

プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積 CVD 合成

— 高スループットプロセスを目指して —

長谷川 雅考^{1,2*}、津川 和夫²、加藤 隆一²、古賀 義紀²、
石原 正統^{1,2}、山田 貴壽^{1,2}、沖川 侑揮^{1,2}

グラフェンの合成技術は熱CVD法が世界の潮流となっている。グラフェンによる透明導電フィルム等の工業利用実現のためには、さらなる高スループット生産が必要である。我々はいち早くプラズマCVD法を取り入れ、グラフェンの高速・大面積成膜技術の開発に取り組んできた。この論文では透明導電フィルム利用に向けた、グラフェンの高速・大面積プラズマ成膜プロセス開発について報告し、不純物混入の解決、グラフェン核形成密度の低減による品質向上等について報告する。

キーワード: グラフェン、プラズマ CVD、高速大面積成膜、高スループット、透明導電フィルム

High quality large-area graphene synthesis with high growth rate using plasma-enhanced CVD

– Toward a high throughput process –

Masataka HASEGAWA^{1,2*}, Kazuo TSUGAWA², Ryuichi KATO², Yoshinori KOGA²,
Masatou ISHIHARA^{1,2}, Takatoshi YAMADA^{1,2} and Yuki OKIGAWA^{1,2}

The current trend in graphene synthesis is to use thermal chemical vapor deposition (CVD) at temperatures of 1000 °C or higher. For industrial use of graphene as transparent conductive films, higher throughput of graphene synthesis is necessary. We were among the first to adopt the plasma-enhanced CVD method, and have developed a process of high-speed large-area deposition for transparent conductive film applications. The development and a method to remove impurities from the process are presented in this paper. We report improvement in graphene film quality and other properties by decreasing the nucleus density using plasma-enhanced CVD.

Keywords: Graphene, plasma CVD, large area synthesis, high growth rate, high throughput, transparent electrode

1 はじめに

グラフェン^[1]は炭素原子のハニカム格子で構成され、原子一個分という極限の薄さを有する膜である。グラフェンはたいへんユニークなバンド構造（ゼロバンドギャップ、線形分散）を有し、これにより高いキャリア移動度、波長に依存しない光吸収（一層で2.3%を吸収）等、稀有な電子的、光学的特長を有する。さらにスズ添加酸化インジウム（ITO）^[2]等にはない屈曲性を有するため、数層のグラフェンをフレキシブルな有機LED、太陽電池、ディスプレイ等の透明電極材料として利用する試みが進んでいる。

グラフェンの透明電極応用には、大面積で高品質かつ高スループットのグラフェン製造技術の確立が必須である。グ

ラフェンの製造法として、グラファイトの機械的剥離法^{[1][3]}、酸化グラフェンの液相剥離^[4]、SiCの熱分解^[5]等、さまざまな手法が開発されてきたが、透明電極利用に向けた製造法としては遷移金属、特に銅表面への化学気相蒸着法(CVD)が現時点で最も可能性が高い。銅は一層あるいは二層のグラフェンを合成するのに適した基材であり、熱CVDによる合成法開発が精力的に進められ、高導電性等品質が向上してきた^{[6][7]}。一方、透明電極利用に向け、現状の熱CVDはスループットが不十分であり、合成時間の大幅な短縮が求められている。この論文では産総研で取り組んできたプラズマを援用するグラフェンの高品質かつ高スループットのCVD合成法確立の試みについて紹介する^{[8]-[16]}。

1 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5、2 技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5

1. Nanomaterials Research Institute, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: hasegawa.masataka@aist.go.jp, 2. Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes, Graphene Division Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

Original manuscript received March 10, 2016, Revisions received April 27, 2016, Accepted May 26, 2016

2 合成用基材の準備と不純物混入の抑制

銅箔を基材とするグラフェンの CVD 合成では、合成前の銅箔の表面洗浄技術が特に重要である。さらにプラズマを援用する CVD (プラズマ CVD) では、プラズマ照射による反応容器内部から放出される不純物、特にプラズマを励起するためのアンテナの部品である石英由来のシリコンのグラフェンへの混入を避ける必要がある。

市販の銅箔は表面の酸化を防止するため防錆処理が施されている。また防錆処理被膜が施された銅箔でも表面は通常、薄い酸化物で覆われている。良質なグラフェンの合成のためには、これら銅酸化物および防錆処理被膜を丁寧に除去する必要がある。グラフェンの熱 CVD 合成では、銅箔基材の電解洗浄およびそれに続く反応容器内の 1000 °C 程度の高温処理が銅酸化物と防錆処理膜の除去に有効である。さらに銅箔の表面平坦性を向上するため、電解洗浄および高温処理前の化学機械研磨 (CMP) も有効である^{[17][18]}。一方、電解洗浄は湿式であり、CVD 合成作業までに再度汚染の可能性があることが課題である。したがって CVD 法とより相性の良い洗浄法の開発が望まれる。この研究ではプラズマを利用することができるので、プラズマによる銅箔表面の洗浄法を確立することによって、反応容器中で連続的に基材表面の洗浄とグラフェンの合成を行うことができる。これにより再汚染を防止することが可能となる。

プラズマを利用するプロセスでは、プラズマを安定に維持するために不活性ガスを添加することが多く、その目的のため一般にアルゴンが使用される。一方反応容器壁等からの不純物放出の原因となるスパッタリングの観点からは、より軽い不活性ガス元素を利用することが望ましい。^{[19][21]}。そこで、最も軽い不活性ガス元素であり小さいスパッタ取率が期待できるヘリウムを用いて、グラフェンのプラズマ CVD 合成を試みた。

図 1 は表面波マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図である^[13]。マイクロ波伝搬のための導波管が反応容器に接続されている。導波管にはスロットアンテナが装備され、石英窓を通して反応容器内にマイクロ波を放射する。表面波プラズマの場合、高密度のプラズマが石英窓の表面に沿って励起される。表面波プラズマでは 2.45 GHz のマイクロ波によって励起されるプラズマのカットオフ密度 $7.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ を超える高密度のプラズマが石英窓表面に沿って励起される^{[22][27]}。マイクロ波は生成した高密度のプラズマを貫通することができず、銅箔基板は直接マイクロ波にさらされることはない。したがって低温から高温にわたって広い範囲での基材の温度管理が容易である^{[10][11][14]}。

グラフェン合成用の基材として厚さ 33 μm のタフピッチ

銅箔 (純度 99.7 %) を使用した。Ar/H₂ および He/H₂ の 2 種類の混合ガスを用いて、銅箔のプラズマ前処理を比較した。銅箔基材は石英窓から 50 mm に配置し、基材温度を 350 ~ 400 °C に保持した。前処理の時間は 1 分とした。プラズマ前処理による銅箔表面の洗浄効果は、X 線光電子分光法 (XPS) (アルバックファイ社、Phi ESCA モデル 5800X, AlK α) により確認した。XPS 測定は、プラズマ洗浄後に反応容器から取り出して行った。洗浄後の大気暴露による銅箔表面の多少の酸化が不可避であるので、すべての試料について同一条件で XPS 測定を行い、スペクトルを比較した。

反応容器内での銅箔基材のプラズマ前処理に続いて、He/H₂/CH₄ と Ar/H₂/CH₄ の 2 種類の混合ガスを用いてグラフェンのプラズマ CVD 合成を行った。堆積時間は 20 分とした。合成したグラフェン膜をラマン散乱分光 (XploRa, HORIBA、スポットサイズ 1 μm 、励起光 638 nm)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) (JEOL-2100F、加速電圧 200 KV、EDS 検出器 JED-2300F)、XPS で評価した。断面 TEM 観察用試料をガリウム集束イオンビーム加工で作製するために、合成したグラフェン表面に非晶質炭素薄膜を蒸着して補強した。TEM 観察は加速電圧 300 keV で行った。

