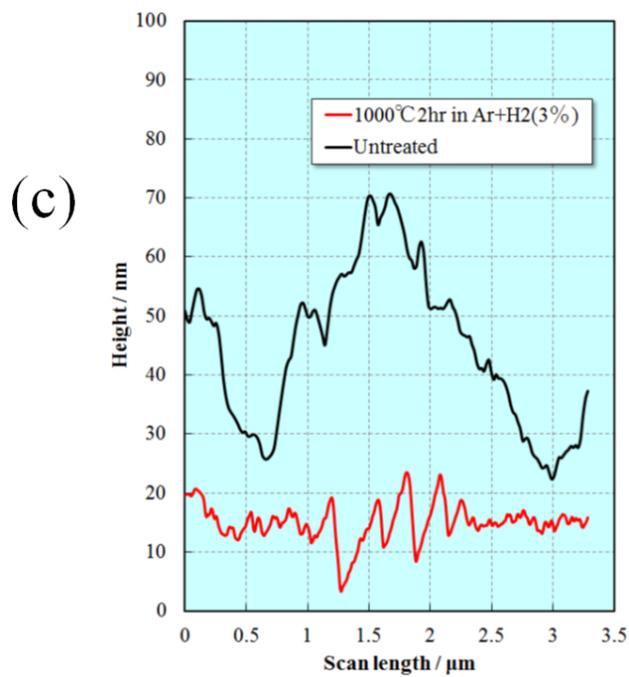
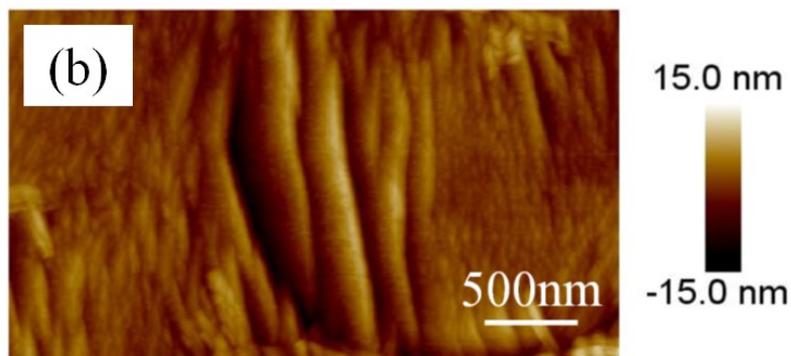
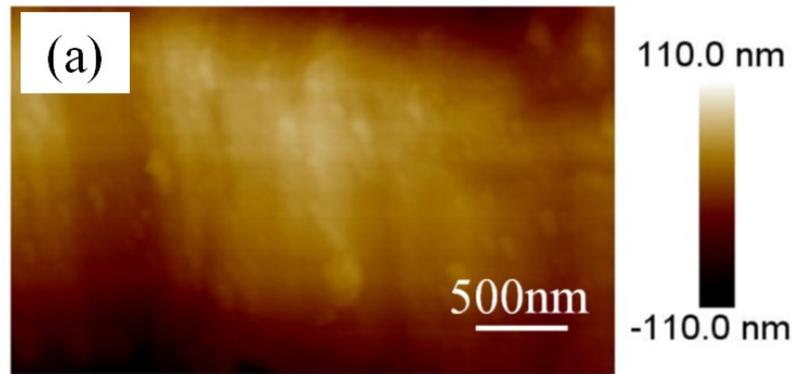


図 3.3 銅箔表面の評価：(a)未処理銅箔表面 AFM 像，(b) 1000 °C 2h in Ar+H2 (3%)でアニール処理後の表面 AFM 像および(c)段差計で測定した表面荒さ

表 3.1 試料作製条件

Sample no.	Grids	Substrate temperature (°C)	Deposition time (min)	DC bias (V)
1	Not installed	800	1	0
2	Installed	800	10	0
3	Installed	700	10	0
4	Installed	600	10	0
5	Installed	800	10	-70~70

平坦性が向上していることを、図 3.3 に示す。

CVD 装置をドライポンプおよびターボ分子ポンプで約 5×10^{-5} Pa に真空引きした後に、基板温度 600 °C~800 °C に保ち、CH₄ および H₂ の流量をそれぞれ 6 sccm と 100 sccm にし、チャンバー内圧力を 15 Pa に設定し、マイクロ波プラズマ（マイクロ波 2.45 GHz、パワー 1000 W）によりグラフェン成長した。石英板と基板ステージ間距離は 60 mm である。グリッド挿入の有無で成長レートが異なるため、グリッドを挿入しない場合は成長時間を 1 min、グリッドを挿入する場合は 10 min とした。本研究の実験条件を、表 3.1 に示す。また、イオン衝突の影響を評価するため、グリッドと基板ステージを絶縁し、グリッド側に装置外部から -70 V~70 V の DC バイアスを印加して実験を行った。

3.2.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料の成長条件

マイクロ波表面波プラズマ CVD にて室温で Ni-Cu 薄膜（厚み 50 nm）が蒸着された銅箔上（厚み 30 μm）にアモルファスカーボンを 50 nm 成長させ、Au を真空蒸着で 2 nm 積層した。アモルファスカーボンと Au が積層された銅箔を、基板温度 800 °C に保ち、H₂ の流量を 100 sccm にし、チャンバー内圧力を 15 Pa に設定し、マイクロ波プラズマ（マイクロ波 2.45 GHz、パワー 1000 W）によりプラズマを生成し、表面処理を行った。その後、酸素還元触媒材料の銅箔をウェットエッチングで溶解し、酸素還元触媒材料を TEM グリッド上に転写した。試料作製方法を、図 3.4 に示す。TEM グリッドの写真を、図 3.5 に示す。

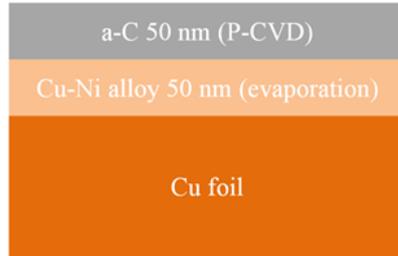
3.2.3 転写

本研究で用いたグラフェンの転写方法の流れを、図 3.6 に示す。転写方法は、2.2.2 章と同じ方法で行った。

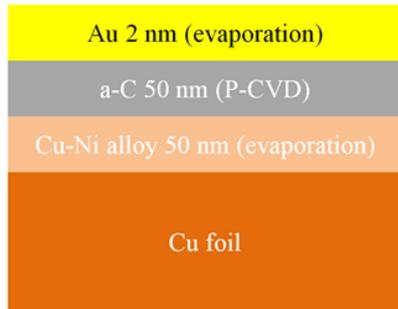
3.2.4 物性評価

ラマン散乱分光法、移動度、シート抵抗および透過率は、2.2.3 章と同じ方法で行った。ホール測定に用いた試料の外観および固定状態を、図 3.7 に示す。BRUKER 社製 Innova 原子間力顕微鏡（AFM: Atomic Force Microscope）AFM により、平坦性を評価した。JEOL 社製 JEM-2100F 透過型電子顕微鏡（TEM: Transmission Electron Microscope）により、

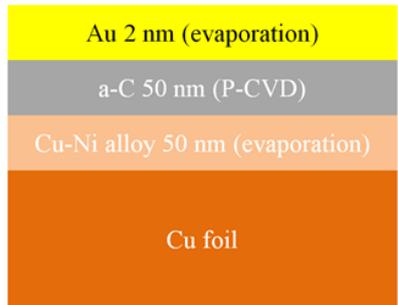
①a-C形成



②Au蒸着



③水素プラズマ処理



④触媒金属除去

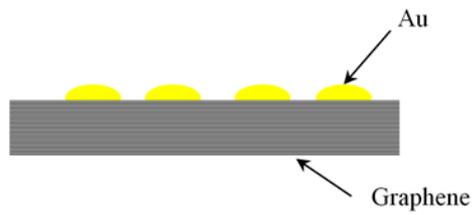


図 3.4 作製方法

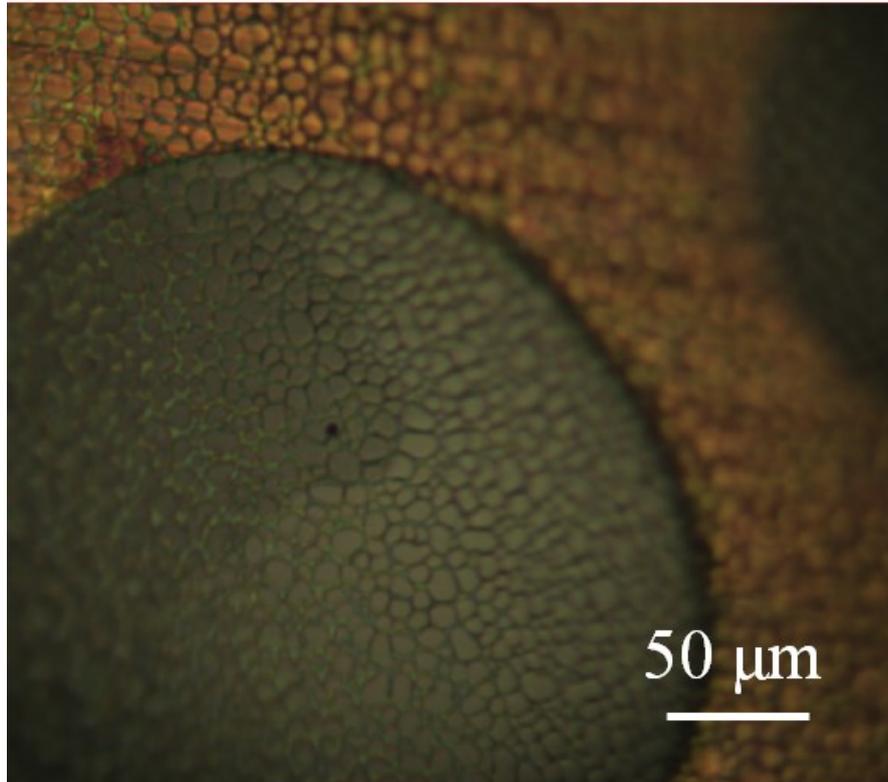


図 3.5 TEM グリッド上に転写されたグラフェンの様子

平面 TEM での結晶性評価を行った。JEOL 社製 JIB-4500 収束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) により薄片化を行い、TEM 観察にて層数確認を行った。オプトシリウス社製 Ocean Optics 分光器により、チャンバー内のプラズマ発光評価を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響の実験結果

3.3.1.1 プラズマ発光

本実験でのプラズマ発光状態を、図 3.8 に示す。H_α, H_β, H_γ, CH および C₂ はそれぞれ 656 nm, 486 nm, 434 nm, 431 nm および 516 nm にピークを持つ。炭化水素の CH₄ が分解し、CH* および C₂* などの分解物および炭素ラジカルを生成していることが分かる。一方で、400 nm 以下の紫外光も発生していることが分かる。有機物の主骨格の C-C 結合の結合エネルギーは 3.82 eV である。

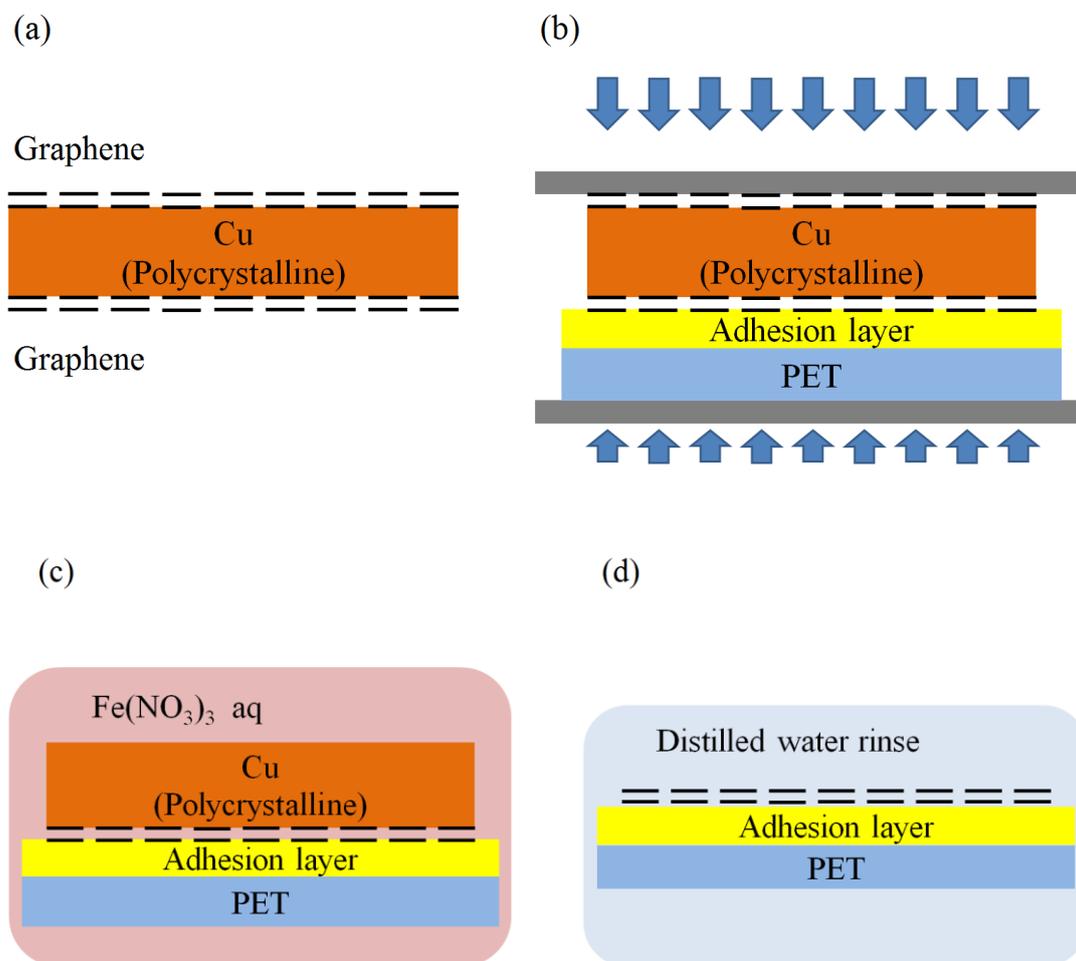


図 3.6 グラフェン転写方法 : (a) グラフェン成長後の銅箔, (b) ラミネータで PET フィルム溶着, (c) 銅ウエットエッチングおよび (d) DIW によるリンス

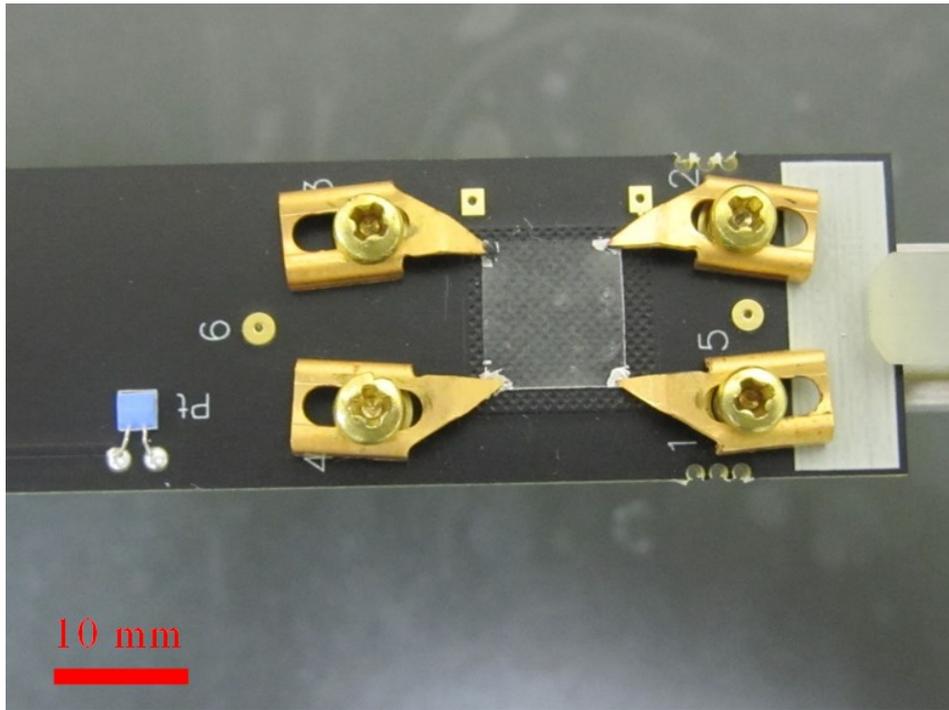


図 3.7 ホール測定試料固定状態

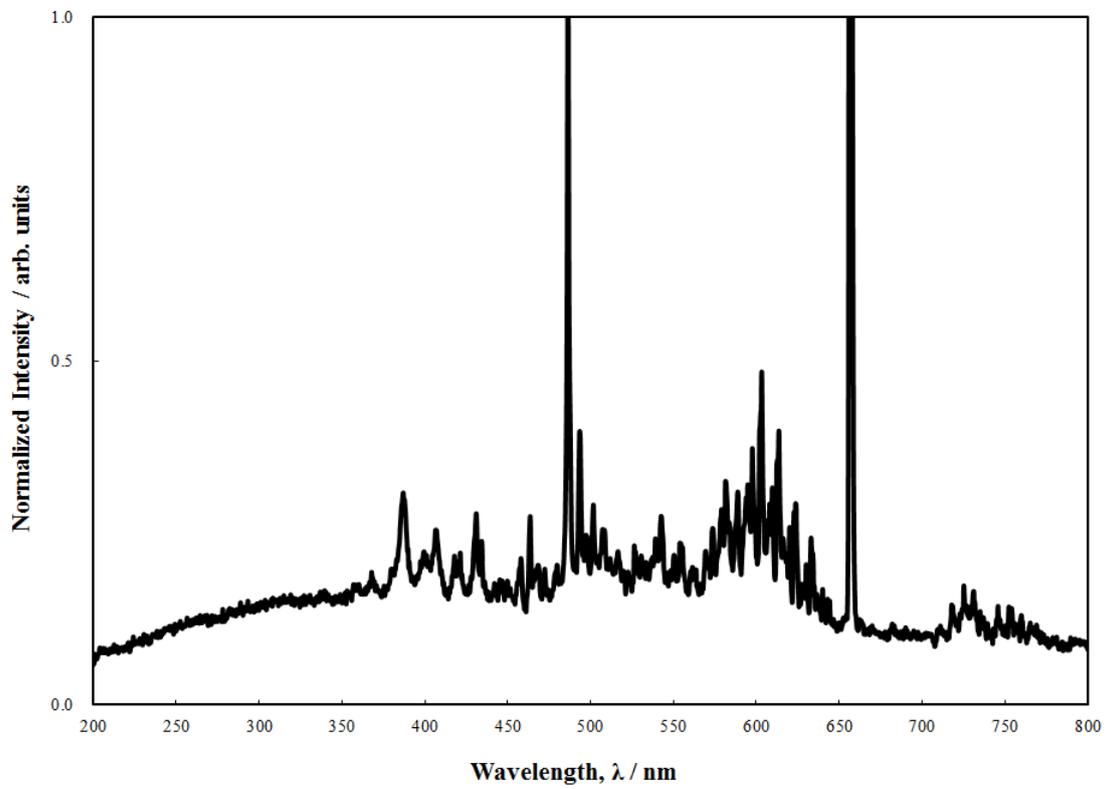


図 3.8 プラズマ発光スペクトル

ことが知られている。光のエネルギーは次の式で表すことができる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は光の振動数、 c は光速および λ は光の波長である。式(3.1)より、有機物の主骨格の C-C 結合を切る光のエネルギーは 325 nm 以下のエネルギーが必要である。図 3.8 の発光スペクトルにて 325 nm 以下になだらかなスペクトルが広域に発生していることが分かる。後述するラマンスペクトルでは、直接紫外光が照射する状態では、強い D バンドピークが観測された。

3.3.1.2 ラマンスペクトル

3.3.1.2.1 紫外光の影響

プラズマ CVD では、プラズマによる紫外光とプラズマ由来のイオン損傷が問題となるが、これらの影響を別々に評価することは困難である。この章では主に、紫外光の影響をグリッド挿入の有無により評価し、3.3.1.2.2 章でイオン損傷の影響に関して考察する。

3.3.1.2.2 章で、イオン損傷の影響を考慮しないでよいことを示す。

グリッドを挿入しない場合でグラフェン成長を実施した銅箔の表面 (plasma side) と裏面 (substrate stage side) のラマン散乱の比較を、図 3.9 に示す。本実験では、裏面にアモルファスカーボンが成長することが分かる。多層グラフェンを得ることが本研究の目的であるため、以後は銅箔の表面 (plasma side) に関して評価・検討を行う。

グリッドを挿入しない場合と装着した状態でのラマン散乱の比較を、図 3.10 に示す。グリッドを挿入しない場合、D バンドピークが増大しており、プラズマの紫外光が直接照射された影響であると考えられる。また、 2700cm^{-1} 付近の 2D バンドピークがグリッド挿入の有無にかかわらず観測されており、グラフェンが成長していることが分かる。グリッド挿入の有無により、D バンドピークの挙動が変化したことから紫外光がグラフェン成長時に影響を与えていることが明らかになった。

グリッドを挿入した場合で、基板温度を 600 °C、700 °C および 800 °C としてグラフェン成長させた時のラマン散乱の結果を、図 3.11 に示す。600 °C のスペクトルを見て分かるように、この温度では 2D バンドピークが観測されず (すなわち、アモルファスカーボンが成長している)、700 °C 以上でグラフェンが成長できることを示している。700 °C と 800 °C のスペクトル比較から、800 °C 成長では D バンドピークが減少していることが分かる。基板温度を上げることで、炭素ラジカルのマイグレーション能力が向上し、適切なサイトへ再結合することにより、グラフェンの結晶性が向上したと考える。

グラフェンの結晶性評価としてラマン散乱の I_D/I_G から、式 3.2 を用いて結晶粒の大きさを見積もる事ができる[18].

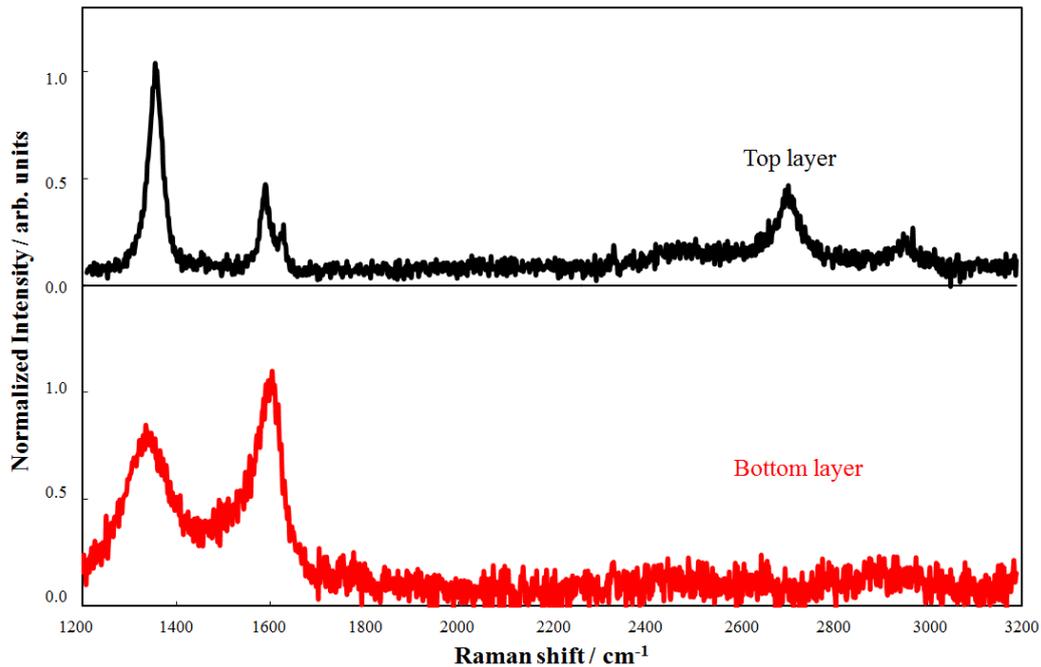


図 3.9 グリッドを挿入しない場合の銅箔の表面と裏面のラマンスペクトル

$$L_a(\text{nm}) = 2.4 \times 10^{-10} \lambda^4 \frac{I_D}{I_G} \quad (3.2)$$

ここで、 L_a はグラフェンの結晶サイズ、 λ は励起レーザーの波長、 I_D は D バンドピークの高さおよび I_G は G バンドピークの高さである。

I_D/I_G の比と結晶サイズを、表 3.2 に示す。成長温度とグリッド挿入の有無により、結晶性が変化することが分かる。本研究では、グリッドを挿入した状態で、基板温度 800 °C とした試料が I_D/I_G の比が最も小さいことから結晶性が良いことが分かった。

また、試料 1 と試料 2 の比較から、紫外光を遮断した状態では、結晶サイズが約 3 倍変化しており、紫外光が結晶成長を阻害していることが分かる。従って、グリッド挿入により、紫外光を遮断することで、グラフェンの D バンドピークの強度が小さくなり、グラフェンの品質が向上した。

3.3.1.2.2 イオン損傷の影響

3.3.1.2.1 章では、グリッドの挿入により、グラフェンの結晶性が向上することを明らかにした。3.3.1.2.1 章での実験では、紫外光の影響とイオン衝突の影響を切り

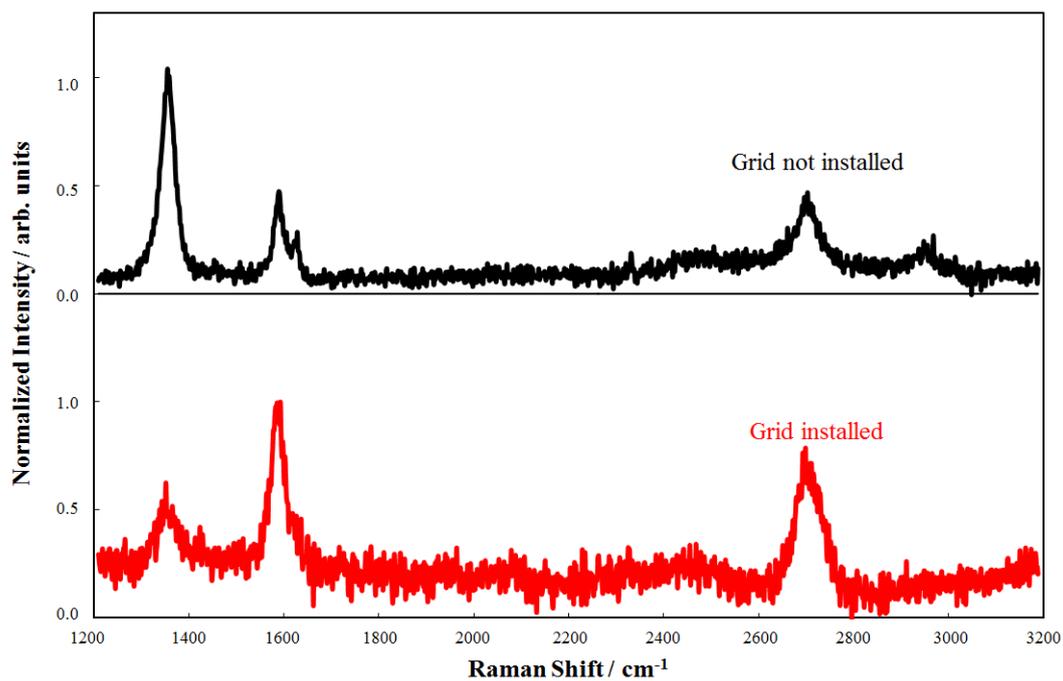


図 3.10 グリッド挿入の有無によるラマンスペクトルの変化

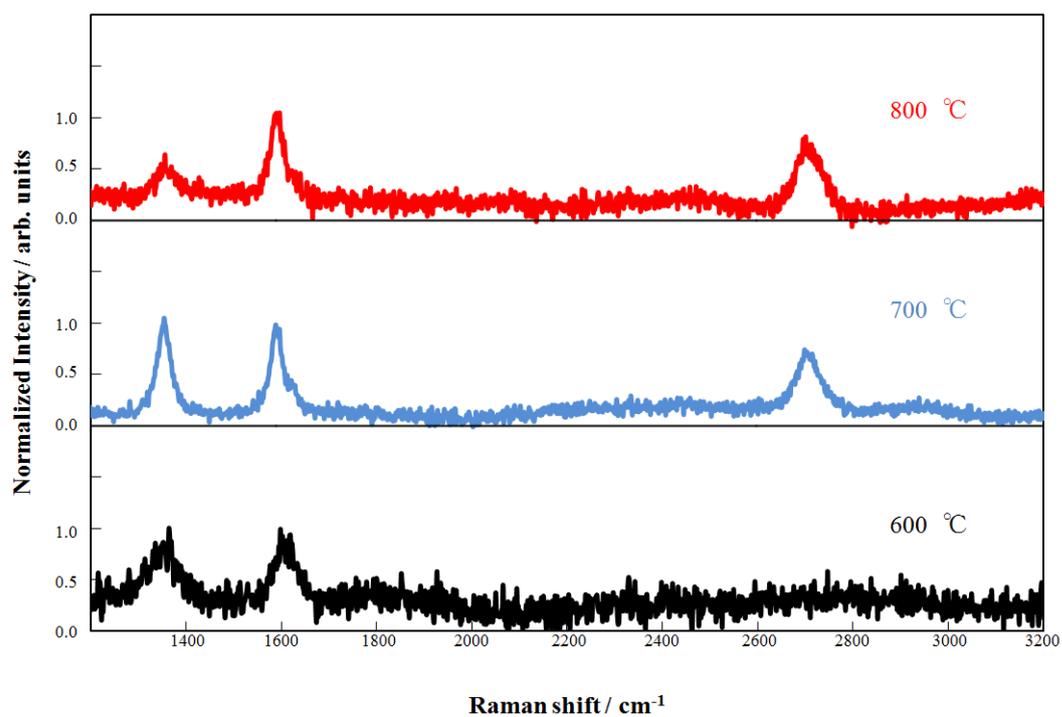


図 3.11 ラマンスペクトルの基板温度依存性

表 3.2 各試料の I_D/I_G と結晶サイズ

Sample no.	Grids	Substrate temperature (°C)	I_D/I_G	Crystal size (nm)
1	Not installed	800	2.29	8.4
2	Installed	800	0.67	28.8
3	Installed	700	1.05	18.4
4	Installed	600	No graphene	

分けることが実質的にできていなかった。本章では、基板ステージから絶縁されたグリッドに DC バイアスを印加し、プラズマによるイオンの影響に関して評価を行う。

基板ステージから絶縁されたグリッドに DC バイアスを印加しグラフェンを成長させた。 I_D/I_G 比を、図 3.12 に示す。 DC バイアスを ± 70 V で変化させているが、 I_D/I_G 比に顕著な違いは観測されなかったことから、グラフェンの結晶性に影響しない。成長基板周辺にプラズマによるイオンが存在する場合、 H^+ イオンが加速され基板に到達し、結果、 sp^2 カーボンの成長を阻害する。グリッドにより、紫外光を遮光した状態で、DC バイアス印加により、イオンを加速もしくは反発することを阻止したが、 I_D/I_G 比に顕著な変化が観測されず、イオンの影響が少ないことが明らかになった。

また、荷電粒子を加速させるシースのポテンシャルについて評価を行う。シースとは、基板ステージとプラズマの間にある中間層であり、プラズマに対して電位勾配を持つ。シースのポテンシャルは(3.3)式で表すことができる[19]。

$$\phi = -\frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{M_i}}{2\pi M_e}\right) \quad (3.3)$$

ここで、 ϕ : シースポテンシャル、 e : 電荷、 k : ボルツマン定数、 T_e : 電子温度、 M_i : イオンの質量および M_e : 電子の質量である。

本実験と同様な条件で、マイクロ波表面波プラズマ CVD での電子温度は 3 eV である[20, 21]。一方、通常プラズマ CVD では、10 eV 程度と報告がなされている[21]。電子温度以外のパラメータが同じと仮定すると、シースポテンシャルは電子温度に比例する。マイクロ波表面波プラズマ CVD とそれ以外の CVD では、およそ 3 倍のシースポテンシャルの差が生じることになる。シースのポテンシャル計算からも、イオンによる影響が他の CVD に比べると少ないことが示唆される。従って、3.3.1.2.1 章での実験はイオンの影響を考慮することなくして、紫外光の影響を検討

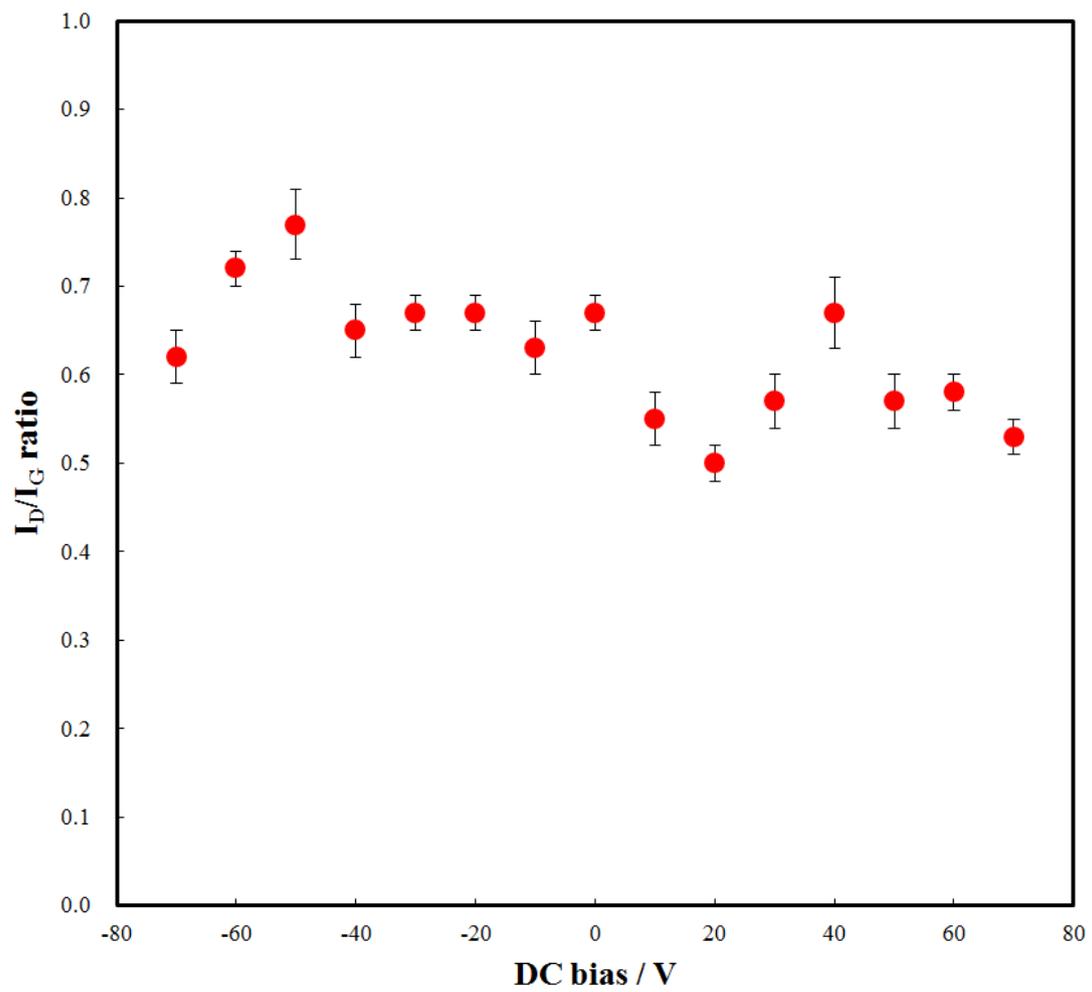


図 3.12 ラマンスペクトル I_D/I_G 比の DC バイアス依存性

表 3.3 各試料のホール移動度と透過率

Sample no.	Grids	Substrate temperature (°C)	Hall mobility (cm ² /V s)	Transmittance at 550 nm (%)	Sheet resistance (Ω/□)
1	Not installed	800	54	89	4250
2	Installed	800	625	89	265
3	Installed	700	325	88	565
4	Installed	600		No graphene	

することになる。

3.3.1.3 物理特性

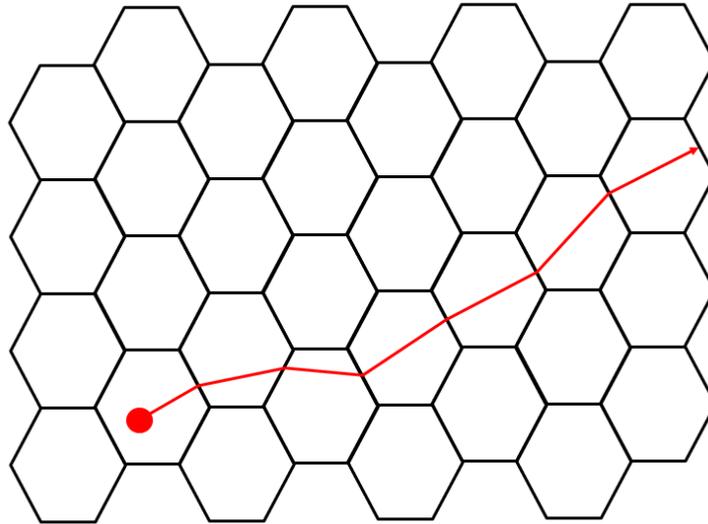
各試料の透過率、シート抵抗およびホール測定結果を、表 3.3 にまとめる。基板温度が上昇するとともに、シート抵抗の値が減少し移動度は大きくなる。また、グリッドを挿入しない場合では著しく移動度が低下し、シート抵抗もグリッドを挿入した場合と比較すると大きくなるのが分かる。これは、結晶サイズが 3 倍異なることから、グリッドを挿入しない場合では結晶粒界が増大しキャリアの散乱が多くなることに起因していると考えられる。本概念を、図 3.13 に示す。図 3.13(a)では比較的結晶サイズが大きく結晶粒界での散乱回数が減少する。一方で、図 3.13(b)の場合は、図 3.13(a)に対して結晶サイズが 1/3 と考えた時のイメージ図で、散乱回数が増えることで移動度が低下すると考えられる。

3.3.1.4 TEM 観察

試料 2 の平面 TEM 像と電子線回折図形を、図 3.14 に示す。図 3.14(a)より、観測エリアにおいて粒界は認められず良好な結晶状態である。また、図 3.14(b)より、回折スポットが完全な 6 角形を示しており、グラフェンの複数層が規則正しく堆積していることを示している。また、アモルファス由来のぼんやりとした同心円状のハローパターンが観測されないことから、結晶性はよいと言える。