図 2 は購入したそのままのタフピッチ圧延銅箔基板の XPS サーベイスpekトルである。これらのピークは Cu 3d、3p、3s、2p、2s および Cu オージェに対応するピークに帰属される^[28]。さらに C 1s と O 1s のピークが強度の小さい Si 2p、N 1s とともに観測された。これらはタフピッチ圧延銅箔の表面を保護するためにコーティングされている窒素を含む有機ケイ素および炭化水素化合物を起源とする。この研究ではプラズマ前処理により銅箔基材表面の不

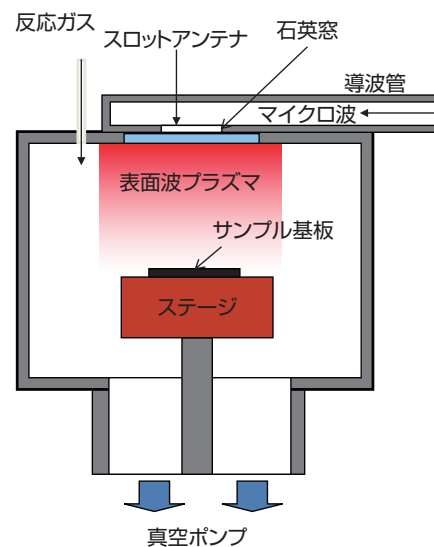


図1 表面波励起マイクロ波プラズマCVD装置の概略図^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

純物の除去を試みた。

図3にプラズマ前処理前後に観察した銅箔基材のXPS高分解能スペクトルを比較した。まず、プラズマ処理による銅箔表面の銅酸化物の除去をO 1sの信号により調べた。O 1sの結合エネルギースペクトルを図3(a)に示す。Ar/H₂によるプラズマ前処理の場合、O 1sピークが購入したそ

のままの銅箔基材と同様に観測され、酸素はこのプラズマ処理によりうまく除去されなかったことを示す。さらに、ピークはより明瞭に分離されており、一定量の酸化物がAr/H₂プラズマ処理の間に新たに形成されたことを示唆する。これとは対照的にHe/H₂プラズマ処理ではO 1sピークは消失しており、酸素が効率的に除去されたことを示している。

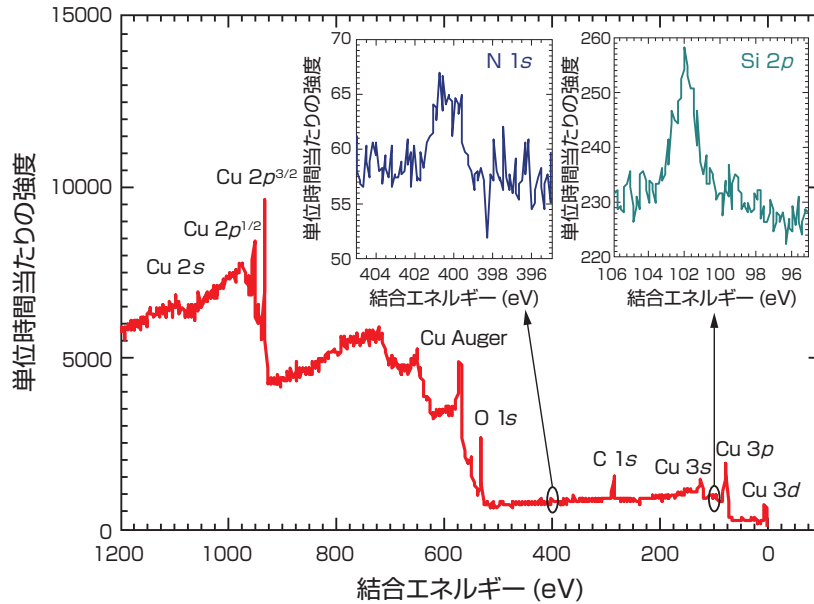


図2 プラズマ処理前のタフピッチ銅箔のXPSスペクトル^[13]

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

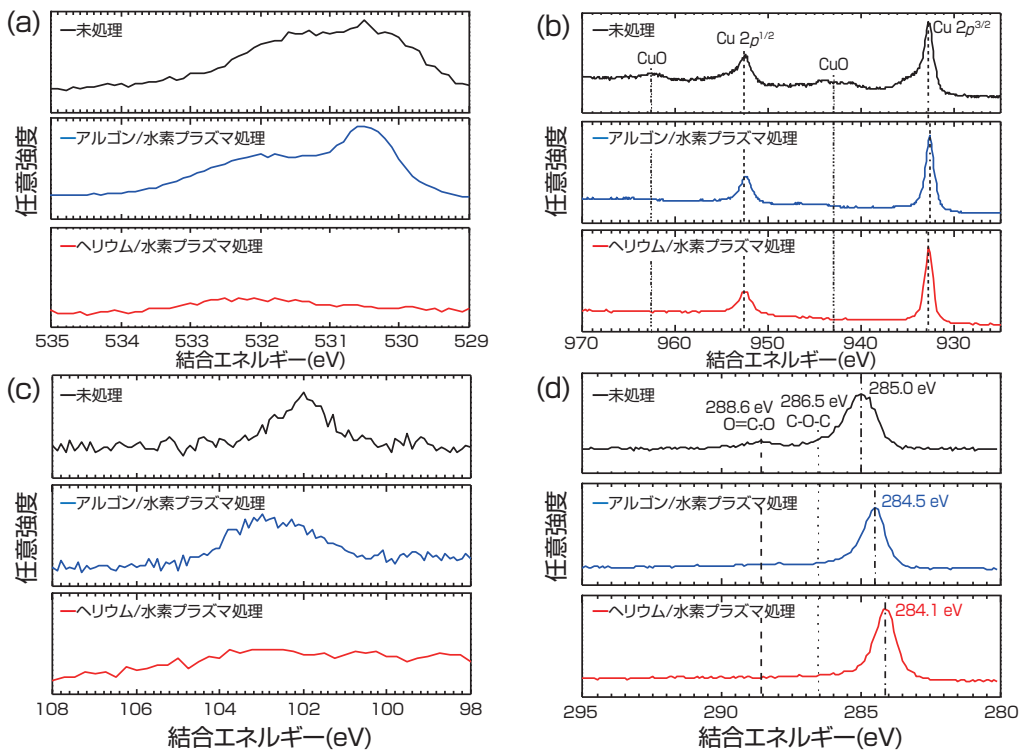


図3 プラズマ処理と、未処理で測定した銅箔のXPSスペクトル^[13]

(a) O 1s 結合エネルギー、(b) Cu 2p 結合エネルギー、(c) Si 2p 結合エネルギー、(d) C 1s 結合エネルギーピーク。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