試料 2 の断面 TEM 像を、図 3.15 に示す。多層グラフェンが堆積している様子が観測された。多層グラフェンの厚みは約 1.8 nm であり、グラフェン一層の厚み 0.34 nm から見積もると 5 層程度であることが分かった。透過率測定から、89 % (@550 nm) であり、1 層吸収の 2.3 % であることからグラフェンの層数は 4.7 層程度である。透過率測定は、φ 10 mm の透過光の平均値で表されるので、若干の誤差が生じたと考えられる。

(a)



(b)

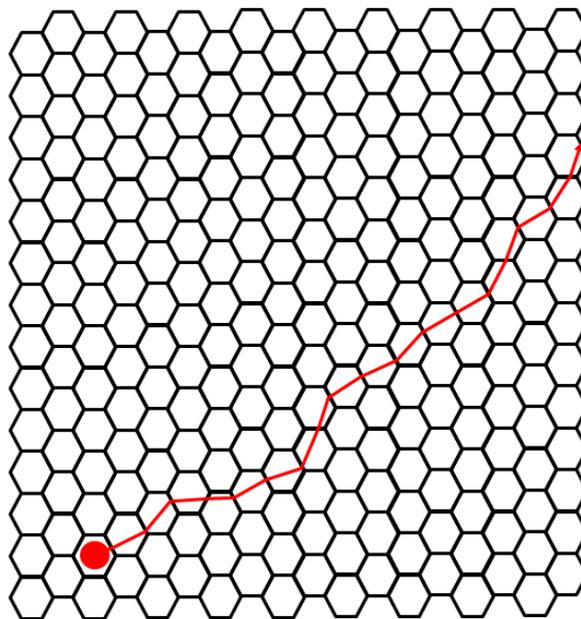


図 3.13 グラフェン中のキャリア移動のイメージ: (a)グラフェンの粒径が大きい場合および(b)グラフェンの粒径が小さい場合

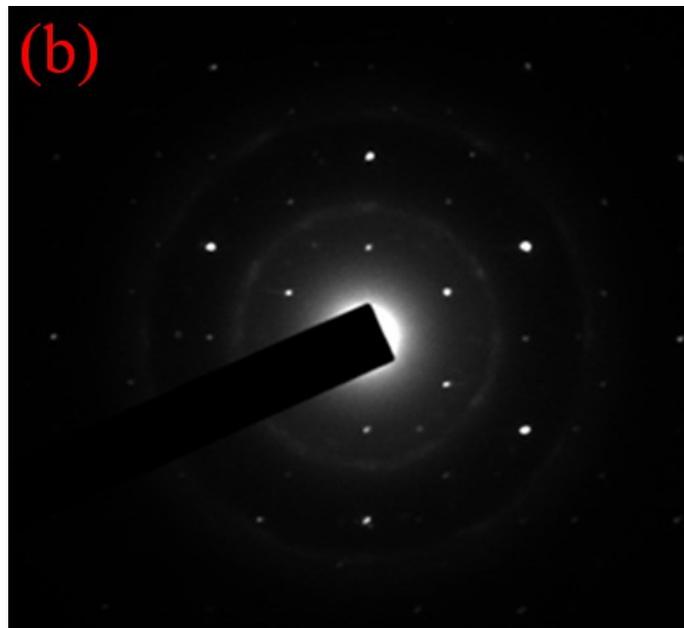
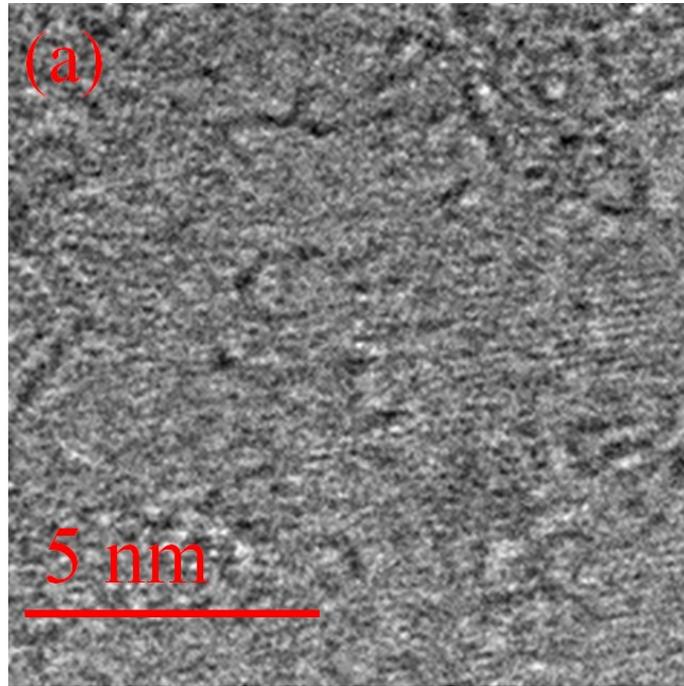
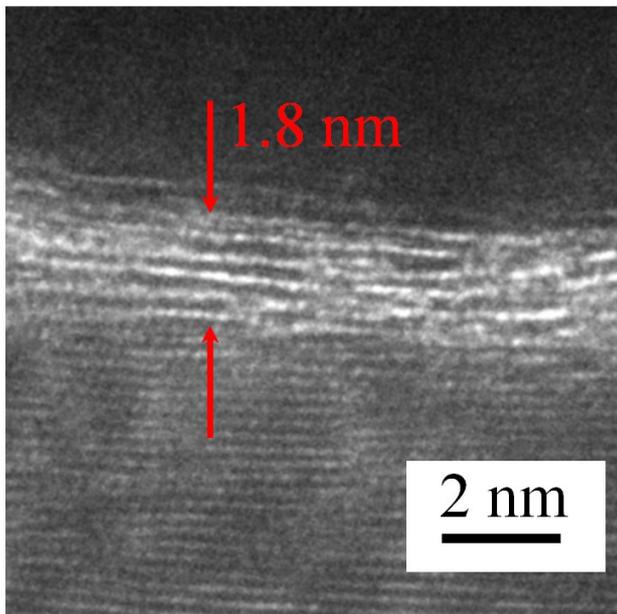


図 3.14 (a)TEM 像および(b)電子線回折パターン



Au (Evaporation)

Graphene

Cu substrate

図 3.15 試料 2 の断面 TEM 像

3.3.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料の実験結果

アモルファスカーボン成長直後のラマン散乱の結果を、図 3.16(a)に示す。D バンドピークと G バンドピークが観測され、アモルファスカーボンが成長していることが分かる。この段階では、2D ピークは観測されない。アモルファスカーボンを水素プラズマ処理したラマン散乱の結果を、図 3.16(b)に示す。D バンドピーク、G バンドピークおよび 2D バンドピークが観測された。2D バンドピークが確認されたことから、グラフェンが成長していることが分かる。

成長したグラフェンの TEM 像を、図 3.17 に示す。Au グラフェン上に分散している様子を、図 3.17(a)に示す。図 3.17(b)より、グラフェンは 7 層程度である。Au の粒径が 5 nm 程度で有ることが分かった。グラフェン上に粒径 5 nm 程度の Au 微粒子を得た。

3.4 まとめ

3.4.1 グリッドによる紫外光遮断とイオン衝突がグラフェンに与える影響のまとめ

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD のプラズマ光には、325 nm 以下の紫外光が含まれていることを明らかにした。プラズマ由来の紫外光を遮断することにより、グラフェンに入る欠陥を低減でき、また、結晶サイズを 3 倍に改善できることを明らかにした。その結果、キャリア移動度が $625 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と大幅に改善しシート抵抗 $265 \text{ }\Omega/\square$ 、透過率 89 % (@550 nm) を得た。紫外光の影響に対して、イオンによる影響はほぼ無視できる程小さいことを示した。また、成長したグラフェンは約 5 層の多層グラフェンで、熱 CVD と比べると多層化できることを明らかにした。

本研究の新規性は、グリッド挿入によるグラフェンの品質改善である。

3.4.2 グラフェン-Au による酸化還元触媒材料のまとめ

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD を用い、アモルファスカーボンおよび Au 薄膜を、水素プラズマ処理することでグラフェン-Au 材料が得られることを明らかにした。Au 微粒子の粒径は大よそ 5 nm であることを明らかにした。成長したグラフェンの層数が 7 層であることを明らかにした。

本研究の新規性は、アモルファスカーボンからグラフェン成長できることを明らかにしたことである。

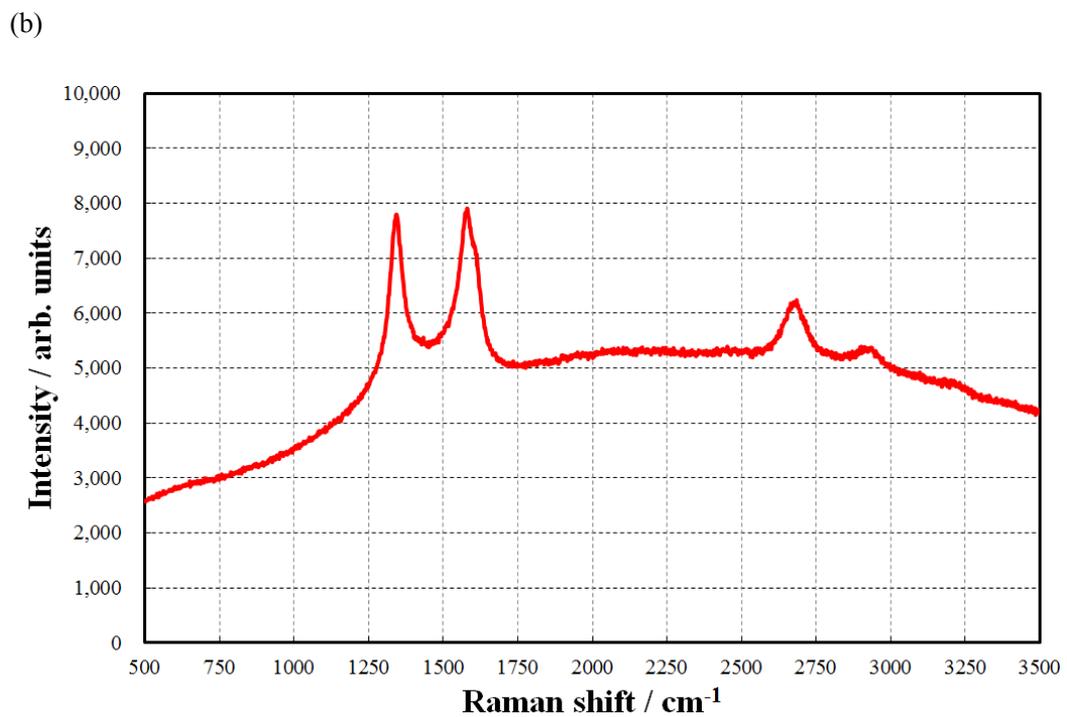
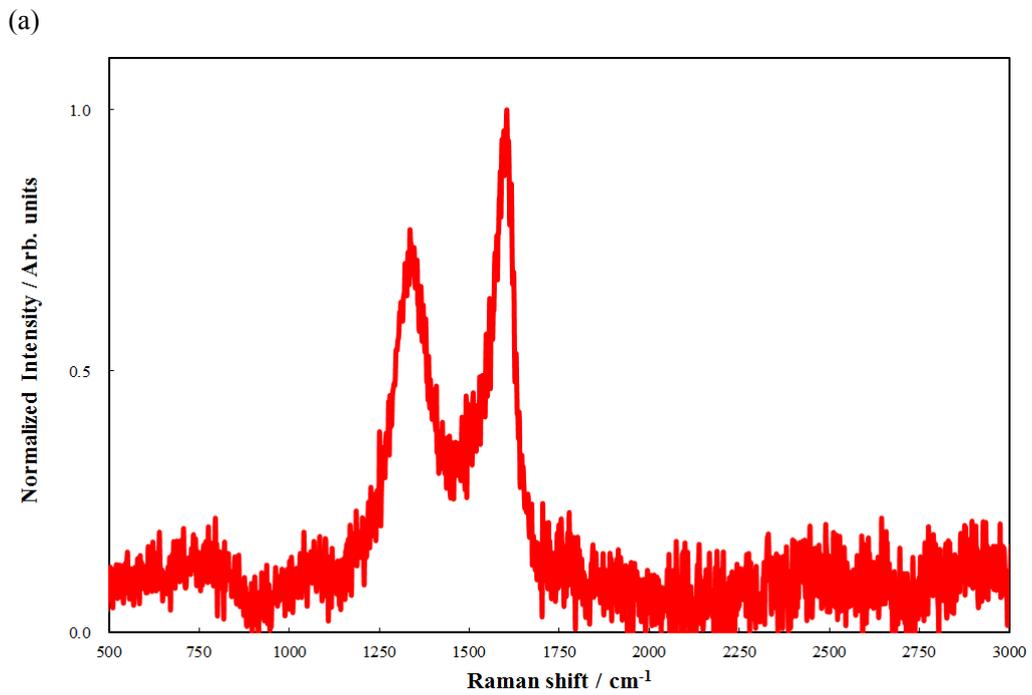


図 3.16 (a)アモルファスカーボン成長直後のラマン散乱のラマンスペクトルおよび
(b)水素プラズマ処理したラマンスペクトル

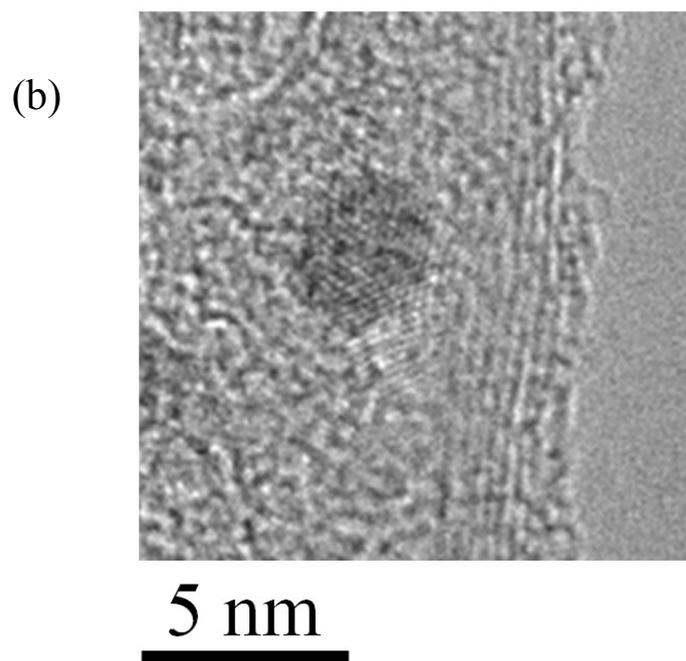
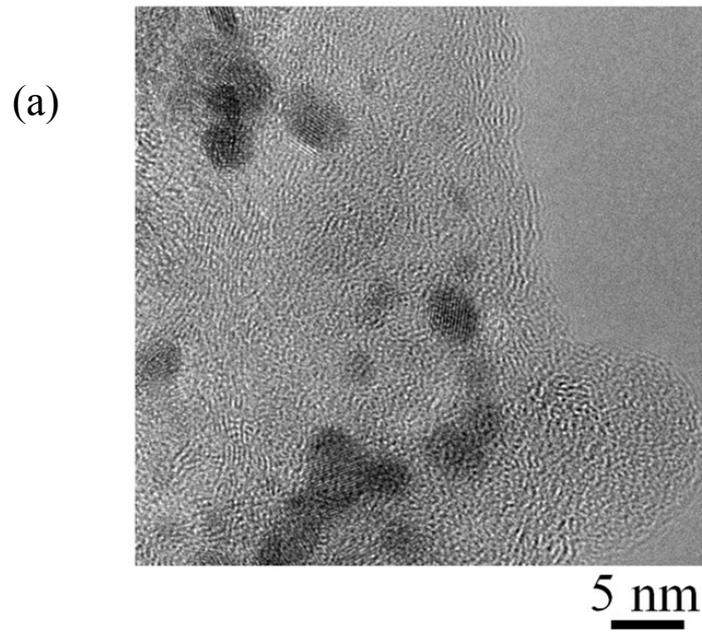


図 3.17 (a)成長したグラフェン上に Au を分散した複合素材の平面 TEM 像および(b)グラフェンの断面 TEM 像

参考文献

- [1] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
- [2] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 2008;: 463-70.
- [3] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
- [4] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [5] M. Sato, M. Takahashi, H. Nakano, T. Muro, Y. Takakuwa, S. Sato, M. Nihei, N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 04CB07 (2013).
- [6] M. T. Ong, E. J. Reed, *ACS NANO*, **6**, 1387 (2012).
- [7] F. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin, P. H. Avouris, *Nano Lett.*, **10**, 715 (2010).
- [8] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature Mater.*, **6**, 652 (2007).
- [9] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [11] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008).
- [12] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surface Science*, **48**, 463 (1975).
- [13] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- [14] Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara, M. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 153106 (2013).
- [15] H. Yin, H. Tang, D. Wang, Y. Gao, Z. Tang, *ACS Nano*, **6**, 8288 (2012).
- [16] J. Li, J. Yang, Z. Yang, Y. Li, S. Yu, Q. Xu, X. Hu, *Anal. Methods*, **4**, 1725 (2012).
- [17] J. Li, C. Liu, Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 8426 (2012).
- [18] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163106 (2006).
- [19] G. D. Hobbs, J. A. Wesson, *Plasma Physics*, **9**, 85 (1967).
- [20] Y. Yoshida, H. Ogura, *Vacuum*, **59**, 459 (2000).
- [21] H. Sugai, I. Ghanashev, K. Mizuno, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3523 (2000).

第四章

マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボンナノウォールの成長と透明導電膜への応用

4.1 はじめに

カーボンナノウォールは、高い比表面積[1-3]や電界放出性能に優れている[4]などの特徴から、2次電池の電極材[5, 6]や燃料電池の触媒担体[7, 8], 電界電子放出源[9, 10]やガス貯蔵材[11, 12], ガスセンサ[13]など様々な分野でその応用・実用化が期待されている。

マイクロ波表面波プラズマ CVD でグラフェンを成長する過程で、特定の条件下でカーボンナノウォールを合成できることを見出した。また、Si 基板上に垂直に成長したカーボンナノウォールを剥離しエタノールなどの溶媒に分散させることも可能であり、酸化グラフェンの代替材料としての可能性も検討した。酸化グラフェンは酸化しているため、導電性材料として用いる場合は還元処理が必要であり、危険性の高いヒドラジンなどを必要とする。本研究では、還元処理なしで導電性材料を得ることを目的とした。

成長基板に印加した DC 印加バイアス量に応じて I_D/I_G 比が変化した。それはカーボンナノウォールの成長長さを反映していることが他のグループから報告されている。DC 印加バイアス量が増大するとともに、 I_D/I_G 比は低下する傾向にあった。つまり、 I_D/I_G 比の低下はカーボンナノウォールの長さの増大と置き換えることができる。超音波処理にてエタノール中へ分散したカーボンナノウォールはラマン散乱の 2D ピークが存在することから、黒鉛化していることが分かった。Si 基板上に約 10 nm のグラフェン層を初期に基板と平行に成長し、カーボンナノウォールはその上に形成された。カーボンナノウォールをスピコーティングにて PET 上に分散した場合、透過率 81 % (@550 nm) かつ還元処理なしでシート抵抗 52 k Ω / \square を実現した。

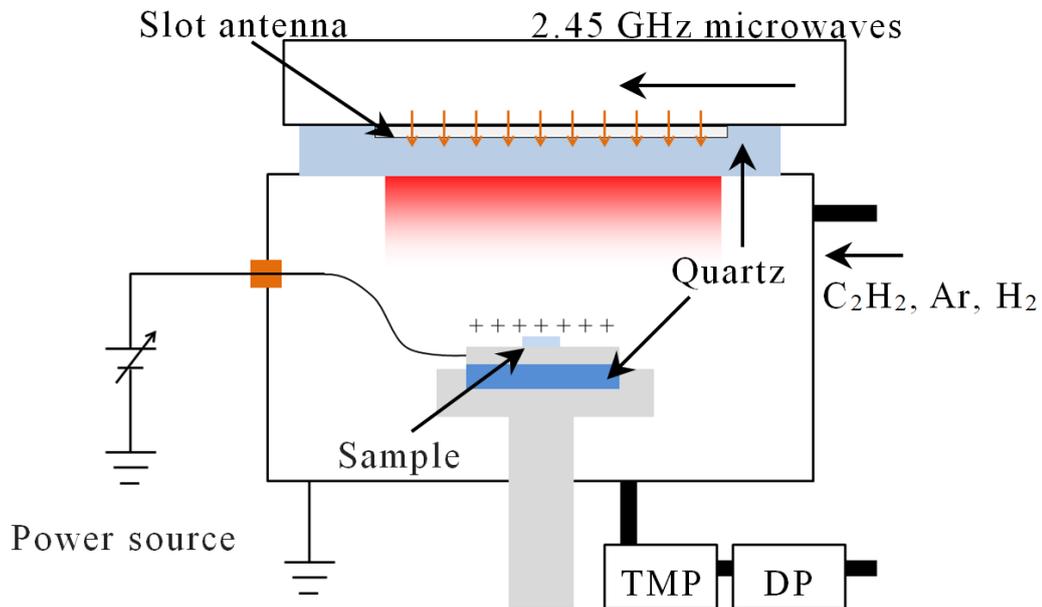


図 4.1 マイクロ波表面波プラズマ CVD の模式図

本章では、マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボンナノウォールの DC 印加バイアス依存性とカーボンナノウォールのエタノール分散についての実験方法と研究結果を報告する。

4.2 実験方法

4.2.1 マイクロ波表面波プラズマ CVD 成長条件

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD の概略図を、図 4.1 に示す。成長基板 Si に真空チャンバー外から DC 電源を接続し、石英板で CVD 装置と絶縁した基板ステージに DC 印加バイアスを印加できる構成とした。

マイクロ波表面波プラズマ CVD 装置をドライポンプおよびターボ分子ポンプで約 5×10^{-5} Pa に真空引きした後に、基板温度 650 °C に保ち、 C_2H_2 、Ar および H_2 の流量をそれぞれ 35 sccm、35 sccm および 200 sccm にし、チャンバー内圧力を 15 Pa に設定し、マイクロ波プラズマ（マイクロ波 2.45 GHz、パワー1000 W）により成長した。成長時間は 15 min でカーボンナノウォールの成長を行った。石英板と基板ステージ間距離は 40 mm である。本研究の成長条件を表 4.1 に示す。

4.2.2 カーボンナノウォール剥離および分散液

カーボンナノウォールを成長した Si 基板をエタノールが入ったビーカーに入れ、超音波

表 4.1 試料作製条件

Sample no.	Substrate temperature (°C)	DC bias (V)
1	650	0.0
2	650	20.0
3	650	30.0
4	650	36.5



図 4.2 エタノール中に浮遊するカーボンナノウォール

周波数 42 kHz で 1min 超音波処理を行い、カーボンナノウォールを成長基板から遊離させ、エタノールを気化させることで評価用試料作製した。遊離させたエタノール中のカーボンナノウォールの写真を、図 4.2 に示す（黒い点がナノウォールの塊である）。また、エタノールの揮発量をコントロールすることで、濃度調整した分散液を酸素プラズマ処理した PET（20×20 mm²）に 1 mL 滴下し、1500 rpm で PET 表面にスピコートした。酸素プラズマ処理は、PET の親水性を高めるために行った。

4.2.3 物性評価

ラマン散乱分光法、シート抵抗、透過率、平面 TEM および断面 TEM の評価は 3.2.3 章と同じ方法で評価を行った。JEOL 社製 JSM-6510LA 電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）により、Si 基板上に成長させたカーボンナノウォールの平面状態（0 deg.）および傾斜状態（70 deg.）の形態観察を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 ラマンスペクトル

DC 印加バイアスを変化させた時のラマン散乱の結果を、図 4.3(a)に示す。試料は、あらかじめ超音波で剥離した。カーボンナノウォールのラマンスペクトルから、全ての試料から、D バンドピークと G バンドピークが観測された。

カーボンナノウォールの構造は、ラマン散乱で詳細に研究されている[2, 19]。S. Kurita 等の報告によると、カーボンナノウォールが長くなるにつれ I_D / I_G が減少する[2]。カーボンナノウォールの長さが 1.71, 0.95 および 0.56 μm の時に、 I_D / I_G はそれぞれ 0.77, 1.58 および 2.66 であったと報告している。図 4.3 (b) は、 I_D / I_G と DC 印加バイアスとの関係を示している。本実験では、 I_D / I_G が 1.67 から 0.35 の間で変化することを見出した。後述する SEM 像から、36.5 V の DC 印加バイアスで作製したカーボンナノウォールの長さは 3 μm ~ 5 μm であった。DC バイアスの増加に伴う I_D / I_G の減少は、カーボンナノウォールの長さに起因すると考えられる。DC 印加バイアスが増加することによりプラズマからの Ar^+ イオンが散乱され、カーボンナノウォールの成長を促進していると考えられる。また、1620 cm^{-1} 付近のショルダーピークは、D' バンドピークと呼ばれているもので、カーボンナノウォールなどのグラフェンの粒径が小さいカーボン膜に特徴的に観測される[14]。DC 印加バイアスが増加に伴い、D' バンドピークも小さくなり、グラフェンシートのエッジの数が減少したと考えられグラフェンシートが大きくなったことを示している。全ての試料で 2700 cm^{-1} 付近の 2D バンドピークが確認され、カーボンナノウォールがグラファイト化していることが確認された[16]。

4.3.2 SEM 観察

試料 4 (DC-bias : 36.5 V) の平面 SEM 像を、図 4.4(a)および図 4.4(b)に示す。5 μm 程度の

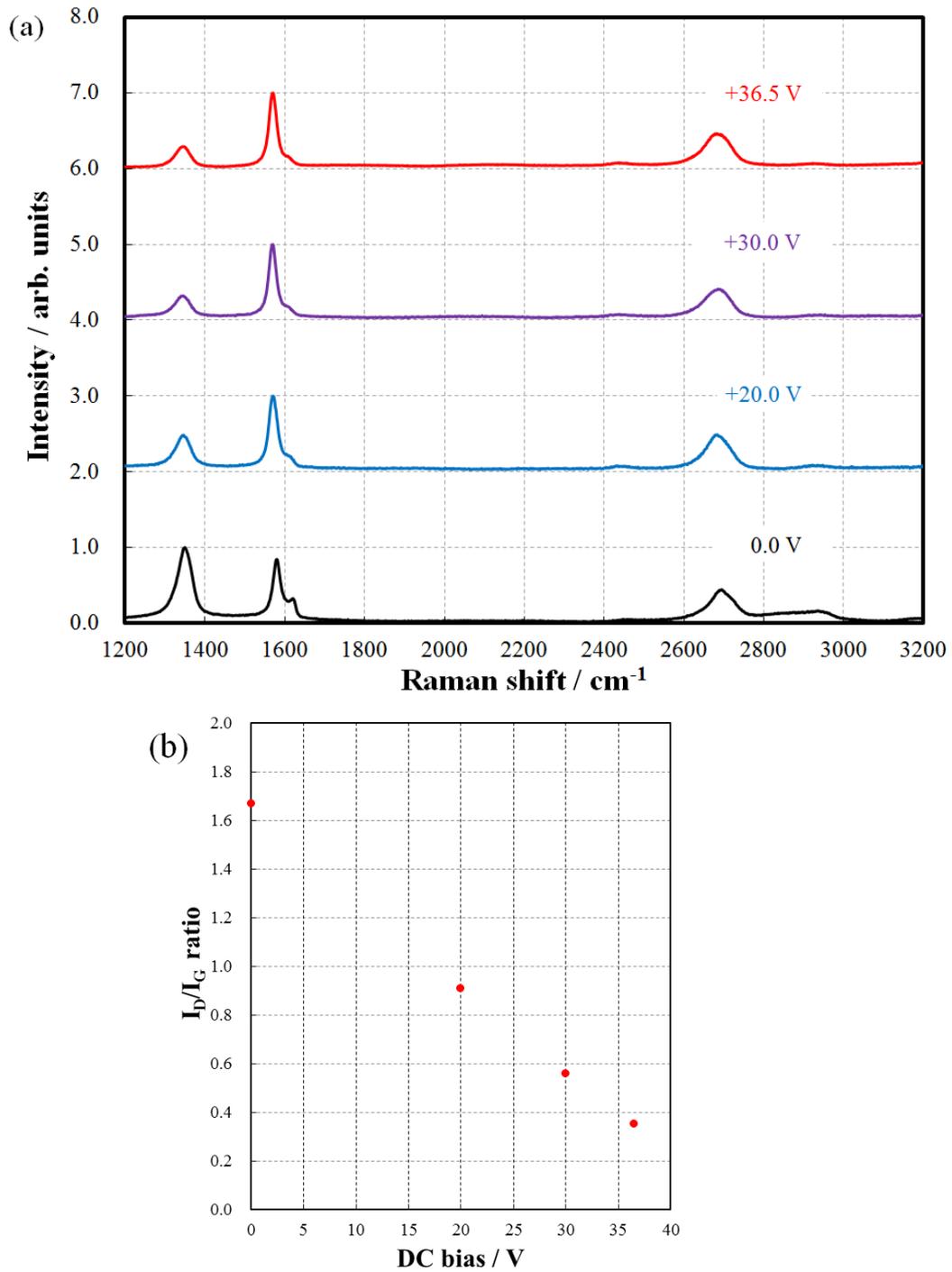


図4.3 (a) DC印加バイアス量を変化させた時のラマンスペクトルおよび(b) DC印加バイアス量を変化させた時の I_D/I_G 比

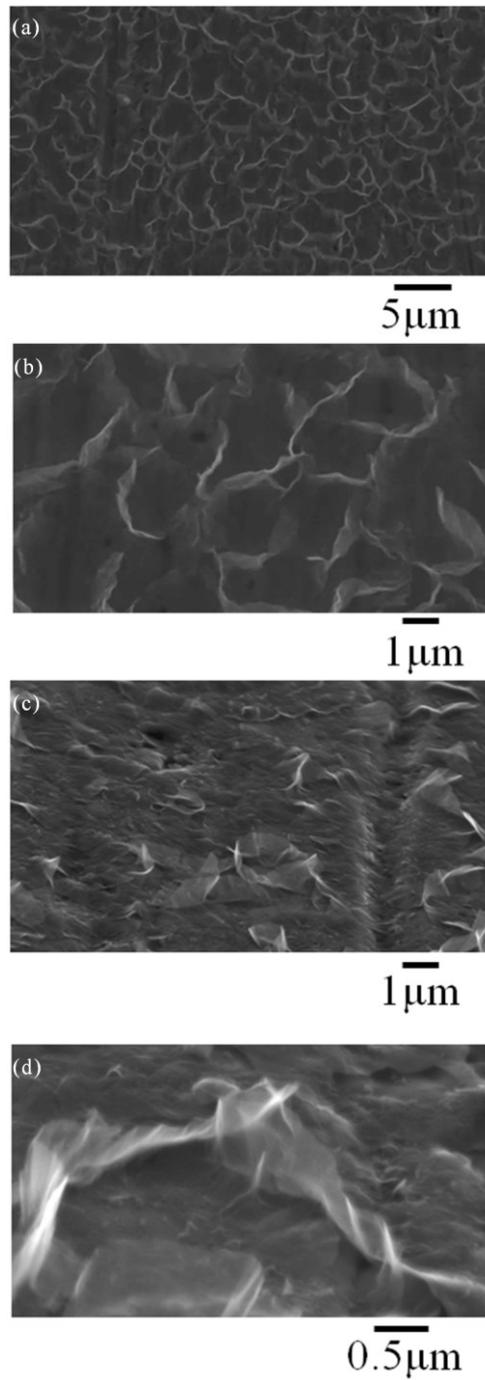


図 4.4 カーボンナノウォールの SEM 像 : (a)Tilt:0deg, (b)Tilt:0deg で拡大, (c)Tilt:70deg., (d)Tilt:70deg で拡大

空間を取り巻くようにカーボンナノウォールが成長している様子が観測された。また、図 4.4(c)及び図 4.4(d)の試料傾斜 70 deg.で観測された SEM 像では、カーボンナノウォールが蛇行しながら、切れ目なく成長している様子が観測された。

4.3.3 TEM 観察

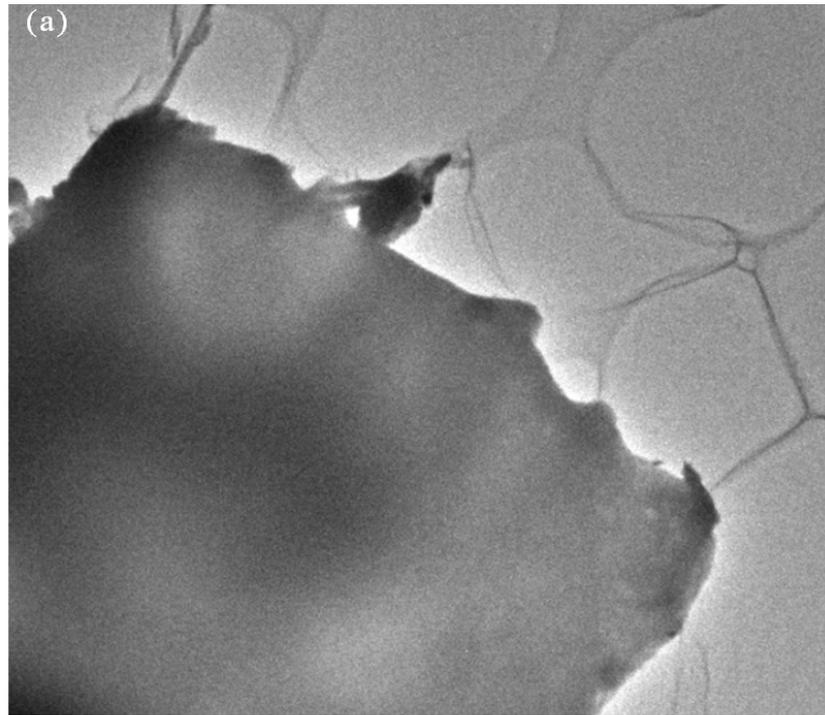
エタノール分散しグリッドに転写した試料 4 (DC-bias : 36.5 V) のカーボンナノウォールの平面 TEM 像を、図 4.5 に示す。図 4.5(a)に示すように約 10 μm 幅程度のグラフェンシートが得られた。図 4.5(b)から分かるように、グラフェンシートは複数枚重なった状態で成長していたことが分かる。

試料 4 (DC-bias : 36.5 V) の断面 TEM 像を、図 4.6 に示す。図 4.6(a)より、ウォールの高さは、約 650 nm であった。図 4.6(b)を見て分かるように成長の初期では基板とグラフェンの (0002)面が平行に成長していることが分かる。格子縞 2 nm の中に 6 層分の周期が確認され、1 層あたり、約 0.33 nm であることが確認され、これはグラファイトの(0002)面間隔に対応している。図 4.6(c)より、10 nm 程度 Si 基板と平行なグラフェンが成長した後、基板と垂直にグラフェン成長して[0001]方向が変化していく様子が観測された。カーボンナノウォールの成長過程は、いくつかのグループにより報告されている[17-19]。これまでの研究報告と本研究の比較を行う。図 4.7 に示すように、初期層が基板に平行に約 20 nm 成長した後、カーボンナノウォールが垂直方向にカールしていくと報告している。M. Zhu 等の報告では[17]、カールの原因はプラズマシースの電界により引き起こされているとしている。本研究では、DC 印加バイアスすることで、積極的に基板表面に電界を形成している。図 4.6(c)で示したウォールのカールは、この電界の効果に起因していると考えられる。また、S. Kondo 等の報告では[19]、初期層はアモルファスカーボンが多く含まれるとされている。本研究では、図 4.6(b)を見て分かるように基板表層の初期層がグラファイト化している。Ar⁺イオンの衝突を DC 印加バイアスにより軽減したことで、基板表面でのダングリングボンドが減少し、グラファイト層の形成に寄与したものと考える。

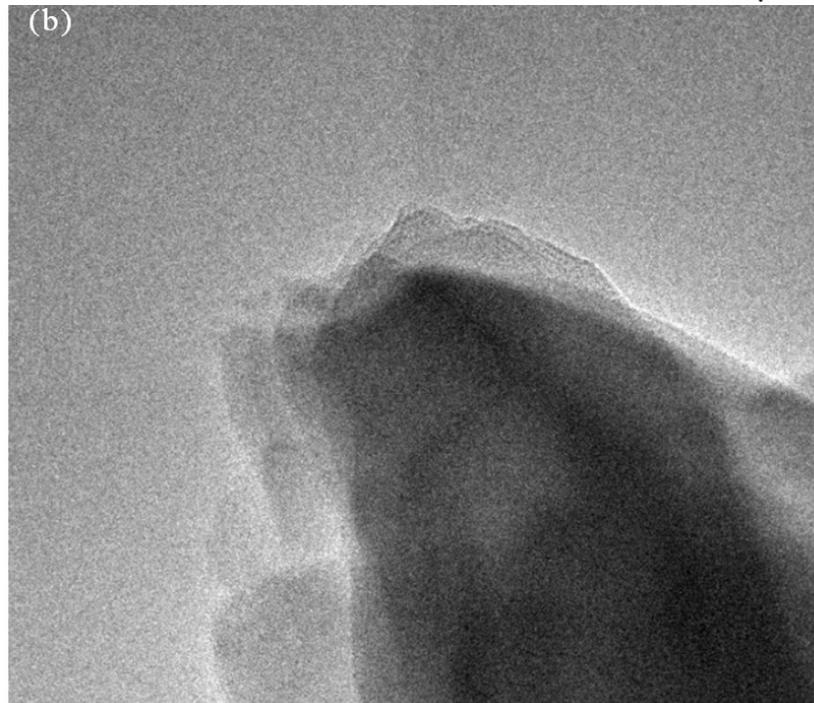
また、図 4.6(c)では、カーボンナノウォールと Si 基板との間に中間層が確認される。V. A. Krichno 等の報告によれば [20]、8 nm 程度の薄いグラファイトの層が Si 基板に平行に成長し、Si 基板を覆い、Si 基板表面の炭化を引き起こすとされている。本研究においても基板と平行にグラファイト層が約 10 nm 成長し、その上にカーボンナノウォールが成長している。このことから、図 4.6(c)に観測されている中間層は、Si 基板の炭化と考える。

4.3.4 透過率とシート抵抗

各試料を PET 上にスピュコートし、透過率測定およびシート抵抗測定を行い、その結果を表 4.2 に示す。試料作製は、透過率がほぼ同程度になるように濃度調整を行った。PET を酸素プラズマ処理することで PET 表面が親水化し、コーティング不良を防止すること