次に図 3 (b) に示すように、Cu 2*p* の結合エネルギースペクトルを調査した。購入したそのままの銅箔基材では、スピン-軌道スプリッティングによる 2*p*^{3/2} (933 eV)、2*p*^{1/2} (953 eV) とともに、二価の銅酸化物に起因するそれぞれのサテライトピーク (942.5 eV および 963 eV) を観測した^{[29]、[33]}。購入したそのままの銅箔の Cu 2*p*^{3/2} ピークは高エネルギー側に幅が広がっているが、これは Cu (OH)₂、CuO 等の二価の銅酸化物によるものである^{[29]、[33]}。Ar/H₂ プラズマ前処理の場合には、二価銅に起因する Cu 2*p*^{3/2} のメインピークの高エネルギー側のショルダーとサテライト (934.5 eV および 942.5 eV) は消失している。一価の銅酸化物 (Cu₂O) による成分が 932.5 eV と 952.5 eV 近辺にまだ残っている^{[29]、[33]}。以上より、購入したそのままの銅箔基材表面は、二価の銅酸化物が一価の銅酸化物 (Cu₂O) / 銅 (Cu) を覆っていることが分かった。Ar/H₂ プラズマ前処理により、二価の銅酸化物は基板から完全に除去されたが、一価の銅酸化物 Cu₂O は除去されずに表面に残留した。一方 He/H₂ プラズマ前処理後のスペクトルでは、一価の銅酸化物 Cu₂O、二価の銅酸化物 Cu (OH)₂、および CuO に起因するピークおよびピーク幅の広がりも観察されず、純銅の Cu 2*p*^{1/2} および Cu 2*p*^{3/2} に起因するピークのみ観察された。これは He/H₂ プラズマ処理後には図 3(a) に示すように、銅箔表面の銅酸化物に関連する一切の O 1*s* 信号がなかったことと整合する。以上の結果は、He/H₂ プラズマ前処理が銅箔表面の銅酸化物を除去するのに非常に有効であることを示している。

次に、図 3 (c) に示すように、Si 2*p* の結合エネルギーの XPS スペクトルにより銅箔基材上のシリコンの不純物の除去を調べる。購入したそのままの銅箔基材表面で、Si 2*p* の結合エネルギーの領域に 102 eV のピークを観察した。シリコン等のシロキサン化合物が工場出荷前に銅箔基材表面の保護コーティングとして施されたと考えられる。シリコン化合物の Si 2*p* の結合エネルギーは、シロキシユニット^{[34]、[35]} とシリコン酸化物^[36] の酸化状態とに依存する。シリコン原子に結合する酸素の個数が増加すると、Si 2*p* の結合エネルギーが 101 eV から 103 eV にシフトする。図 3 (c) に示す Si 2*p* の 102.0 eV の結合エネルギーはちょうど PDMS (poly-(dimethylsiloxane)) に対応している^{[34]、[35]}。Ar/H₂ プラズマ前処理の場合、Si 2*p* に起因する 103.0 eV のピークが新たに出現したが、購入したそのままの銅箔の 102.0 eV の Si 2*p* のピーク強度はわずかに減少した。Ar/H₂ プラズマ前処理による 103.0 eV の Si 2*p* のピークが出現した理由は二つ考えられる。第一の理由は PDMS の酸化であり、図 3 (c) のように CH₃SiO₂ ユニット (PDMS) の酸化による CH₃SiO₃ シロキシ単位の形成を示す。第二の理由

は、Ar/H₂ プラズマの石英窓のエッチングによる SiO₂ の形成である。それとは対照的に、He/H₂ プラズマ前処理後の場合 Si 2*p* のピークは完全に消失した。以上のように、He/H₂ プラズマ前処理は銅箔表面のシリコン酸化物を含むシリコン不純物を効果的に除去し、さらに石英窓のプラズマエッチングを効果的に抑制することが分かった。

さらに、購入した銅箔基材に施される保護コーティング材料を明らかにするため、図 3 (d) に示すように C 1*s* 領域の XPS スペクトルを観察した。購入したそのままの銅箔では、285.0 eV、286.5 eV、288.6 eV の 3 つのピークがあった。285 eV に観測された強いピークは、主に sp³ 混成状態の C-C、C-H 結合グループによるものである^[37]。286.5 eV に観測されたショルダーピークはエーテル/フェノール成分の C-O-C 結合によるものであり、288.5 eV に観測された最も高い結合エネルギーはエステル/カルボキシル成分の O=C-O 結合に起因する^[37]。さらに図 2 のサーベイスpektrルの挿入図のように、400.2 eV に位置する窒素原子の存在も認められる。これは、O=C-O、C-O-C、C-C、C-H 基と N 元素を含む別の銅箔の防錆剤を示唆するものである。ベンゾトリアゾール (BTAH) が有効な銅の防錆剤として利用されていることはよく知られている^{[38]、[39]}。BTAH (C₆H₅N₃) は O=C-O、C-O-C の官能基を有していないが、Finšgar らは 10 mM の BTAH を含む 3 % NaCl 溶液中で 1 時間の処理後の銅表面の XPS スペクトルで C 1*s* を観察し^[38]、炭素質種の酸化が生じたか、銅の表面に酸化した炭素化合物が吸着したことを示唆した。彼らの報告したスペクトルは、図 3 (d) の購入したままの銅箔基材のスペクトルにたいへんよく似ている。彼らは角度分解 XPS 測定を用いて、銅箔基材の最表面で、572.6 eV での Cu-BTAH 複合体のオージェ Cu-L₃M_{4,5}M_{4,5} 領域の信号を観察した。我々の測定は角度分解型ではないので、オージェ Cu 領域での Cu-BTAH 複合体の信号は観察することができなかった。

Ar/H₂ によるプラズマ前処理後、プラズマ未処理基板に対して観察された 285 eV の C 1*s* のピークは鋭くなり、288.6 eV と 286.5 eV のピークは消失した。これは Ar/H₂ プラズマ前処理により BTAH は簡単に分解されることを意味する。285.0 eV の C 1*s* ピークは Ar/H₂ プラズマ前処理により 284.5 eV にシフトした。284.5 eV の結合エネルギーは、正確に PDMS に対応する^[35]。したがって PDMS は Ar/H₂ プラズマ前処理後の銅箔基材上にほぼ残留していた。このことは、Ar/H₂ プラズマ前処理後の図 3 (a) の O 1*s* (532.0 eV) および図 3 (c) の Si 2*p* (102.0 eV) における PDMS の存在と矛盾しない。He/H₂ プラズマ前処理後の、284.1 eV で観測された結合エネルギーピークは、sp² 結合で構成される HOPG のものに対応する^{[40]、[41]}。ラマン測

定からそれらは非晶質の sp^2 炭素膜であることが分かった。

He/H₂ プラズマ前処理および Ar/H₂ プラズマ前処理の効果の差は、ヘリウム、アルゴンによる SiO₂ のスパッタ率の違いに起因すると考えられる。表面波プラズマ CVD の場合、高密度プラズマが石英窓の近傍に励起されるため、石英窓のスパッタリングによるプラズマ中へのシリコンと酸素との混入が主たる問題であり、基材上へのこのような不純物の堆積を抑制する必要がある。Sigmund のスパッタリングの基本的な理論によれば、スパッタリング収率は標的とイオンの原子量と原子番号に依存する^[20]。イオンエネルギーが 100 ~ 600 eV の場合、アルゴンイオンによる石英 (SiO₂) のスパッタリング収率はヘリウムより 2.5 から 3.8 倍大きい。He⁺、Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺ の SiO₂ 基板に対するイオン衝突の分子動力学シミュレーションが報告されている^[21]。SiO₂ 基板に対するスパッタリング収量は衝突するイオンの原子番号とともに増加した。これらのイオンの中で最も軽い He はエネルギーが 100 eV であっても SiO₂ 表面の原子に有効にエネルギーを与えることができず、スパッタリング収率がほぼゼロであることを示した。一方 Ar イオンは SiO₂ を効果的にスパッタリングすることが分かった^[21]。したがって、He/H₂ プラズマ前処理により、石英窓から放出されるシリコンと酸素が銅箔基材に堆積することを抑制することが可能であり、銅箔基材表面を効果的に清浄化することが可能であることが明らかとなった。

Ar/H₂ および He/H₂ プラズマで前処理された銅箔基材へのグラフェンの合成を Ar/H₂/CH₄ および He/H₂/CH₄ とで実施し、前処理なしの場合と比較した。図 4 にプラズマ CVD 法で合成したグラフェンのラマンスペクトルを示す。He/H₂/CH₄ を用いたプラズマ CVD により、購入したままの銅箔基材で、D'バンドに重なる G バンド (1520 cm⁻¹) と D バンド (1320 cm⁻¹) が観測された。しかし、プラズマ前処理を施していない購入したそのままの基材では 2D バン

ドは観測できなかった。Ar/H₂ プラズマ前処理に引き続く Ar/H₂/CH₄ プラズマ CVD の場合、2D バンド (2650 cm⁻¹) が G バンドの半分の強度で観測された。He/H₂ プラズマ前処理に続く He/H₂/CH₄ プラズマ CVD の場合、2D バンド (2650 cm⁻¹) と G バンドがほぼ同じ強度で観測された。この結果を後述する透過電子顕微鏡観察と合わせて検討した結果、He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材へ低温 (350-400 °C) で He/H₂/CH₄ を用いてプラズマ CVD で合成したグラフェンの結晶性は Ar/H₂ でプラズマ前処理した基材への合成より品質が良いことが結論付けられる。すなわち、He/H₂ プラズマ前処理は銅箔基材表面の銅酸化物と不純物を効果的に除去し、銅表面のグラフェン合成に対する触媒機能を効果的に回復すると言える。グラフェンのプラズマ CVD 合成は実質的に数十秒で完了し、短時間でグラフェン膜を合成するポテンシャルを有する。高品質グラフェンを高スループットで連続生産するためには、合成に先立って酸化物と汚染物質を十分に除去する必要がある。

図 5 は Ar/H₂/CH₄ および He/H₂/CH₄ とでプラズマ

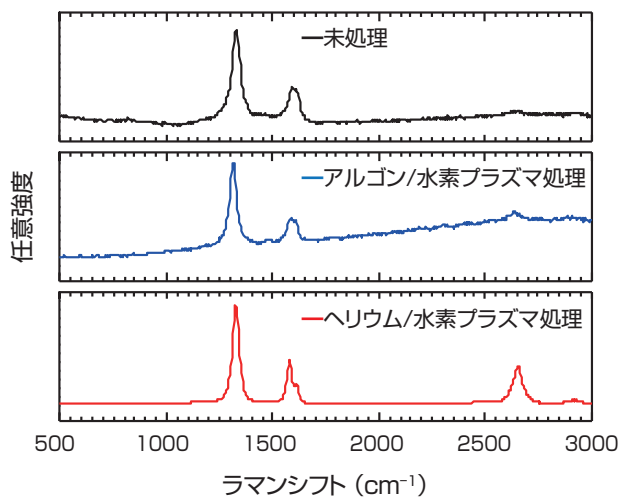


図 4 銅箔基材上に合成したグラフェンのラマンスペクトル^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

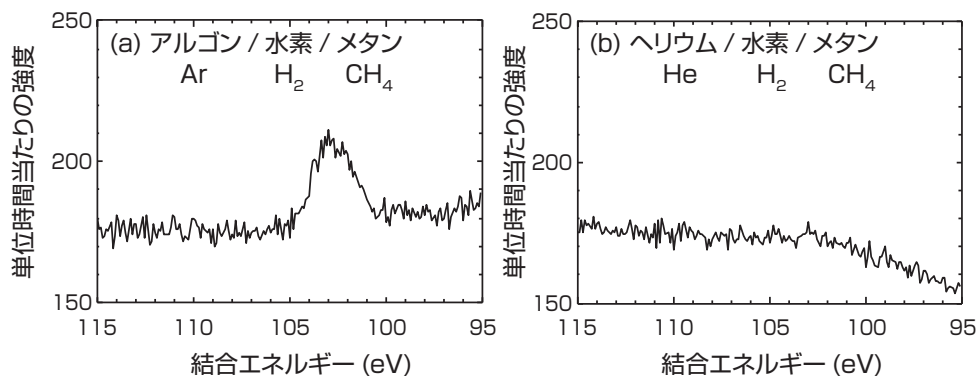


図 5 (a) Ar/H₂ プラズマ処理後、Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂ プラズマ処理後、He/H₂/CH₄ 混合ガスを使用して合成したグラフェンで XPS 測定した Si 2p 結合エネルギースペクトル^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

CVD 合成したグラフェン膜の Si 2p の結合エネルギー周りでの XPS スペクトルである。Ar/H₂ 前処理後に Ar/H₂/CH₄ でプラズマ CVD 合成したグラフェンでは Si 2p (103.0 eV) が明瞭に観察されたが、一方 He/H₂/CH₄ で堆積した膜では観察されなかった。膜に含まれる不純物に関してより詳細な情報を得るため、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により、たいへん薄い膜 (グラフェン一層または二層) の表面元素分析を実施した (図 6)。Ar/H₂/CH₄ プラズマで合成したグラフェンの場合、シリコンは約 2 % 検出されたのに対して、He/H₂/CH₄ プラズマにより合成した膜ではバックグラウンド信号強度 (0.8 %) 以下であった。以上の XPS および EDS による分析から、石英窓からのシリコン不純物のグラフェン膜への取り込みは、He/H₂/CH₄ を使用することにより、Ar/H₂/CH₄ より効果的に抑制されることが明らかとなった。

基板の前処理と同様に、プラズマ CVD で混合ガスに He を利用するか Ar を利用するかは、堆積したグラフェン膜に大きな違いをもたらす。図 7 (a) は Ar/H₂/CH₄、(b) は He/H₂/CH₄ を用いて合成したグラフェン膜の断面透過電子顕微鏡像である。ヘリウムを用いた混合ガスの場合

には、20 分間の CVD により 20 層程度の多層グラフェン膜が銅箔基材上に直接堆積した。層間隔はグラファイトの 0.335 nm よりわずかに大きい 0.34 であった。銅箔基材への熱 CVD では、グラフェンの成長は 2-3 層に制限される^[6]。これとは対照的にプラズマ CVD では、この例に示すように、ずっと厚い膜が銅箔基材上に成長する。これがプラズマを用いる本手法の顕著な特徴といえる。一方 Ar を用いた混合ガスで成長したグラフェンの透過電子顕微鏡像では、斜めの層状構造が銅箔基材表面上に確認された。層間隔は 0.27-0.28 nm であり、CuO (110) の層間隔に一致する。このことは Ar/H₂/CH₄ プラズマ CVD 中に銅酸化物層が形成されることを示している。銅酸化物層の表面に沿って層状構造の弱いコントラストも確認された。層間隔は 0.34-0.37 nm でありグラファイトの層間隔よりかなり大きいので、銅箔基材と同様に堆積したグラフェン層の一部が酸化したことを示唆している。

この研究では銅箔基材のプラズマ前処理方法を開発し、銅箔基材の表面状態と不純物の取り込みを抑制することにより、プラズマ CVD で合成するグラフェンの高品質化の手法を開発した。He/H₂ を使用する銅箔基材