1 μm



50nm

図 4.5 カーボンナノウォールの平面 TEM 像 : (a)代表的なカーボンナノウォールおよび(b)カーボンナノウォールの重なり具合

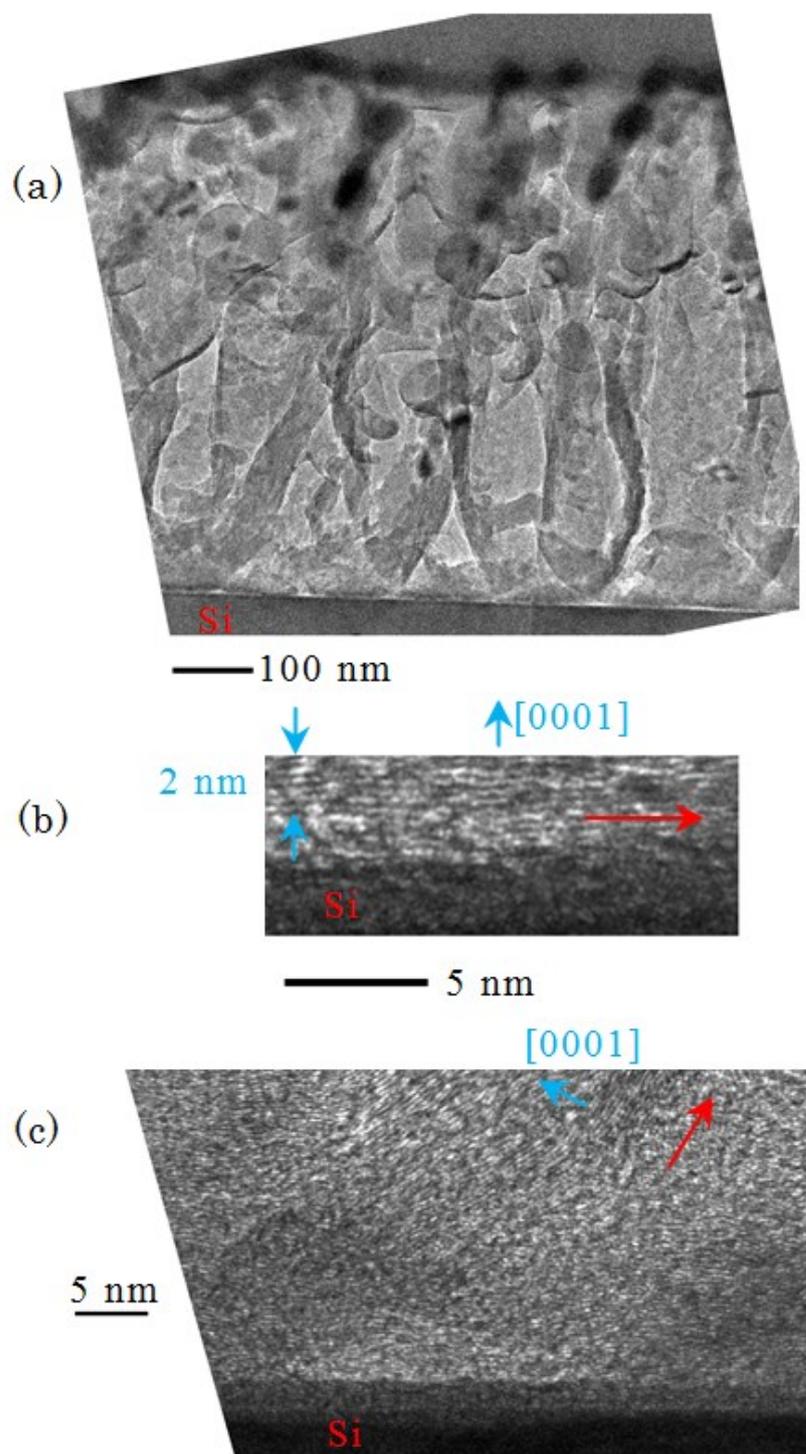


図 4.6 断面 TEM 像 : (a)カーボンナノウォール全体, (b)Si 基板界面および(c)垂直成長部 (赤矢印はグラフェンの成長方向を示している)

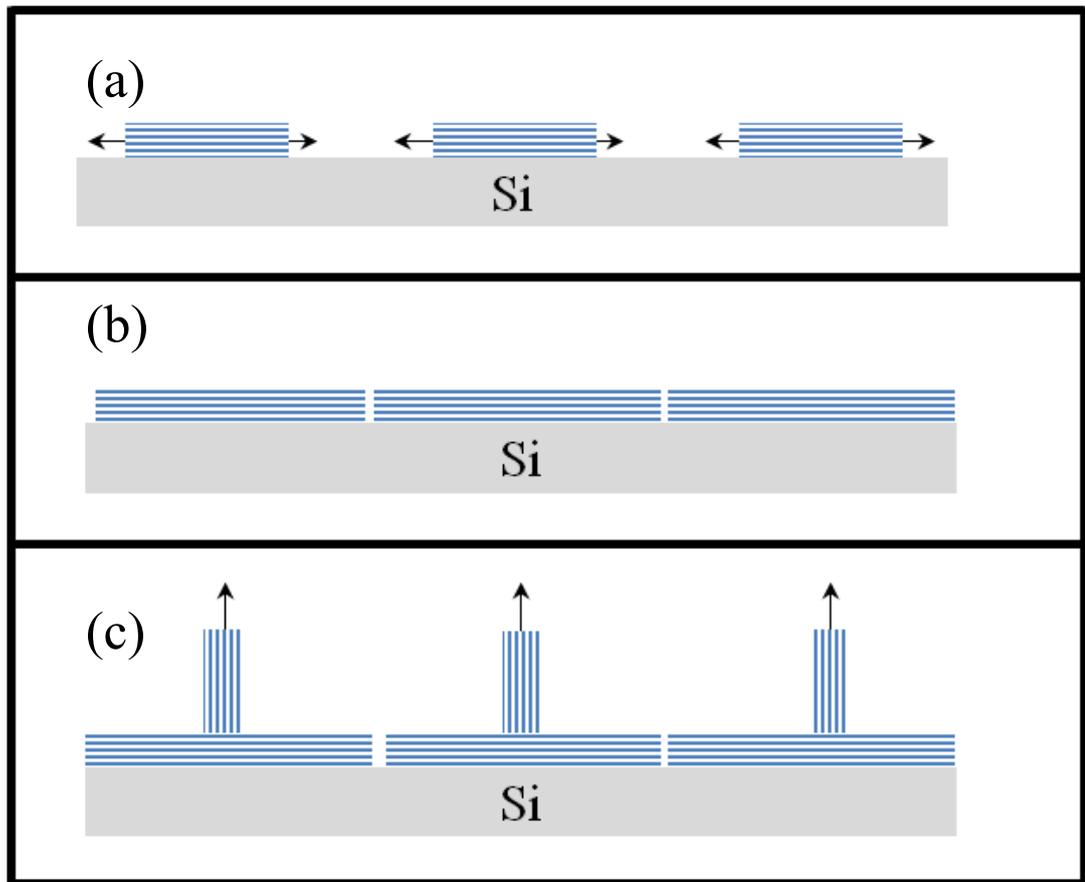


図 4.7 カーボンナノウォール成長過程イメージ図：(a)基板水平成長，(b)基板水平成長完了および(c)基板垂直成長

表 4.2 各試料の透過率およびシート抵抗

Sample no.	DC bias (V)	Transmittance at 550 nm (%)	Sheet resistance (k Ω /□)
1	0.0	83	250
2	20.0	84	106
3	30.0	82	83
4	36.5	81	52

ができた。試料 4 (DC-bias : 36.5 V) のシート抵抗が最も良い結果となり、ラマン散乱の I_D/I_G 比の結果と一致する。

本研究を含むナノカーボン素材の透過率のシート抵抗依存性を、図 4.8 に示す。比較に用いたナノカーボン素材は、酸化グラフェン（還元済） [21-23]、熱 CVD グラフェン [24] およびマルチウォールカーボンナノチューブ [25]である。透過率 80 %で比較すると、G. Eda 等が報告した酸化グラフェン（還元済） [21]や M. S. Lee 等が報告したマルチウォールカーボンナノチューブ [25]と同様な結果が得られていることが分かった。これらの研究のカーボン材料は、フレークや 1 次元針状で、本研究のカーボンナノウォールとほぼ同様の形態である。本研究の目的は、還元処理なしに導電膜を得ることであったので当初の目的は達成できた。

一方で、熱 CVD グラフェンと比較すると、顕著な差が明らかになった。熱 CVD グラフェンでは、連続の様な膜が形成されることに対して、本研究では、スピコート法を用いてフレーク状のカーボンナノウォールで透明導電膜を作製するため、PET 基板表面に様にカーボンナノウォールが形成できていなかった可能性がある。透明導電膜形成方法をさらに改善する必要がある。

4.4 まとめ

マイクロ波表面波プラズマ CVD を用い、Si 基板上にカーボンナノウォールを成長することに成功した。Si 基板に正の電位を印加することでカーボンナノウォールの結晶性が改善された。本研究では、DC バイアスにより I_D/I_G が 1.67 から 0.35 まで変化することが分かり、カーボンナノウォールの長さをコントロールできることが可能となった。基板と平行に約 10 nm グラフェンが成長した後に、基板に垂直な方向にカールして、カーボンナノウォールが形成される成長のメカニズムを提案した。

本研究で、PET 上にカーボンナノウォールをスピコートしシート抵抗を測定したところ、DC 印加バイアス 36.5 V の試料からシート抵抗 52 k Ω /□、透過率 81 % (@550 nm) を得ることができた。本研究の新規性は、カーボンナノウォールを還元処理なしで透明導電膜の作製ができたことである。

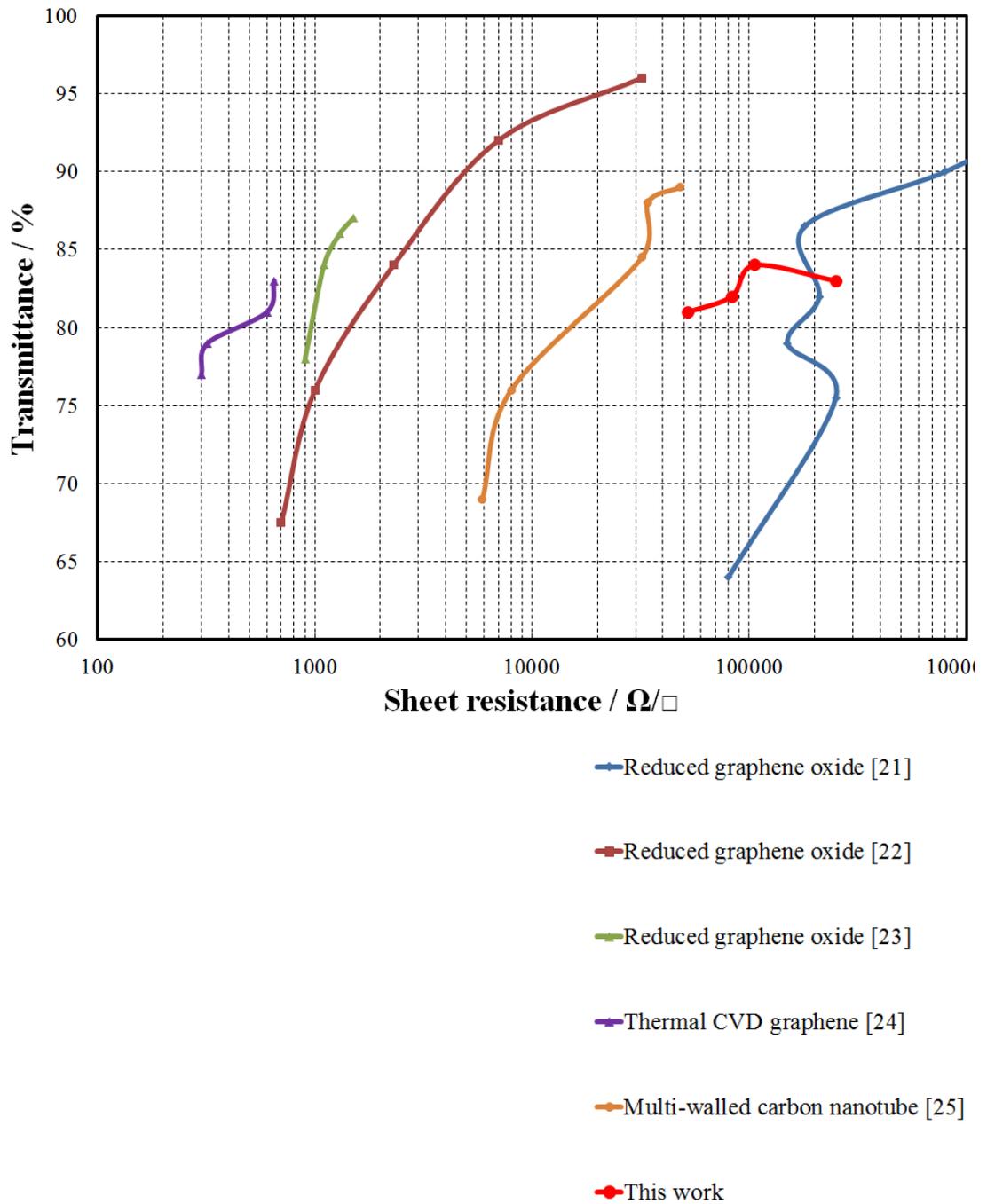


図 4.8 本研究によるカーボンナノウォールとナノカーボン素材における透過率とシート抵抗の比較

参考文献

- [1] Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen, *Adv. Mater.*, **14**, 64 (2002).
- [2] S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai, *J. Appl. Phys.*, **97**, 104320 (2005).
- [3] M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4708 (2004).
- [4] E. Stratakis, R. Giorgi, M. Barberoglou, Th. Dikonimos, E. Salernitano, N. Lisi, and E. Kymakis, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043110, (2010).
- [5] V. A. Krivchenko, D. M. Itkis, S. A. Evlashin, D. A. Semenenko, E. A. Goodilin, A. T. Rakhimov, A. S. Stepanov, N. V. Suetin, A. A. Pilevsky, and P. V. Voronin, *Carbon*, **50**, 1438, (2012).
- [6] O. Tanaike, N. Kitada, H. Yoshimura, H. Hatori, K. Kojima, and M. Tachibana, *Solid State Ionics*, **180**, 381 (2009).
- [7] C. Zhang, J. Hu, X. Wang, X. Zhang, H. Toyoda, M. Nagatsu, and Y. Meng, *Carbon*, **50**, 3731 (2012).
- [8] S. C. Shin, A. Yoshimura, T. Matsuo, M. Mori, M. Tanimura, A. Ishihara, K. Ota, and M. Tachibana, *J. Appl. Phys.*, **110**, 104308 (2011).
- [9] M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, M. Bagge-Hansen, H. J. Chen, and D. M. Manos, *Carbon*, **49**, 2526 (2011).
- [10] W. Takeuchi, H. Kondo, T. Obayashi, M. Hiramatsu, and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 123107 (2011).
- [11] Y. Kita, S. Hayashi, I. Kinoshita, M. Tachibana, M. Tachikawa, K. Kobayashi, and M. Tanimura, *J. Appl. Phys.*, **108**, 013703 (2010).
- [12] X. Zhao, R. A. Outlaw, J. J. Wang, M. Y. Zhu, G. D. Smith, and B. C. Holloway, *J. Chem. Phys.*, **124**, 194704 (2006).
- [13] K. Yu, Z. Bo, G. Lu, S. Mao, S. Cui, Y. Zhu, X. Chen, R. S. Ruoff, and J. Chen, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 202, (2011).
- [14] J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Monos, B. C. Holloway, V. P. Mammana, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1265 (2004).
- [15] Z. H. Ni, H. M. Fan, Y. P. Feng, Z. X. Shen, B. J. Yang and Y. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, **124**, 204703 (2006).
- [16] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- [17] M. Zhu, J. Wang, B. C. Holloway, R. A. Outlaw, X. Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, and D. M. Manos, *Carbon*, **45**, 2229 (2007).

- [18] S. Kondo, S. Kawai, W. Takeuchi, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, M. Hiramatsu, and M. Hori, *J. Appl. Phys.*, **106**, 094302 (2009).
- [19] H. Yoshimura, S. Yamada, A. Yoshimura, I. Hirosawa, K. Kojima, and M. Tachibana, *Chem. Phys. Lett.*, **482**, 125 (2009).
- [20] V. A. Krivchenko, V. V. Dvorkin, N. N. Dzbanovsky, M. A. Timofeyev, A. S. Stepanov, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin, O. Yu. Vilkov, L. V. Yashina, *Carbon*, **50**, 1477 (2012).
- [21] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nature Nanotech.*, **3**, 270 (2008).
- [22] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 463 (2008).
- [23] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H. M. Cheng, *ACS Nano*, **4**, 5245 (2010).
- [24] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [25] M. S. Lee, K. Lee, S. Y. Kim, H. Lee, J. Park, K. H. Choi, H. K. Kim, D. G. Kim, D. Y. Lee, S. Nam, J. U. Park, *Nano Lett.*, **13**, 2814 (2013).

第五章

マイクロ波表面波プラズマ CVD による多層グラフェン/アモルファスカーボン混合膜の作製

5.1 はじめに

カーボン材料は、人体に悪影響のない材料であり、結合状態として sp 結合, sp^2 結合 および sp^3 結合などがある。結合状態により、バンドギャップが異なるユニークな材料である。 sp^3 結合を有するダイヤモンドは 5.5 eV [1, 2] および sp^2 結合を有するグラファイトは 0 eV のバンドギャップを有する [3].