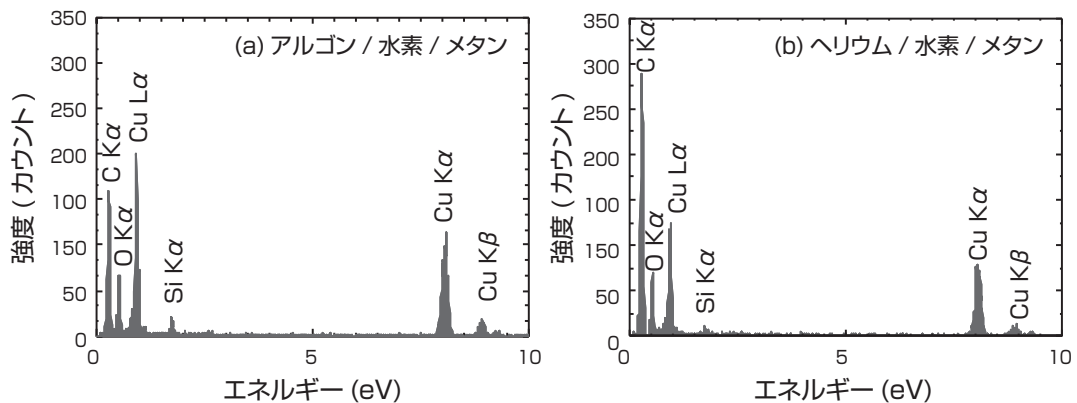


図 6 エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による一層または二層グラフェンの表面元素分析^[13]

(a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄ 混合ガスを使用して合成。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

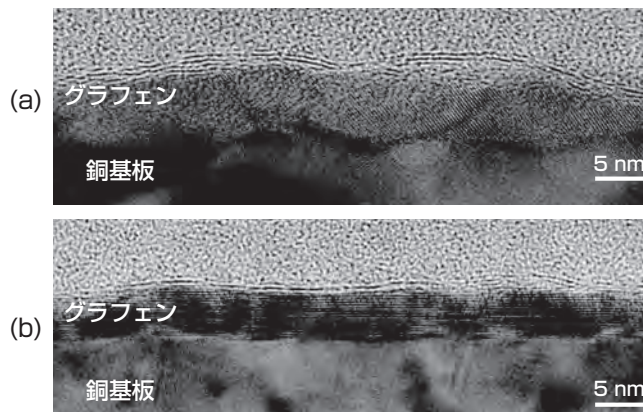


図 7 表面波プラズマにより合成したグラフェンの断面 TEM 像^[13]

(a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄ 混合ガス。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

のプラズマ前処理は、Ar/H₂ を使用する前処理と比較して効果的に銅箔基材表面の銅酸化物を除去することができ、さらに石英窓のスパッタリングに起因するシリコンによる基材の汚染を効果的に抑制可能である。He/H₂ による銅箔基材のプラズマ前処理は、合成するグラフェンの結晶性を向上させる効果も有することを見出した。合成したグラフェンへの石英窓からのシリコンの不純物の混入は、He/H₂/CH₄ を用いることにより、Ar/H₂/CH₄ を使用する場合と比較して、より効果的に抑制可能である。

3 極低炭素濃度プラズマCVDの開発

グラフェン透明導電膜の工業応用を実現するため、高品質かつ高スループットの合成法の確立が必要である。前述のように遷移金属(特に銅)を基材とするCVDによるグラフェンの合成が、現時点で最も有望である^[6]。現在、可視光透過率90%(グラフェン四層)でシート抵抗30Ωが、熱CVDで合成される高性能グラフェンの指標である^[7]。ITO透明電極よりも高い発光効率を有するグラフェンアノードを利用した有機発光ダイオード(OLED)の試作も報告された^[42]。このようなグラフェンの透明電極応用では可視光透過率90~93%が要求されるため、3、4層のグラフェンが必要となる。したがって単層のみならず複数層のグラフェン合成の制御性を高める必要がある。

ロール・ツー・ロール法によるグラフェンの大量生産を実現するため、装置への熱負荷低減と合成時間の大幅な短縮が要求される。銅箔基材の直接通電加熱により装置の熱負荷を低減し、950℃でグラフェンのロール・ツー・ロール熱CVD合成する試みが報告された^[43]。この例では、銅箔の送り速度は毎秒1.5mmであり、さらなる高スループット化が望まれる。また銅箔基材の熱膨張・熱収縮に起因するマイクロクラックの発生を抑制しグラフェンの品質を向上するため、いっそうの低温化も求められている。

我々は、処理温度の低温化と処理速度の向上を同時に達成するグラフェンのプラズマCVD法の開発を行ってきた。銅箔基材の巻き取り速度毎秒5~10mmで高スループット合成するロール・ツー・ロール方式低温表面波プラズマCVD法をデモンストレーションした^{[9][10]}。一方、グラフェンのプラズマCVDの課題は、結晶サイズ(ドメインサイズ)が10nm以下と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。これについて、グラフェンのプラズマCVDが有する非常に大きな成長速度と高い核形成密度により、二次元方向の成長が阻害され、サイズの小さなフレーク状の結晶の多層構造の形成と層数制御性の劣化が生じていることが原因と考えられる。

この研究ではグラフェンの合成に使用する炭素源の濃度

を低減することにより、核生成密度の抑制を図り、グラフェンの結晶サイズ拡大と層数の制御性の改善を試みた。究極の低炭素源濃度として、メタン等の含炭素ガスを供給することなく、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される微量の炭素を利用した。この手法の開発によりグラフェンの結晶サイズの拡大とそれに伴い電気特性の大幅改善を試みた。さらにAB積層構造を持つ二層グラフェンを制御性良く高収率で合成することも試みた。この手法は銅箔基材の通電加熱と水素プラズマ処理を組み合わせた手法であり、熱CVDと比較してより低温かつ短時間という工業的に有利な手法の確立を目指した。

まず水素20Paの雰囲気中で銅箔基材を直接通電加熱のみにより300、400、600、800、1000℃の各温度で15分間熱処理を行い、反応容器中で室温に冷却した。銅箔の面積は6mm×6mmであった。各温度で加熱処理した銅箔をラマン分光法(堀場製作所XploRa、直径1μmのビームスポット、励起光632nm、図8)により、熱処理だけでグラフェンが合成されるか否かを確認した。

上記と並行してメタン等の含炭素ガスを用いることなく水素ガスのみを使用して銅箔の水素プラズマ処理を実施し、銅箔基材あるいは反応容器の環境から供給される極微量の炭素源を利用してグラフェンの合成を試みた^[14]。水素プラズマ処理は水素ガス流量30sccm、圧力5Paで30秒間行った。プラズマ処理には低電子温度でイオン衝撃の低減が期待できる表面波励起マイクロ波プラズマを利用した。

合成したグラフェンは導電性と光透過率を測定するため、透明な樹脂基材に転写した。微粘性樹脂フィルムを透明樹脂基材として使用した。樹脂フィルムの厚さは41~42μmである。グラフェンを合成した銅箔と樹脂フィルムを接着した後、銅箔を過硫酸アンモニウム水溶液(0.50mol/l)でエッチング除去した。

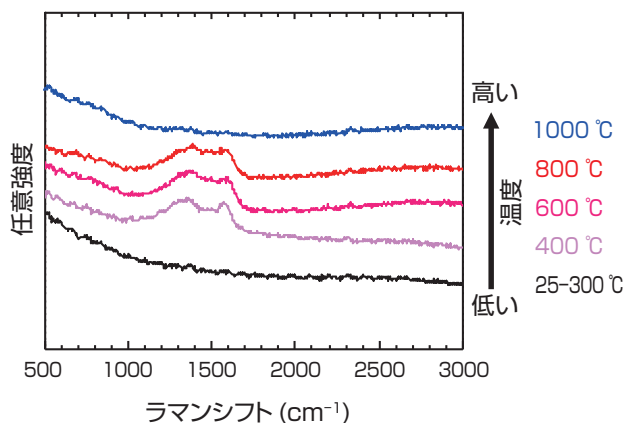


図8 水素雰囲気中、室温から1000℃で加熱処理した銅箔のラマンスペクトル^[14]
Copyright (2014), with permission from Elsevier

合成したグラフェンのシート抵抗は金合金プローブを用いた四探針法により、6 mm × 6 mm の試料領域にわたって 1 mm 間隔で 36 点測定した。キャリア移動度は van der Pauw 法^[44]によるホール効果測定で評価した。次に樹脂基材に転写したグラフェンに、塩化金による湿式ドーピングを行った。グラフェン膜を塩化金 (20 モル/ℓ) のイソプロピルアルコール溶液に浸漬し、その後乾燥させてドーピングを施した。

図 8 は水素雰囲気中で通電加熱のみの処理後、室温に戻して観察した銅箔のラマンスペクトルである。300 °C 加熱では炭素に起因するラマンピークは観測されなかったが、400、600、800 °C で熱処理した銅箔からは非晶質炭素膜の形成を示すラマンピーク^[45]が観測された。メタン等の含炭素ガスの反応容器内への導入は行っていないので、銅箔内部に含まれる不純物炭素、あるいは反応容器内の環境から供給される炭素等を起源とするものと考えられる。

銅箔が含有する不純物炭素の濃度を燃焼法により調べた結果、5-31 ppm であった。グラフェンの炭素原子の面密度は $3.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。31 ppm の不純物炭素が銅箔の片方の表面にすべて析出し、一層のグラフェンシートが形成されるとすると、銅箔に必要な厚さは 15 μm である。この研究において使用した銅箔の厚さは 6.3 μm であったので、銅箔に含まれる炭素では一層のグラフェン形成に不足する。したがって反応容器内の環境から主要な、あるいは付加的な炭素原子が供給されると考えられる。反応容器はオイルフリーのターボ分子ポンプシステムで排気しており、ベース圧力は 1.0×10^{-4} Pa 以下であった。今のところ銅箔、反応容器の環境のいずれが主要な炭素供給源か不明であるので、ここでの議論はどちらにも可能性があるとして進めることにする。

銅箔基材を水素雰囲気中の直接通電加熱のみにより、炭素源ガスを一切供給することなく最高 1000 °C で加熱処理した。その後水素雰囲気中で銅箔基材を冷却し、室温でラマン測定を行った。しかし図 8 に示したように、室温から 1000 °C の通電加熱のみでは、銅箔表面上にグラフェン形成を示す 2D バンド (2650 cm^{-1}) のラマンピークを観測することはできなかった。 1350 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} の非晶質炭素によるブロードなピークは 1000 °C の加熱で消失した。これは低圧下で銅の融点 ($1085 \text{ }^\circ\text{C}$) に近い温度で熱処理を行ったため、析出した非晶質炭素膜が分解したか、あるいは銅の蒸発とともに蒸発したためと考えられる。

したがって、水素雰囲気中、室温から 1000 °C で加熱処理のみを施した銅箔基材表面には、非晶質炭素膜の析出が 400、600、800 °C の熱処理で観察されたが、室温から

300 °C の熱処理および 1000 °C では観察されなかった。

図 9 (a) に、熱処理をすることなく 30 秒間水素プラズマ処理を行った銅箔のラマンスペクトルを示す。この場合、グラフェンや非晶質炭素等、炭素関連の物質に起因するピークは観察されなかった。図 9 (c) に 1000 °C で加熱処理後に 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。非常に弱い G バンド (1580 cm^{-1}) と D バンド (1350 cm^{-1}) が観測されたが、 2641 cm^{-1} から 2681 cm^{-1} の範囲で 2D バンドは観測されなかった。これは、この温度ではごく微量に供給される炭素原子が銅箔基材の蒸発とともに消失し、グラフェンが形成されなかったことを示唆している。図 9 (b) は 850 °C で加熱処理に続いて同温度で 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。明瞭な G バンドと 2D バンドが非常に弱い D バンドとともに観測され、低欠陥のグラフェン形成を示している。

次に、図 9 (b) で 2D バンドの形状が 2 種類の異なる線幅と強度分布をもつことが観測されたことから、さらに詳細な解析を行った。

図 10 に示すように、異なる 2D バンドのピーク半値全幅 (FWHM) を有するグラフェン 2 種類が観測された。同じ合成条件の 12 個の試料に対してそれぞれ 46 点でピークフィッティングを行い、2D バンドの解析を行った。その際、文献の方法にしたがって、図 10 (a)、(b) に示すように単一のローレンツ曲線または四つのローレンツ曲線の和でフィッティングした^{[46][47]}。AB 積層した二層グラフェンは

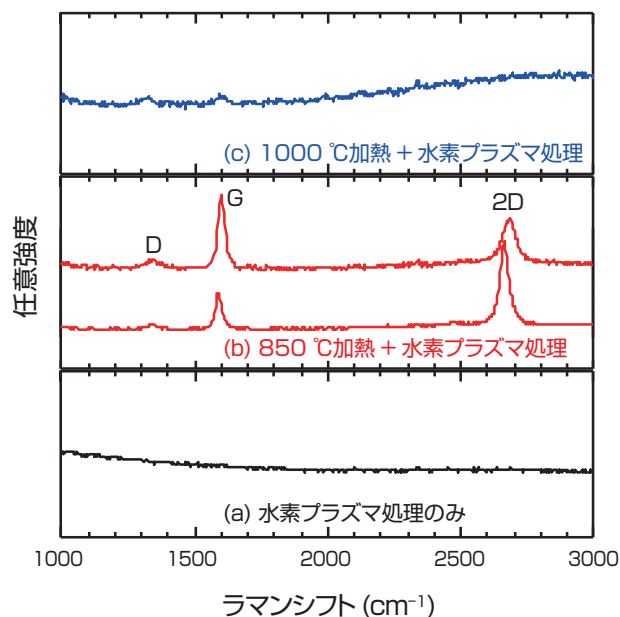


図 9 各温度で水素プラズマ処理を施した銅箔のラマンスペクトル^[44]
(a) 加熱なし (水素プラズマ処理のみ)、(b) 850 °C、(c) 1000 °C。
Copyright (2014), with permission from Elsevier

41.0 cm^{-1} から 59.5 cm^{-1} の 2D バンドのピーク幅 (FWHM) を有し、四つのローレンツ曲線でフィッティングされる (図 10 (a))。一方 (二層グラフェンにおいて積層された単層グラフェンの間に角度の不整合が生じた AB 積層でない) 不整合積層を有する二層グラフェンは 36.0 cm^{-1} から 40.5 cm^{-1} の 2D バンドのピーク幅 (FWHM) を有し、左右対称なローレンツ曲線でフィッティングされる (図 10 (b))。

AB 積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンとの収率を調べるため、2D バンドのピーク幅 (FWHM) のヒストグラムおよびラマンスペクトルのピーク強度比 2D バンド/G バンドを図 11 に示す。ラマン強度比 (2D バンド/G バンド) が 0.7 から 2.7 の場合は AB 積層二層グラフェン、2.8 から 5.1 の場合不整合二層グラフェンと同定される。この結果、銅箔基材の 850 $^{\circ}\text{C}$ での水素プラズマ処理により合成されたグラフェンの 60 % が AB 積層の二層グラフェン、

40 % が不整合積層の二層グラフェンであることが分かる。グラフェン結晶中の欠陥に由来する D バンド (1338 cm^{-1}) が非常に弱い強度で観測された。この手法のラマン分光法による層数および積層構造の同定では、このプラズマ処理条件で単層グラフェンあるいは三層グラフェンはすべての試料で観測されなかった。グラフェンの結晶サイズはラマンスペクトルの D バンドと G バンドの相対強度から 100 nm 程度であった (後述)。従来法の炭素源ガスを用いて合成したグラフェンでは、結晶サイズは 10 nm 以下であったのに対して、この手法の極低炭素源濃度のプラズマ CVD により、格段に結晶サイズを向上することができた。さらに、プラズマ処理時間は 30 秒と熱 CVD と比較して非常に短時間であり、高速合成というプラズマ処理の特長を維持しており、高スループットのロール・ツー・ロール法等工業的な連続生産にたいへん適した手法であることを示唆している。