本研究で用いるマイクロ波表面波プラズマ CVD の特徴は、第三章および第四章で結果が得られているように、 H_2 プラズマの電子温度が 3 eV 程度であり [4, 5], 通常のプラズマ CVD の 10 eV [5] に比べるとイオン衝撃が少ない成膜方法である。本特徴から、マイクロ波表面波プラズマ CVD にて炭化水素ラジカルを含むプラズマ中で薄膜合成するとグラフェンを多く含む炭素膜が形成されやすい。グラフェンは近年盛んに研究されているカーボン材料で [6-10], グラファイトの積層数が 1 層から数層程度の材料である。バンドギャップはグラファイトと同じでほぼ 0 eV となる特徴がある [11, 12], 透明電極としても応用される。同一原料で透明電極上にバンドギャップ制御したカーボンを作製することが可能であれば、デバイス化しやすい。バンドギャップがほぼ 0 eV のグラフェンベース材料からのバンドギャップの制御を目的として、基板に RF 基板バイアスを印加した時の影響を評価した。

RF 基板バイアスを 0 W ~ 300 W で薄膜合成したところ、バンドギャップは、2.7 eV ~ 3.2 eV の範囲で制御可能であることが本研究で明らかとなった。これは、 Ar^+ イオンの成長基板への照射効果と考えている。また、それらのカーボン膜では、光導電性（フォトコンダクティビティ）が変化することも明らかとなった。本章では RF 基板バイアスによるバンドギャップ制御とフォトコンダクティビティについて報告する。

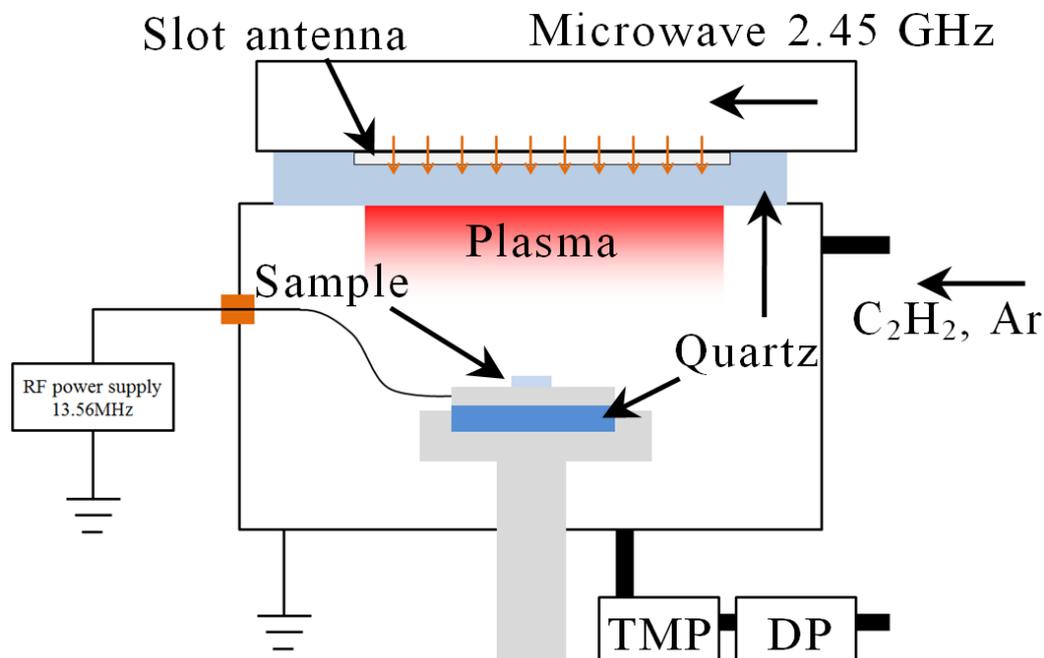


図 5.1 マイクロ波表面波プラズマ CVD の模式図

表 5.1 試料作製条件

Sample no.	RF bias (W)
1	0
2	100
3	200
4	300

5.2 実験方法

5.2.1 マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成長

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD の概略図を、図 5.1 に示す。Al 成長基板 (20 mm×20 mm, 厚さ 1 mm) に真空チャンバー外から RF 電源を接続し、石英板で CVD 装置と絶縁した基板ステージに RF 基板バイアスを印加できる構成とした。

マイクロ波表面波プラズマ CVD 装置をドライポンプおよびターボ分子ポンプで約 5×10^{-5} Pa に真空引きした後に、基板温度 300 °C に保ち、 C_2H_2 および Ar の流量をそれぞれ 10 sccm および 90 sccm にし、チャンバー内圧力を 15 Pa に設定し、マイクロ波プラズマ (マイクロ波 2.45 GHz, パワー1000 W) によりプラズマを生成して、基板 RF バイアスを 0 W, 100 W, 200 W および 300 W で試料を作製した。RF 電源周波数は 13.56 MHz で、成長時間は 20 min である。石英板と基板ステージ間距離は 40 mm である。本研究

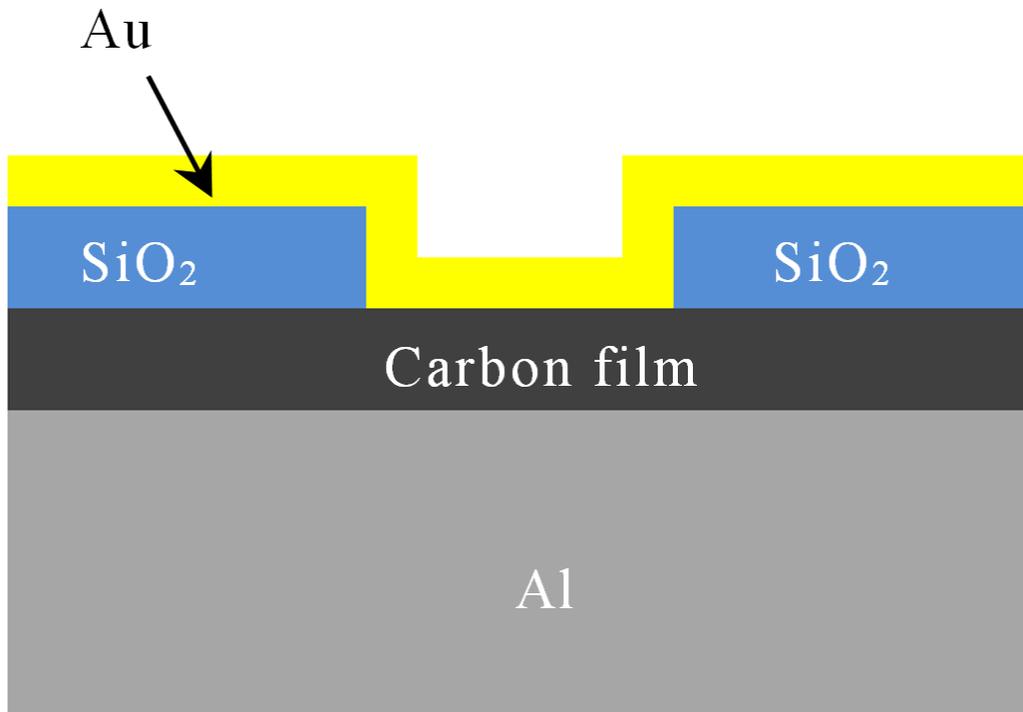


図 5.2 作製したデバイスの断面図

の試料作製条件を，表 5.1 に示す．

5.2.2 物性評価

ラマン散乱分光法，透過率の評価は 3.2.3 章と同じ方法で評価を行った．Al 基板上に成長させたカーボン膜を，リン酸・硝酸・酢酸混合液で Al をウェットエッチングし，平面 TEM (JEOL JEM-2100F) により評価した．また，FIB で薄片化し (JIB-4500, JEOL) 断面 TEM 観察することで，カーボン膜の成長の様子を評価した．デバイスの J-V 特性は，ソーラーシミュレータ (SS-200W, JASCO) にて AM 1.5G, 5 mW/cm² で評価した．J は電流密度を表し，V は印加電圧を表す．

5.2.3 デバイス作製

今回作製したデバイスの断面図を，図 5.2 に示す．カーボン膜を成膜した Al 基板の外周に，カーボン膜が 5 mm×5 mm 残るように SiO₂ 500 nm を堆積することでパターンを作製した．デバイス上部全体に，真空蒸着で Au を 30 nm 成膜し上部電極とした．

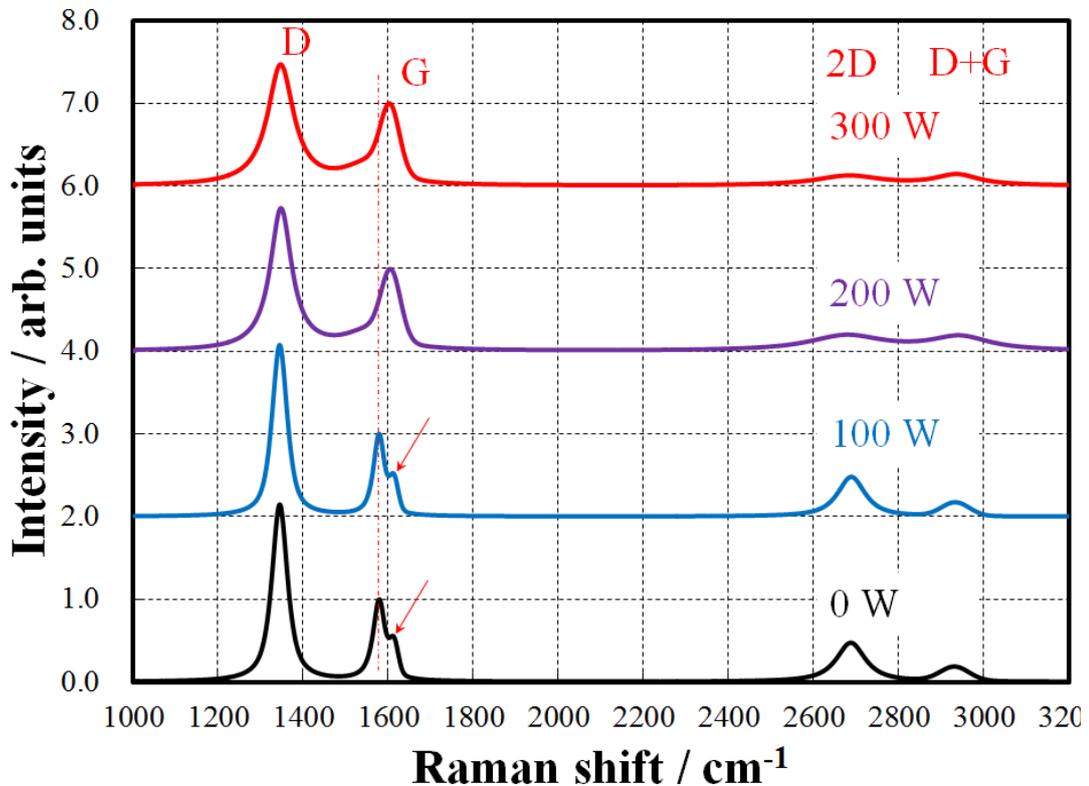


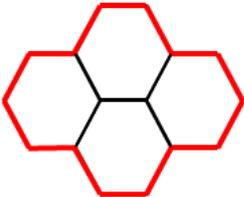
図 5.3 カーボン膜のラマンスペクトルの RF 基板バイアス依存性

5.3 実験結果

5.3.1 ラマンスペクトル

本研究で得られたカーボン膜のラマンスペクトルを、図 5.3 に示す。RF 基板バイアスを増加させると、ラマンスペクトルの形状が変化していくことが分かる。RF 基板バイアスにより、基板に電子が蓄積され基板が負電位となる現象を、セルフバイアスという。RF 基板バイアスによりセルフバイアスがかかり、成長基板には実効的に負の DC 電圧がかかることになる。プラズマにより発生した Ar⁺イオンがセルフバイアスにより基板に引き寄せられカーボン膜の成長モードが変化したものと考えられる。基板 RF バイアス 0 W および基板 RF バイアス 100 W では、2700 cm⁻¹ 付近に明瞭な 2D バンドピークが確認されグラフェン成分が多く含まれていることが分かる [13, 14]。また、図 5.3 中の赤矢印で示している部分に、ショルダーピークが観測されていることが分かる。この 1620 cm⁻¹ 付近のショルダーピークは、D' バンドピークと呼ばれているもので、カーボンナノウォールなどのグラフェンの粒径が小さいカーボン膜に特徴的に観測される [15]。

(a)  単位胞数: 1
自由端エッジ数: 6
単位胞当たりの自由端エッジ数: $6/1=6.0$

(b)  単位胞数: 4
自由端エッジ数: 14
単位胞当たりの自由端エッジ数: $14/4=3.5$

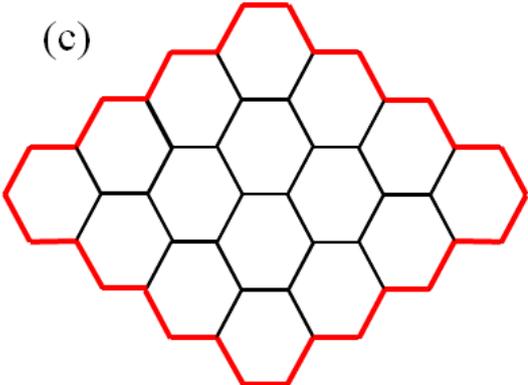
(c)  単位胞数: 16
自由端エッジ数: 30
単位胞当たりの自由端エッジ数: $30/16=1.9$

図 5.4 グラフェン単位胞と自由端エッジの関係

表 5.2 各試料のラマン散乱ピークの FWHM

Sample no.	RF bias (W)	FWHM (cm ⁻¹)		
		D-band peak	G-band peak	2D-band peak
1	0	42	36	77
2	100	43	55	83
3	200	63	64	90
4	300	73	66	153

グラフェンの自由端エッジのイメージを、図 5.4 に示す。グラフェンの単位胞あたりの自由端エッジの量が、変化することが容易に理解できる。グラフェンの単位胞あたりの自由端エッジ量が増大すると D'バンドピークが発生する。すなわち、基板バイアスが 0 W および 100 W の場合は、カーボンナノウォール程度のサイズの多層グラフェンがカーボン膜中で支配的に成長していることを示唆している。基板バイアスが 200 W および 300 W のカーボン膜においては、D'バンドピークが消失し、さらに、G バンドピークが高波数側にシフトしている様子が分かる。このピークシフト現象は、アモルファスカーボンの膜密度が上昇した時の挙動と符合する[16]。このため、カーボンナノウォール程度のサイズの多層グラフェンが Ar⁺イオンが衝突することで、カーボン間の弱結合部分が切れ、再結合し、アモルファスカーボンへと変化したと考えられる。

また、D バンドピーク、G バンドピークおよび 2D バンドピークの波形分離後の半値幅を、表 5.2 にまとめた。RF 基板バイアスの増加に伴い各ピークの半値幅が増大し、アモルファスカーボン成分が増加していることが示唆された。

5.3.2 紫外可視近赤外分光 (UV-vis) 測定

吸光度の RF バイアス依存性を、図 5.5 に示す。RF 基板バイアスを増加させると、カーボン膜の吸収も増大する傾向にある。5.3.1 章で得たラマンスペクトルより、 I_{2D}/I_G 比を算出できる。2D バンドピークは、グラフェンにのみ存在し、アモルファスカーボンには存在しないため [18]、グラフェンとアモルファスカーボンの含有量を定性的に求めることが可能である。また、吸収端波長からバンドギャップを見積もることができる [19, 20]。 I_{2D}/I_G 比、吸収端波長から得たバンドギャップの値を、表 5.3 に示す。バンドギャップと I_{2D}/I_G 比の関係を、図 5.6 に示す。 I_{2D}/I_G 比が増大することで、バンドギャップが小さくなっていくことが分かる。 I_{2D}/I_G 比が増大することは、グラフェンの量が相対的に増大することを示していて、このためバンドギャップが小さくなったことを示し、RF 基板バイアスにより、多層グラフェンの含有量を制御でき、その結果、バンドギャップ制御できることになる。本実験では、バンドギャップを 2.7 eV~3.2 eV に制御することを可能とした。

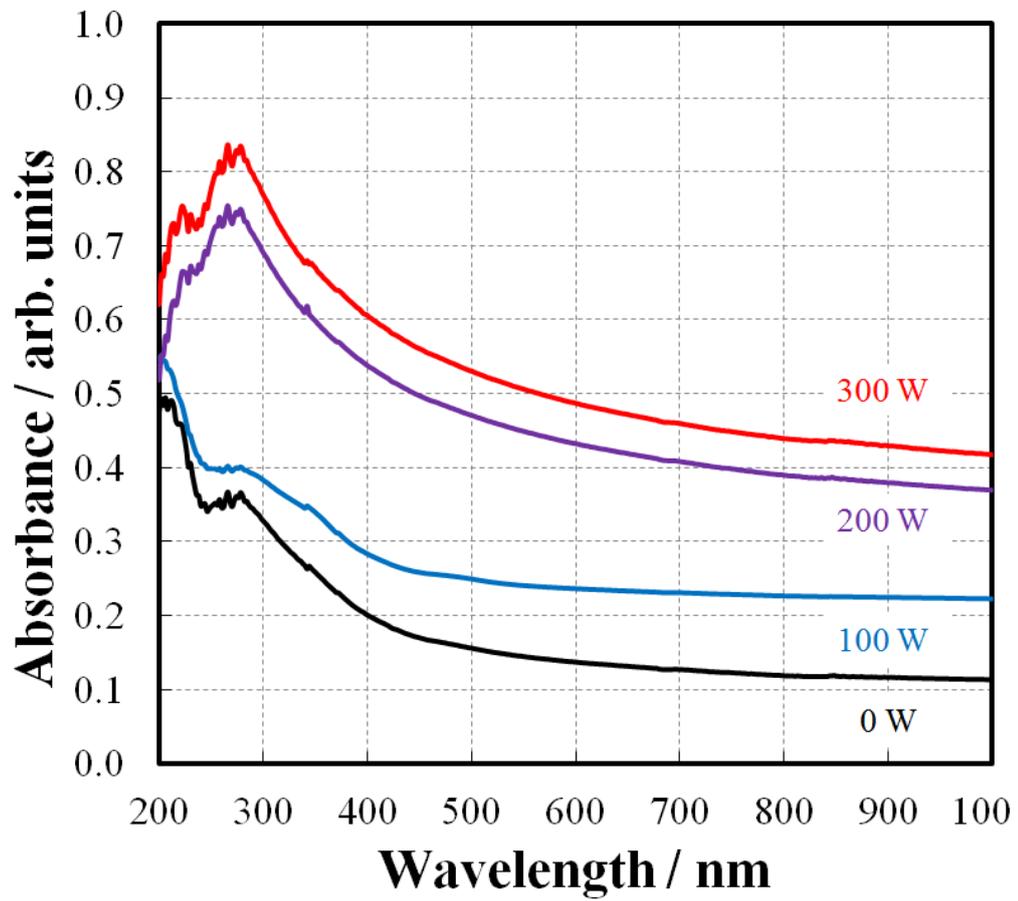


図 5.5 各試料の吸光度の RF バイアス依存性

表 5.3 各試料の I_{2D}/I_G と bandgap

Sample no.	RF bias (W)	Intensity (arb. units)		I_{2D}/I_G	Bandgap (eV)
		G-band peak	2D-band peak		
1	0	1.58	0.77	0.49	2.7
2	100	1.64	0.77	0.47	2.8
3	200	1.62	0.31	0.19	3.0
4	300	1.58	0.22	0.14	3.2

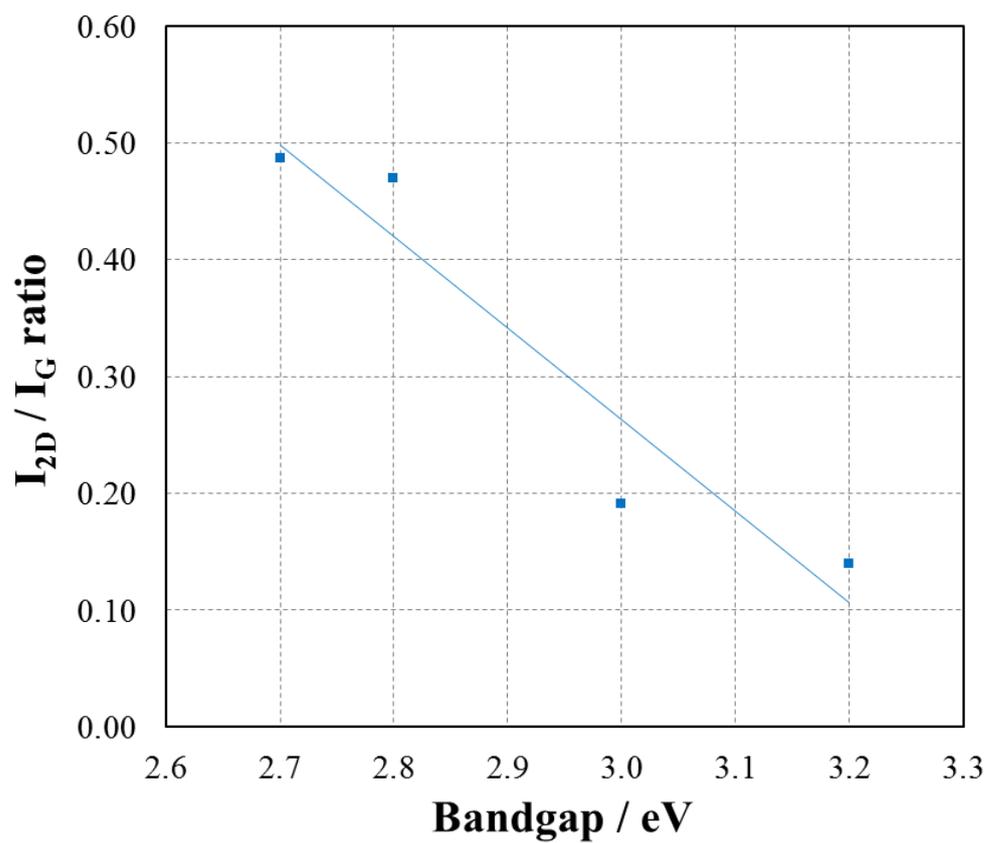


図 5.6 I_{2D}/I_G 比とバンドギャップの関係

5.3.3 透過電子顕微鏡 (TEM)観察

本研究で得られたカーボン膜の TEM 像を, 図 5.7 に示す. 図 5.7(a)は, RF 基板バイアス 0 W の試料 1 は, グラフェンの格子間隔に由来する 0.34 nm 周期の格子縞が多く観測された [21-23]. TEM の観察結果から, 5 層の多層グラフェンが多く観測された. 図 5.7(b)に示す RF 基板バイアス 300 W の試料 4 は, グラフェンに由来する 0.34 nm 周期の格子縞の量が少ないことが分かる. これはラマン散乱の結果と符合し, RF 基板バイアス量の増大に伴いカーボン膜に含まれるアモルファスカーボン量が増えたと解釈できる.

RF 基板バイアス 300 W の試料 4 の EELS スペクトルを, 図 5.8 に示す. 典型的なアモルファスカーボンのスペクトルと一致し [24], カーボン膜にアモルファスカーボンが多く含まれていることが分かった.

図 5.9(a)に示す試料 4 の断面 TEM 像から, カーボン膜の厚みは約 400 nm であった. また, 図 5.9(b) より, Au 電極用に成膜した Au の一部が数 nm~数 10 nm 径の微粒子としてカーボン膜と Au 電極の界面に存在していることが分かる.

5.3.4 デバイス特性

ソーラーシミュレータで測定した試料 4 の電流密度と電圧の関係 (J-V 特性) を, 図 5.10 に示す. 光を照射した際に電流密度が上昇していることから, 光導電効果が起こっていることが分かる. 図 5.11 に示す各試料の J-V 特性から, 試料 4 で最大の光電流増加量が観測された. 試料 4 の光電流増加が最も多い結果であった. 試料 4 のラマン散乱測定および EELS 測定より, アモルファスカーボンが主成分で有ることは, 5.3.1 章および 5.3.2 章で報告している. 光電流の増大は, アモルファスカーボンに由来するものであると考える.

試料 4 の光応答性を, 図 5.12 に示す. 測定波長は 300 nm~1200 nm である. 400 nm 以下で光応答の極大が存在することが分かる. カーボンの吸収は SP 結合, SP² 結合および SP³ 結合で発生する. 400 nm 以下の吸収は SP 結合によるもので, σ - σ^* 遷移と呼ばれる. 図 5.12 の 400 nm 以下での吸収は, カーボン成分による σ - σ^* 遷移によるものではないかと考えている. また, 波長 800 nm~1000 nm の間で光感度が低下するが, これは, 上部電極の Au のプラズモン共鳴吸収によるものと考えている [5, 6]. プラズモン共鳴吸収とは, ある特定のサイズの金属が存在する時に, そのサイズに応じた波長の光を吸収する現象である. ガラス基板上の Au 薄膜の吸光度の波長依存性を, 図 5.13 に示す. Au の膜厚を変化させると, プラズモン共鳴吸収波長帯が変化している様子が観測された. 一方で, 図 5.9(b)のデバイスの断面 TEM 像の上部電極付近を見ると, 直径 10 nm 程度の Au 微粒子が付着している様子が観測され, 波長 800 nm~1000 nm の光応答性の低下は Au 微粒子の影響である可能性が示唆された.

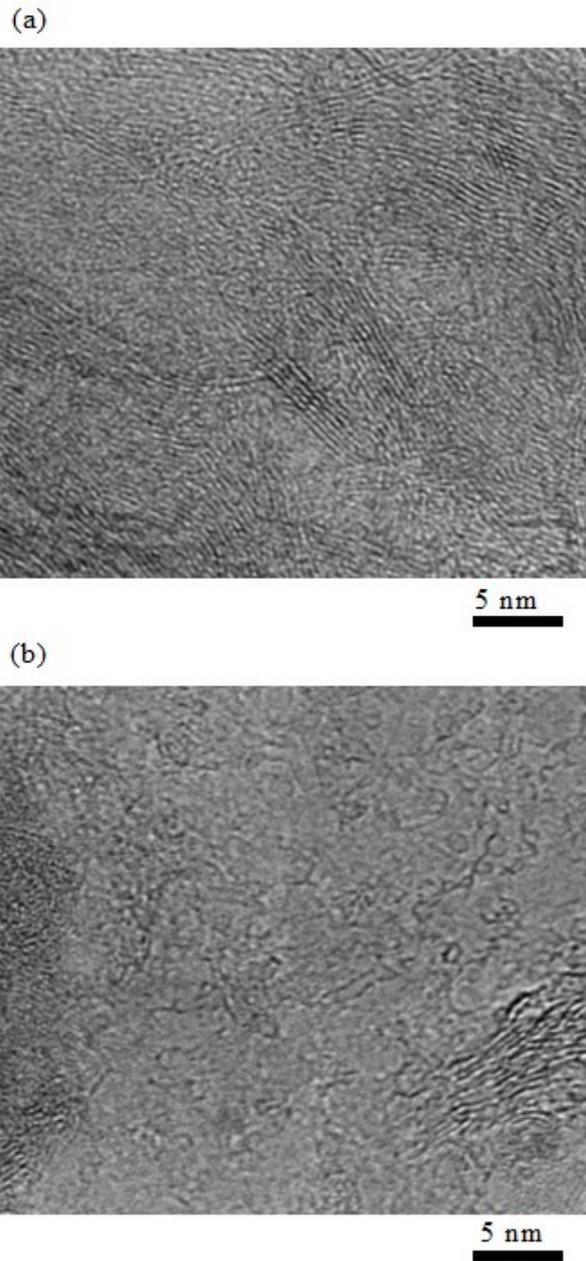


図 5.7 平面 TEM 像： (a)RF 基板バイアス 0 W および(b)RF 基板バイアス 300 W

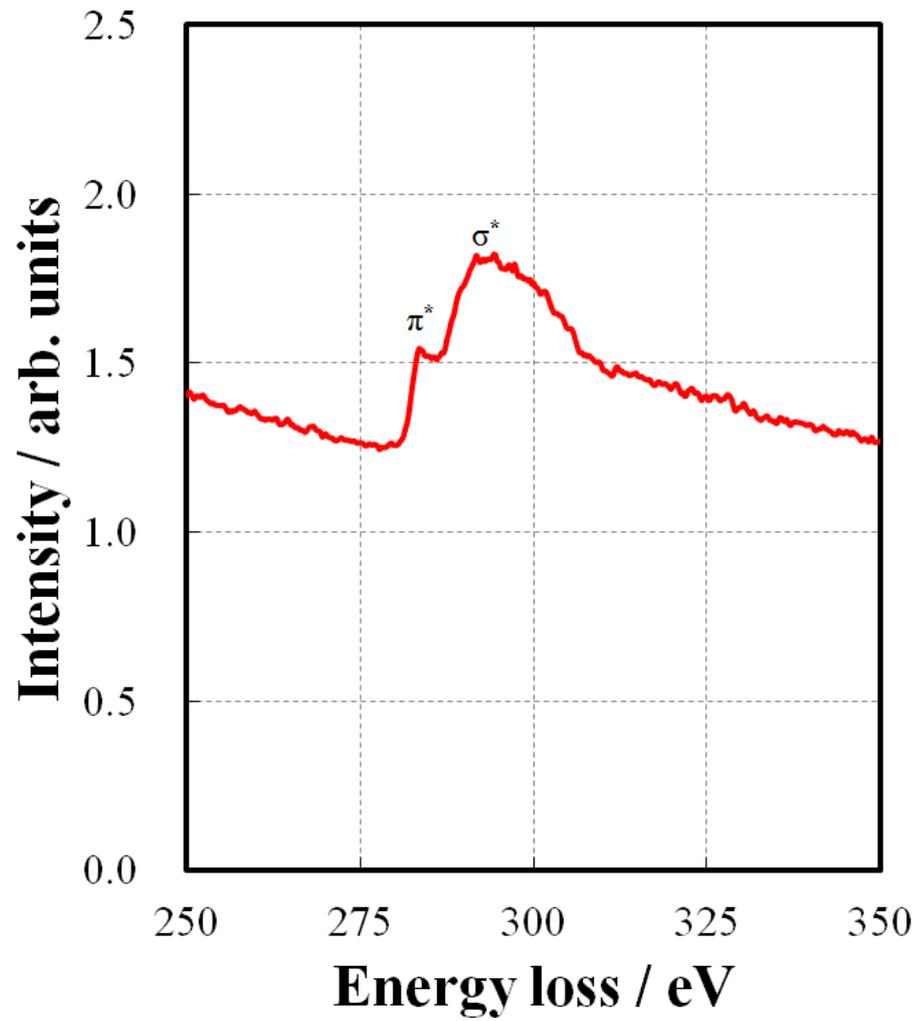
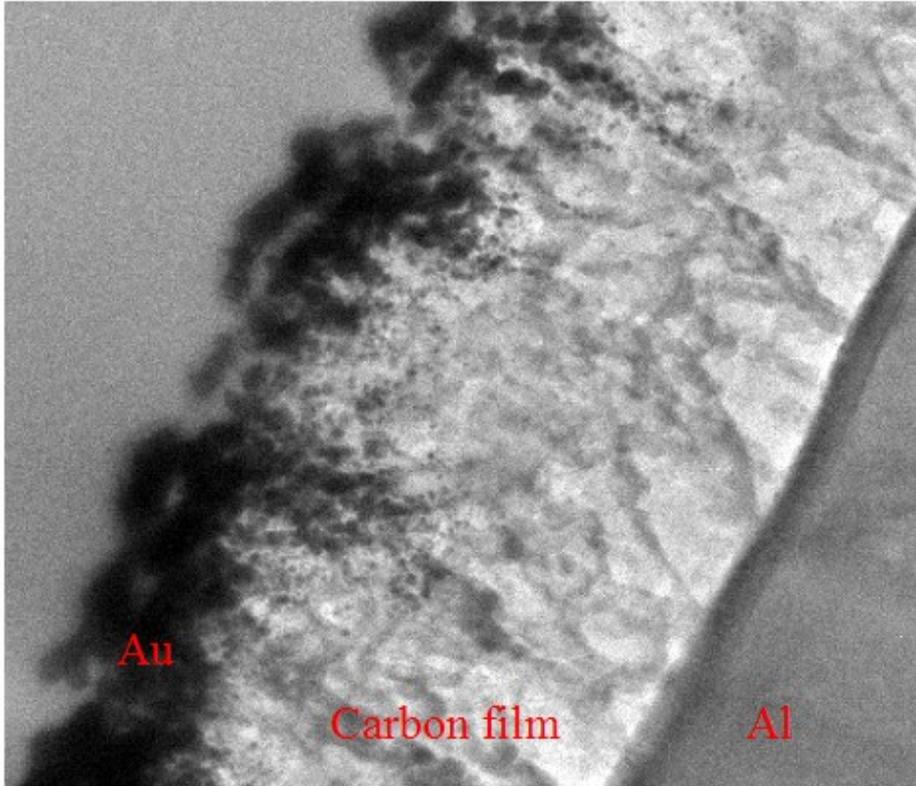


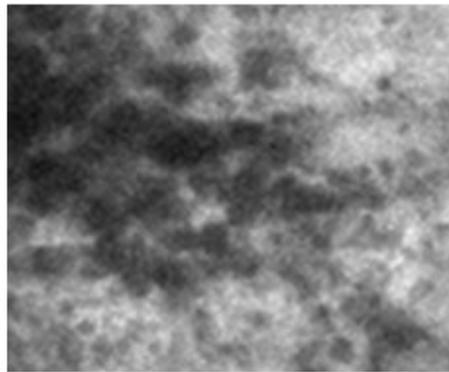
図 5.8 カーボン膜の EELS スペクトル

(a)



200 nm

(b)