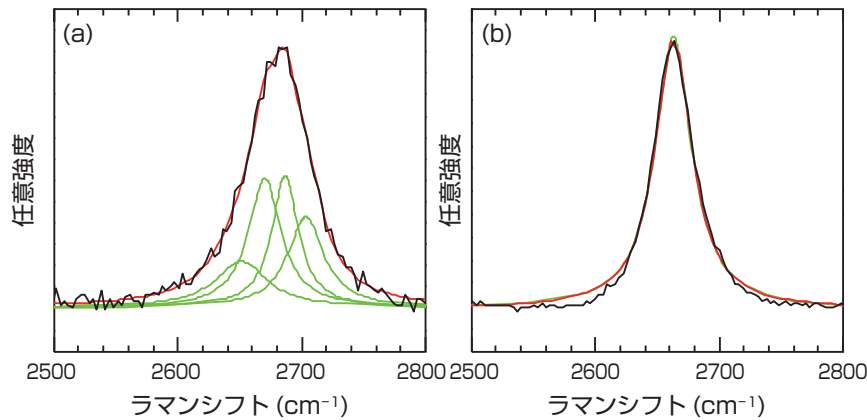


図 10 ラマンスペクトルの 2D バンドのピークフィッティング分析^[14]

(a) AB 積層二層グラフェン (四つのローレンツ曲線でフィッティング)、(b) 不整合二層グラフェン (一つのローレンツ曲線でフィッティング)。Copyright (2014), with permission from Elsevier

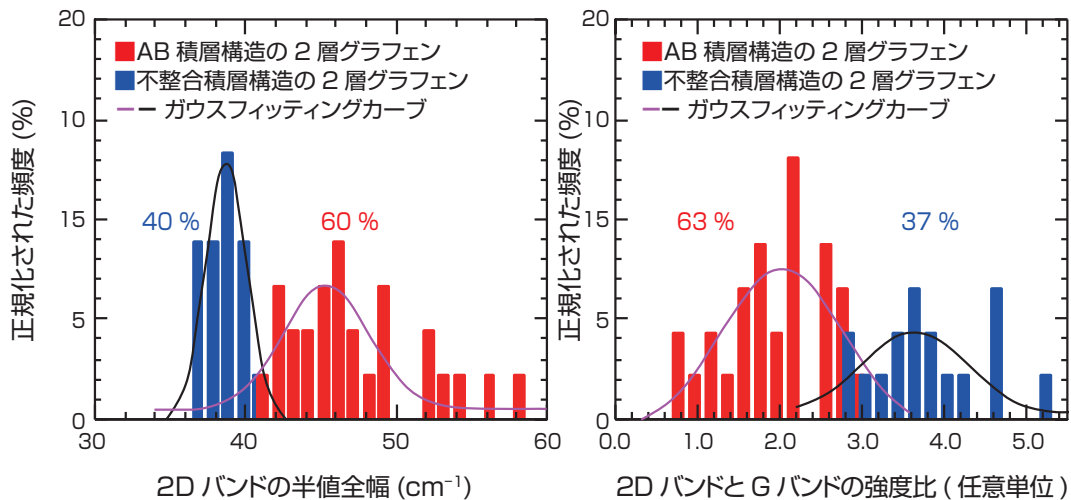


図 11 2D バンドの半値全幅 (FWHM) と 2D バンドと G バンドの強度比のヒストグラム^[14]

赤は AB 積層二層グラフェン、青は不整合積層二層グラフェン。Copyright (2014), with permission from Elsevier

表1 AB積層二層グラフェンの収率、移動度、および2Dバンドの半値全幅 (FWHM) ^[14]
Copyright (2014), with permission from Elsevier

成長プロセス (基板厚さと温度)	移動度 (cm ² /Vs)	2Dバンドの半値全幅 (cm ⁻¹)	AB積層の収率 (%) [ディオーダー (%)]	参考文献
Cu(25 μm), 1050 °C	1500-4400	47.4-62.0	90[10]	L. Liu <i>et al.</i> , <i>ACS Nano</i> , 6, 8241(2012)
Cu(25 μm), 1000 °C	350-400	—	67 ^{*1}	K. Yan <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 11,6(2011)
Cu(25 μm), 1000 °C	580	45.0-53.0	99 ^{*2}	S. Lee <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 10,4702(2010)
Cu(1.2 μm)-Ni(0.4 μm), 920 °C	3485	38.0-50.0	98 ^{*3}	W. Liu <i>et al.</i> , <i>Chem. Mater.</i> 26,907(2014)
Cu(25 μm), 980 °C	—	—	70[30]	L. Brown <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 12,1609(2012)
Cu(6.3 μm), 850 °C	1000	41-59.5	60[40]	本研究

*1 三層グラフェンが少量観測された。
*2 AB積層二層グラフェンの残りは、32%が単層グラフェン。
*3 三層グラフェンは全体の1%。

次に、上記で得られた銅箔基板上的グラフェンを微粘着性樹脂フィルムで銅箔基板から転写し、分光光度計を用いて得られた透過スペクトルを示す。

図12は(a) グラフェン/微粘着性樹脂フィルム、(b) 微粘着性樹脂フィルム、光透過率スペクトルであり、さらに(c)は(a)を(b)で割り算することで求めたグラフェン単体の光透過率スペクトルである。(微粘着性樹脂フィルム自体の光透過率は波長550 nmで91.5%であり、グラフェン/微粘着性樹脂フィルムでは86.4%であった。グラフェン膜単体の光透過率は波長550 nmで94.5%であった。

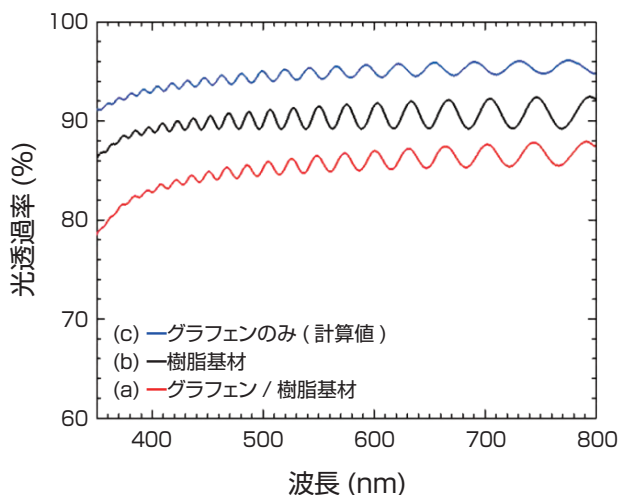


図12 (a) グラフェン/樹脂基材および(b) 樹脂基材の光透過スペクトル ^[14]
(c)は(a)を(b)で割り算して得たグラフェン単体の透過スペクトル。スペクトルの干渉模様は微粘着性樹脂フィルムがたいへん薄いことによる。

Copyright (2014), with permission from Elsevier

単層グラフェンの遮光率2.3%から、本試料のグラフェンの層数はおよそ二層であることが分かった ^[49]。

表1にこれまで報告された二層グラフェンについて、移動度、収率、合成温度、AB積層二層グラフェンのラマンスペクトルの2Dバンドのピーク幅(FWHM)を示す。この研究の合成条件では、これまで報告されたものと比較して合成温度は低く、合成時間も短い。それにも拘わらず、室温でのキャリア移動度1000 cm²/Vsは、従来のプラズマCVD法で合成したグラフェンの移動度およそ100 cm²/Vs ^[13]と比較して、大幅に向上した。この研究より高い移動度は、より高温での熱CVD法を用いて、L.Liuらにより1500-4400 cm²/Vs ^[48]、およびW.Liuらにより3845 cm²/Vs ^[50]が報告されている。このことはプラズマCVD法により合成する二層グラフェンの品質をさらに向上することが可能であることを示している。