50 nm

図 5.9 断面 TEM 像 : (a)デバイス全体および(b)Au 電極-カーボン膜の界面拡大図

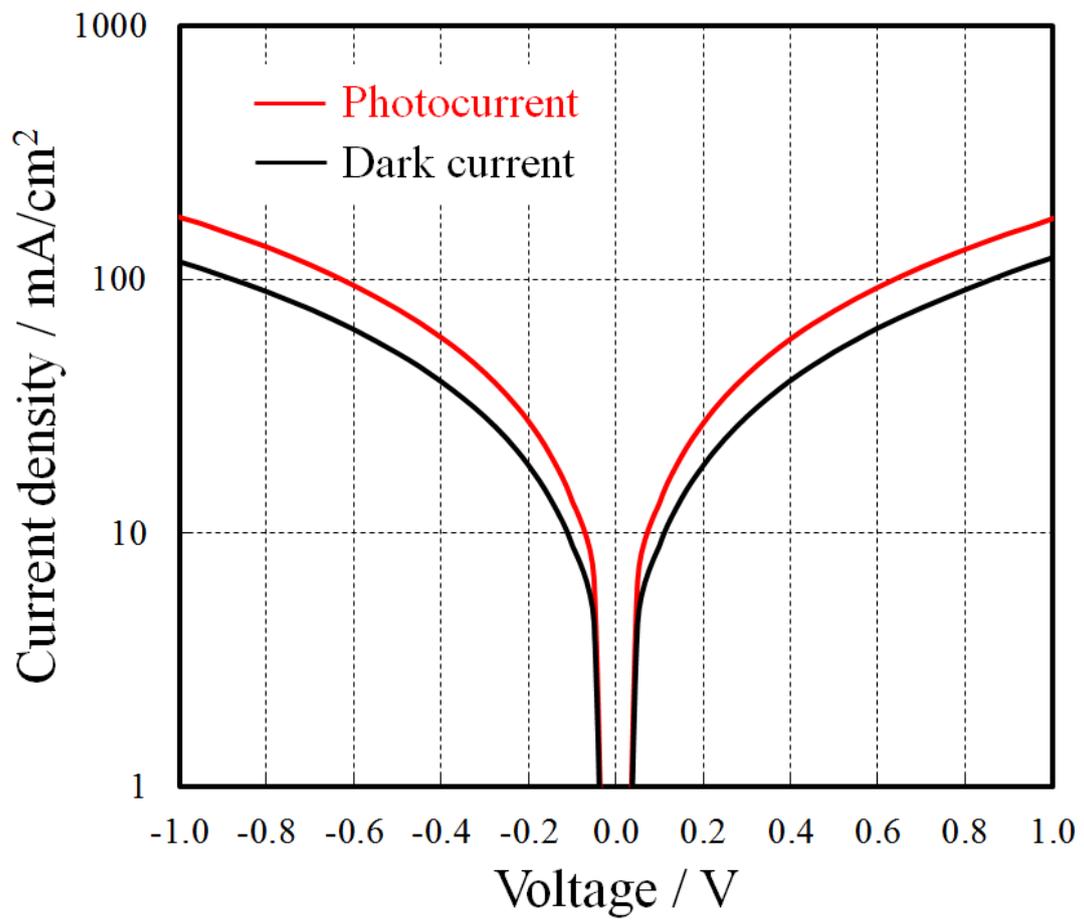


図 5.10 ソーラーシミュレータで測定した試料 4 の J-V 特性

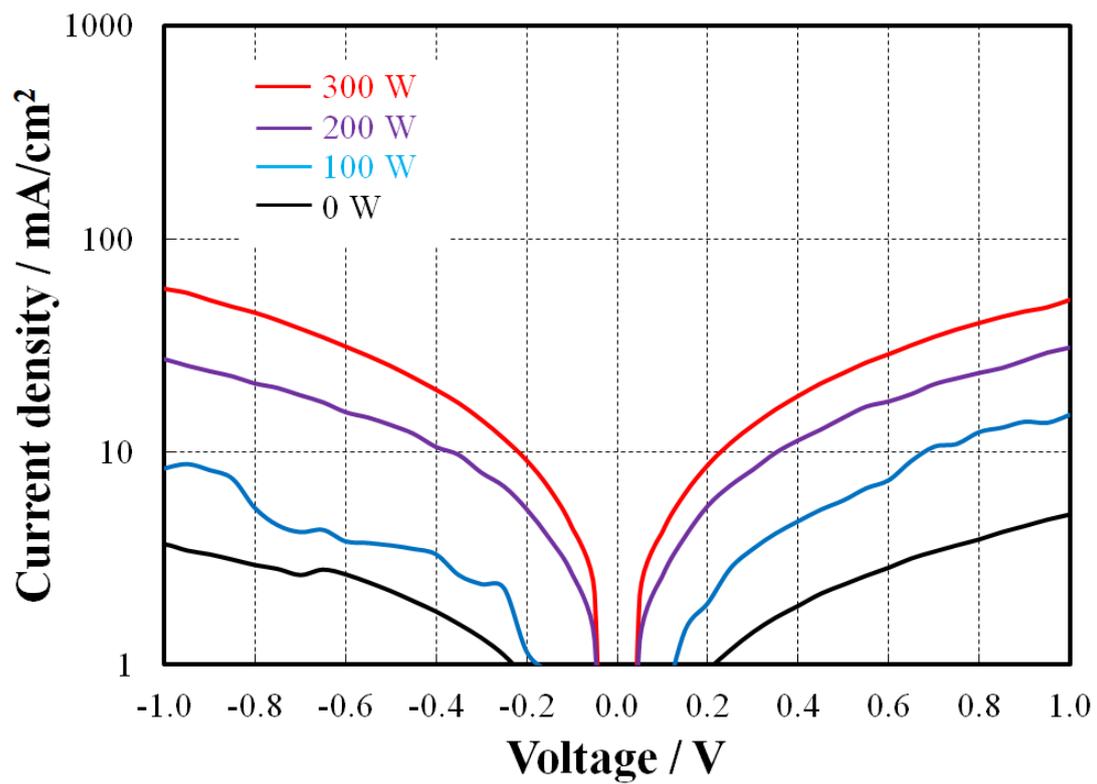


図 5.11 ソーラーシミュレータで測定した各試料の J-V 特性

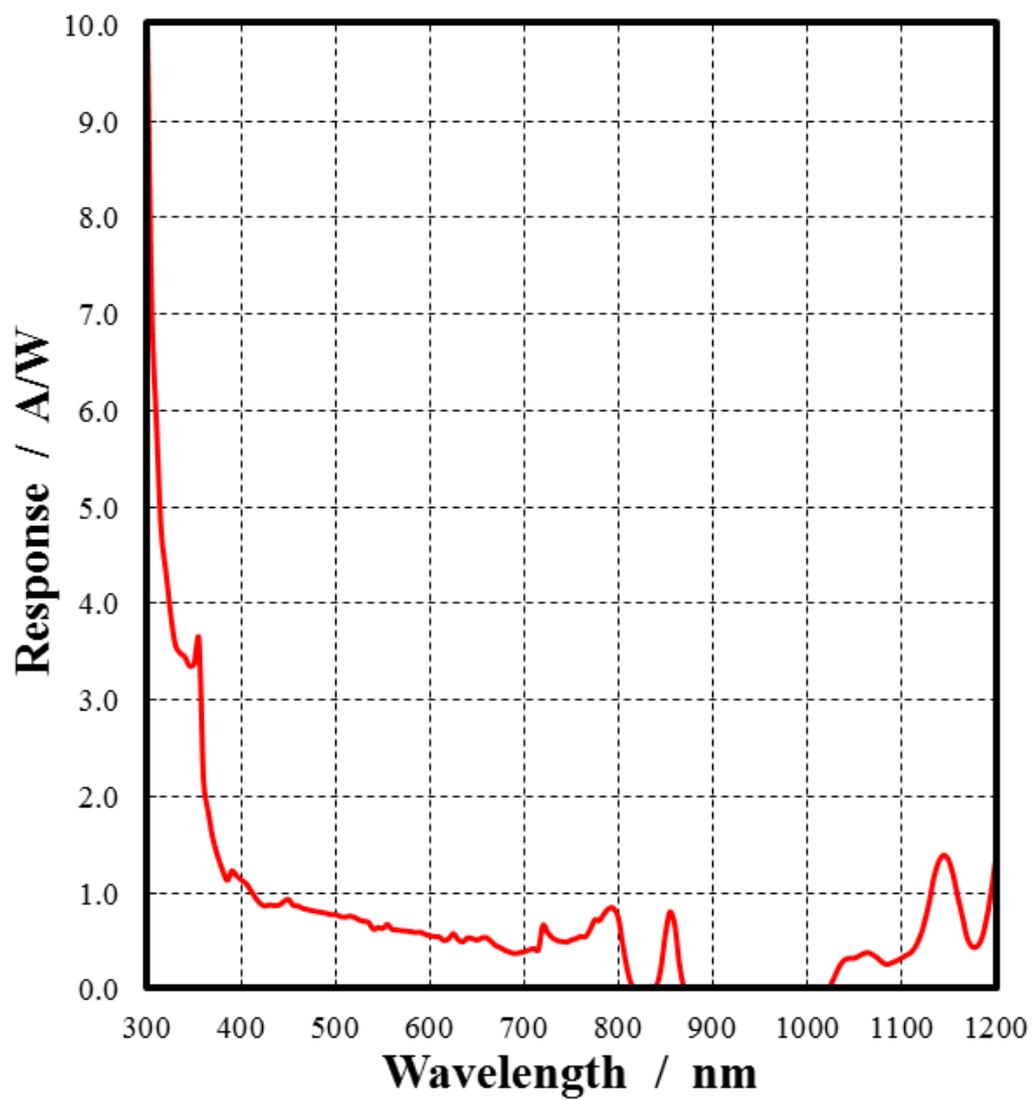


図 5.12 試料 4 の光応答性

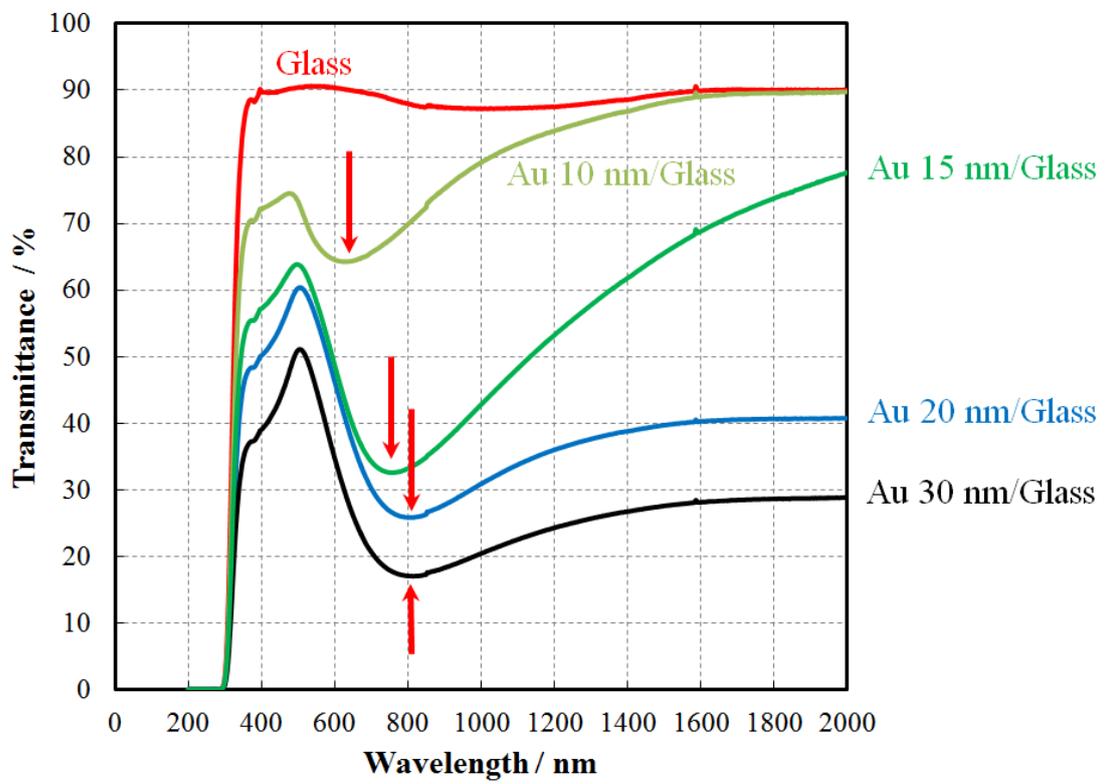


図 5.13 ガラス基板上の Au 薄膜の透過率 (赤矢印がプラズモン共鳴吸収)

5.4 まとめ

マイクロ波表面波プラズマ CVD において，グラフェンベース材料に RF 基板バイアスを印加することにより，多層グラフェン/アモルファスカーボン混合膜のアモルファスカーボンの含有量を制御できることを示し，バンドギャップはラマン散乱の I_{2D}/I_G 比および I_{2D}/I_D 比の間で，比例関係があることを明らかにした．グラフェンベース材料に RF 基板バイアスを印加することにより，バンドギャップを 2.7 eV~3.2 eV に制御できることを示した．RF 基板バイアスの増大により，カーボン膜のアモルファスカーボン含有量を制御できることが分かった．多層グラフェン/アモルファスカーボンの混合膜により，光導電効果を確認し，波長 1000 nm 以上でも光感度があることを明らかにした．本研究では，アモルファスカーボン量が多いと，光導電効果が顕著であった．Au の膜厚を変化させることで，プラズモン共鳴吸収波長を 600 nm~800 nm で制御できることを示した．

本研究の新規性は，グラフェンベース材料に RF 基板バイアスすることで，バンドギャップ制御できることを示したことである．

参考文献

- [1] W. Saslow, T. K. Bergstresser, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 354 (1966).
- [2] K. P. O' Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2924 (1991).
- [3] J. W. McClure, *Phys. Rev.*, **108**, 612 (1957).
- [4] Y. Yoshida, H. Ogura, *Vacuum*, **59**, 459 (2000).
- [5] H. Sugai, I. Ghanashev, K. Mizuno, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3523 (2000).
- [6] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. *Science*, **320**, 1308 (2008).
- [7] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 463 (2008).
- [8] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
- [9] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [10] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano*, **4**, 2865 (2010).
- [11] Y. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature*, **459**, 820 (2009).
- [12] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science*, **313**, 951 (2006).
- [13] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- [14] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P. C. Eklund, *NANO Lett.*, **6**, 2667 (2006).
- [15] J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Monos, B. C. Holloway, V. P. Mammana, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1265 (2004).
- [16] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **26**, 4514 (1982).
- [17] P. Lespade, R. Al-Jishi, M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **20**, 427 (1982).
- [18] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007).
- [19] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [20] E. A. Davis, N. F. Mott, *Philos. Mag.*, **22**, 903 (1970).
- [21] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008).
- [22] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [24] S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, J. Robertson, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3783 (2001).

第六章

結論

熱 CVD とマイクロ波表面波プラズマ CVD でグラフェン成長を行い、その物性の評価・比較を行った。プラズマ由来の紫外光と荷電子粒子がグラフェンに与える影響を明らかにした。アモルファスカーボンの水素プラズマ処理により、低コストで簡易にグラフェン化することを明らかにした。マイクロ波表面波プラズマ CVD で基板から垂直に配向した 2 次元カーボンナノウォールを成長し、酸化グラフェンで用いるような還元処理をすること無く透明導電膜を作製できることを明らかにした。マイクロ波表面波プラズマ CVD で、成長中に RF 基板バイアスを制御することで、グラフェンベース材料のバンドギャップ制御が可能であり、その膜の光電導性を明らかにした。以下、各章で得られた結論を示す。

第二章

熱 CVD では、1 層から 2 層グラフェンが成長しやすい。産業応用の観点から、他の基板にグラフェンを転写する際に不純物生成やグラフェンの損傷無く安定して転写するためには、2 層以上の多層グラフェンが望ましい。マイクロ波表面波プラズマ CVD により、1000 °C において、多層グラフェンの移動度は $3800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、透過率 92 % (@550 nm) およびシート抵抗 $4 \text{ k}\Omega/\square$ を得た。グラフェンは、600 nm 以上の長波長でも透過率が低下しないことを明らかにし、ITO におけるフリーキャリア吸収は存在しないことが分かった。マイクロ波表面波プラズマ CVD では、多層グラフェンが成長しやすく、熱 CVD では 2 層程度の高品質のグラフェンを得ることができるが、用途に応じて双方の作製プロセスで作り分ける必要がある。

第三章

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD は、成長中にプラズマ光に 325 nm 以下の紫外光が含まれていることを示した。CVD にグリッドを挿入することで、プラズマ由来の紫外光を遮断することが可能となりグラフェンに入る欠陥を低減でき、また、結晶サイズを 3 倍に改善できることが明らかになった。その結果、キャリア移動度が大幅に改善しシート抵抗 $265 \Omega/\square$ 、透過率 89 % (@550 nm) を得た。本研究から、イオンによる影響はほぼ無視できることが分かった。

本研究で用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD を用い、アモルファスカーボンを水素プラズマ処理することでグラフェン-Au 材料が得られることを明らかにした。Au 微粒子の粒径は大よそ 5 nm であることを明らかにした。成長したグラフェンの層数が 7 層であることを明らかにした。

第四章

マイクロ波表面波プラズマ CVD を用い、Si 基板上にカーボンナノウォールを成長する条件を明らかにした。成長中に Si 基板に正の電位を印加することで、カーボンナノウォールの結晶性が改善された。本研究では、DC 印加バイアスによりラマン散乱スペクトル強度比 I_D/I_G が 1.67 から 0.35 の間で変化することが分かり、カーボンナノウォールの長さも制御できることが分かった。TEM の評価結果から、基板と平行に約 10 nm グラフェンが成長した後に、基板に垂直な方向にカールし、カーボンナノウォールが形成されることを明らかにした。基板から剥離したカーボンナノウォールを PET 上スピンコートし、そのシート抵抗と透過率を測定したところ、DC 印加バイアス 36.5 V の試料でシート抵抗 52 k Ω / \square 、透過率 81 % (@550 nm) であった。

第五章

マイクロ波表面波プラズマ CVD において、グラフェンベース成長中に RF 基板バイアスを印加することにより、多層グラフェンとアモルファスカーボンからなる混合膜のアモルファスカーボンの組成比（含有量）を制御できることを示し、これにともない sp^2 カーボンのみでバンドギャップを制御することを明らかにした。バンドギャップは、ラマン散乱の I_{2D}/I_G 比および I_{2D}/I_D 比の間で、比例関係があることを明らかにした。マイクロ波表面波プラズマ CVD においてグラフェンベース材料に RF 基板バイアスを印加することにより、バンドギャップを 2.7 eV~3.2 eV に制御できることを示した。多層グラフェンとアモルファスカーボンの混合膜により、光導電効果を確認し、波長 1000 nm 以上でも感度が存在することを確認した。Al 成長基板上に多層グラフェンとアモルファスカーボンの混合膜を成長し、デバイス構造を作製するためその表面に Au を堆積し、その Au の膜厚を変化させることでプラズモン共鳴吸収波長を 600 nm~800 nm で制御できることを示した。

最後に、マイクロ波表面波プラズマ CVD が産業界で活用される日を願って、本研究を終了するものとする。

業績リスト

参考論文

(査読あり)

1. Effect of UV Light Irradiation and Ion Collision on Quality of Multilayer Graphene by Microwave Surface-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition
Susumu Ichimura, Yasuhiko Hayashi, Masayoshi Umeno
Diamond and Related Materials, vol. 66, pp. 157-162 (2016).
第三章の研究成果を含む発表論文
2. DC Biasing Effects on Properties of Carbon Nanowalls by Microwave Surface-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition and Towards Transparent Electrode
Susumu Ichimura, Yasuhiko Hayashi, Masayoshi Umeno
Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol. 41[3], pp. 229-233 (2016).
第四章の研究成果を含む発表論文
3. Multilayer Graphene/Amorphous Carbon Hybrid Films Prepared by Microwave Surface-wave Plasma CVD: Synthesis and Characterization
Susumu Ichimura, Yasuhiko Hayashi, Masayoshi Umeno
Surface and Interface Analysis, (Accept 09-Aug-2016).
第五章の研究成果を含む発表論文

(査読なし)

1. マイクロ波表面波プラズマCVDによる多数層グラフェン合成と紫外光カットによる高品質化
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
電子情報通信学会技術研究報告, ED2015-17, CPM2015-2, SDM2015-19, pp.5-10, (2015).
2. マイクロ波表面波プラズマによるオールカーボン p-i-n 太陽電池
ギミレ デリプ, スディーブ アディカリ, 市村 進, 内田秀雄, 脇田紘一, 梅野正義
電子情報通信学会技術研究報告, ED2014-22, CPM2014-5, SDM2014-20, p.19-26, (2014).

学会発表

1. Evaluation of an Oxygen Reduction Reaction Material Synthesized by Microwave Surface-Wave Plasma Chemical Vapor Deposition (Poster)
Susumu Ichimura, Toru Iijima, Tomoharu Tokunaga, Yasuhiko Hayashi, Masayoshi Umeno
The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, AMTC, Vol. 5, pp. 158-159 (Nagoya, 2016-5).
2. Development of Carbon Nanotube Yarn without Binder and that In-situ TEM Observation during Voltage Applying (Poster)
Tomoharu Tokunaga, Toru Iijima, Susumu Ichimura, Yasuhiko Hayashi, Katsuhiko Sasaki, Takahisa Yamamoto
The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, AMTC, Vol. 5, pp. 58-59 (Nagoya, 2016-5).
3. Synthesis of graphene by Microwave Surface Wave Plasma CVD (Poster)
S. Ichimura, Y. Hayashi and M. Umeno
第 25 回日本 MRS 年次大会, C1-P9-010 (横浜市, 2015-12).
4. Super-strong and ultra-lightweight carbon nanotube spinning threads from carbon nanotube forest towards low-carbon societies (Oral)
Yasuhiko Hayashi, Toru Iijima, Daisuke Suzuki, Hiroshi Kinoshita, Tomoharu Tokunaga,
Susumu Ichimura, Zaw Lin, Karthik Paneer Selvam, Takeshi Nishikawa
28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 12P-7-14 (Toyama, 2015-11).
5. マイクロ波表面波プラズマ CVD による多数層グラフェン合成と紫外光カットによる高品質化 (口頭発表)
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 25 回日本赤外線学会, 10 (春日井市, 2015-10).
6. 熱 CVD およびマイクロ波表面波プラズマ CVD 併用による多数層グラフェンの合成 (口頭発表)
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会, 14p-2T-9 (名古屋市, 2015-9).

7. マイクロ波表面波プラズマ CVD 法によるグラフェンの合成 (口頭発表)
市村 進, 林 靖彦, 梅野 正義
第 12 回 Cat-CVD 研究会, OP-10 (名古屋市, 2015-7).
8. Fabrication and properties of ultralight weight carbon nanotube yarn by dry spinning process (Oral)
Yasuhiko Hayashi, Toru Iijima, Yuki Uesugi, Susumu Ichimura, Tomoharu Tokunaga
NT15, P365 (Nagoya, 2015-6).
9. マイクロ波表面波プラズマ CVD による多数層グラフェン合成と紫外光カットによる高品質化 (口頭発表)
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-D7-20 (平塚市, 2015-3).
10. CH₄ を用いたマイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン合成 (ポスター発表)
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 47 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム, 3P-25
(名古屋市, 2014-9).
11. マイクロ波表面波プラズマ CVD によるグラフェン成長と余剰カーボン膜の除去方法
(口頭発表)
市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-D5-5 (相模原市, 2014-3).
12. All carbon solarcell by microwave surface wave plasma CVD (Oral)
Dilip. C. Ghimire, S. Adhikari, S. Ichimura, H. Uchida, K. Wakita and M. Umeno
第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-D6-11 (相模原市, 2014-3).
13. Synthesis and Evaluation of Graphene by Microwave Surface Wave Plasma CVD
S. Ichimura, Y. Hayashi and M. Umeno (Poster)
第 23 回日本 MRS 年次大会, P-P11-004 (横浜市, 2013-12).
14. マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボン膜の光電流の分光感度特性 (口頭発表)
市村 進, Dilip. C. Ghimire, Sudip Adhikari, 内田 秀雄, 脇田 紘一, 林 靖彦, 梅野 正義
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-D1-12 (京田辺市, 2013-9).

15. PIN-all carbon solar cell by microwave surface wave plasma CVD (Oral)

Dilip. C. Ghimire, S. Adhikari, S. Ichimura, H. Uchida, K. Wakita, and M. Umeno
JSAP-OSA Joint Symposia, 17p-D4-4 (kyotanabe, 2013-9).

16. マイクロ波表面波プラズマ CVD によるカーボン薄膜太陽電池 (ポスター発表)

梅野 正義, ギミレ チャンドラ, スディーブ スニル, 市村 進, 内田 秀雄, 脇田 紘一
第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, S-11 (金沢市, 2013-5).

謝辞

本研究をまとめるにあたり，終始懇切なるご指導を賜った岡山大学大学院自然科学研究科 林靖彦教授に心から感謝申し上げます。本論文を査読頂いた岡山大学大学院自然科学研究科 鶴田健二教授，山下善文准教授に感謝申し上げます。また，実験装置の提供および有益な討論を頂いた中部大学 梅野正義客員教授（名古屋工業大学名誉教授）に厚く御礼申し上げます。

実験のアドバイスおよび有益な討論を頂いた，中部大学 脇田紘一特任教授，中部大工学部 内田秀雄准教授，中部大学 水谷孝客員教授（名古屋大学名誉教授）および名古屋工業大学 神保孝志名誉教授に感謝申し上げます。

電気炉の借入を頂いた中部大学 吉田拓矢助教に感謝申し上げます。

グラフェンの物性評価に関して助言頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所 沖川侑揮博士に感謝申し上げます。

透過型電子顕微鏡用試料薄片化方法に関してご指導・助言頂いた岡山大学大学院自然科学研究科 竹元嘉利准教授に感謝申し上げます。

透過型電子顕微鏡の操作方法や像の解釈をご教授頂いた，名古屋大学 山本剛久教授，名古屋大学 荒井重勇特任准教授，名古屋大学大学院工学研究科 徳永智春助教および岡山大学 飯島徹博士に感謝申し上げます。

実験を行うに当たり協力頂いた，中部大学 Dr. Dilip. C. Ghimire 氏，岡山大学大学院自然科学研究科博士前期課程 下侑馬君，上杉祐生君，運天政貴君および吉田弥伸君に感謝申し上げます。