上記の合成したグラフェン膜の平均のシート抵抗は951 Ωであった。本試料を塩化金によってドーピングを施した。図13は塩化金によるドーピング後のシート抵抗マッピングである。本試料の6 mm × 6 mmの平均のシート抵抗は130 Ωであった。最も低いシート抵抗は100 Ω未満であった。

極低炭素源濃度のプラズマCVD法の開発により、従来と比較して合成するグラフェンの結晶品質を大幅に向上し、さらに層数の制御性を格段に高めることに成功した。グラフェン合成の炭素源として、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される炭素を利用した。AB積層の二層グラフェンが60%、不整合の二層グラフェンが40%の収率で合成された。二層グラフェンの平均シート抵抗は951 Ωであり、室温でのキャリア移動

度は $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。塩化金溶液によるドーピングを施しシート抵抗 130Ω を達成した。

4 大面積グラフェン合成技術の開発

この研究で開発した極低炭素源濃度と銅箔基材の直接通電加熱によるプラズマ処理を用いた高品質グラフェン合成法を用いて、A4サイズの大面積グラフェン合成を試みた。

図 14 はこの手法で銅箔基材上に合成し、PET フィルムに転写して作製した A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムである。ドーピングなしの状態でのグラフェンのみの光透過率は 92% (3.6層)、シート抵抗は 500Ω 以下である。このようにこの研究で開発した極低炭素源濃度のプラズマ処理手法を用いて A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムの作製に成功した。

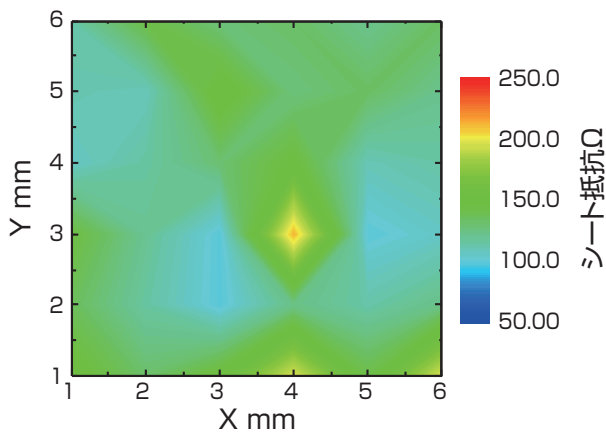


図 13 塩化金でドーピング後のグラフェン膜のシート抵抗マップ^[14]

Copyright (2014), with permission from Elsevier

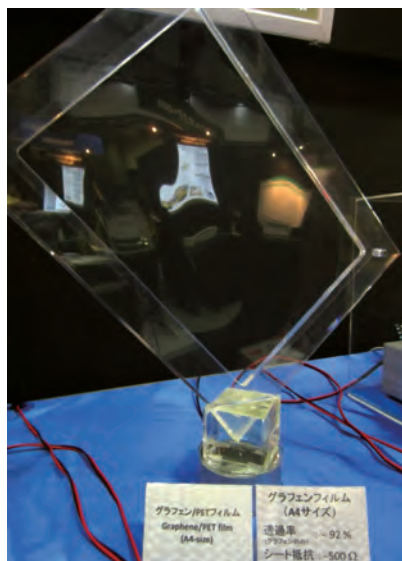


図 14 A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルム 透過率 92% 、シート抵抗 500Ω 以下。

5 ホール移動度と結晶品質の関係

ホール移動度を測定した van der Pauw 素子に対してラマン分光測定を行うことで、ホール移動度と結晶品質との対応関係について調査した。ここでは、ラマン信号の D バンドと G バンドの強度比を結晶品質に関連した指標として扱った。図 15 にホール移動度と D バンドと G バンドの強度比の関係を示す。この研究では、二つのグラフェン膜を準備した。一つは、メタン/水素ガスを用いたプラズマ CVD で合成したグラフェン膜、もう一つは本プロジェクトで実施したメタンガスを使用せずプラズマ処理と通電加熱法と組み合わせて合成したグラフェン膜である。プラズマ CVD の場合、D バンドと G バンドの比は高く、移動度も $10\text{-}100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。一方、新手法の場合、D バンドと G バンドの比は低く、移動度は $100\text{-}1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、これまでの手法と比較して 10 倍の電気伝導度を実現することに成功した。また、ラマン信号の D バンドと G バンドの比から、グラフェン膜のドメインサイズを見積もることが可能である^[51]。低温プラズマ CVD の場合は 17 nm 、また水素プラズマ照射と通電加熱を組み合わせた場合は 170 nm であった。この結果からも、従来と比較してドメインサイズが 10 倍程度拡大したことが分かる。

6 暗視野透過型電子顕微鏡によるドメインサイズの見積もり

この研究で実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルは TEM グリッドにグラフェンを PMMA を用いて転写したものを準備した。図 16 の (a) に TEM 像、(b) に制限視野回折パターンを示す。TEM 像では一様なグラフェン膜が観察された

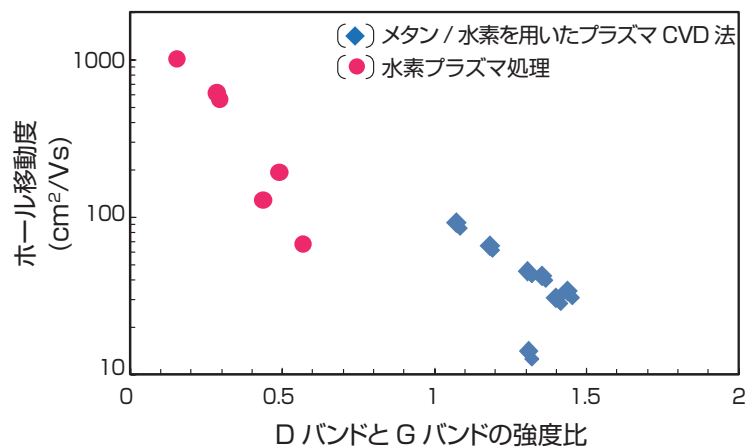


図 15 ホール移動度と D バンド/G バンドの強度比^[15]

◆ CH_4/H_2 ガスを用いたプラズマ CVD、● CH_4 なし H_2 プラズマ照射。

Copyright (2015), with permission from Elsevier

表2 プラズマCVDと熱CVDによるグラフェン合成の比較表

プラズマ CVD	熱 CVD
<ul style="list-style-type: none"> ・低温プロセス ・大面积成膜 (アンテナによるプラズマ面積増大が容易) ・グラフェンの層数制御が広い ・高速連続成膜 ・基板前処理・成膜プロセスが一体化でき 高スループット ・コスト低減が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・高温プロセス ・成膜面積に制限 (高温炉のサイズに制限) ・グラフェンの層数制御が狭い ・高速化が難しい(昇温・冷却に時間が大) ・基板前処理(溶液使用)が必要で成膜が 別プロセスとなりスループットが不十分 ・コストが大

が、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図 16 (c) (d) に示す。どちらの暗視野 TEM 像とも、約 100 nm のドメインが形成されていることが確認できた。なお、このドメインサイズは、ラマン測定から見積もられるドメインサイズとほぼ一致している。

7 プラズマCVD法と熱CVD法によるグラフェン合成の比較

最後にこの研究から得られた成果に基づきプラズマ CVD 法と熱 CVD 法によるグラフェン合成の比較を行った(表 2)。

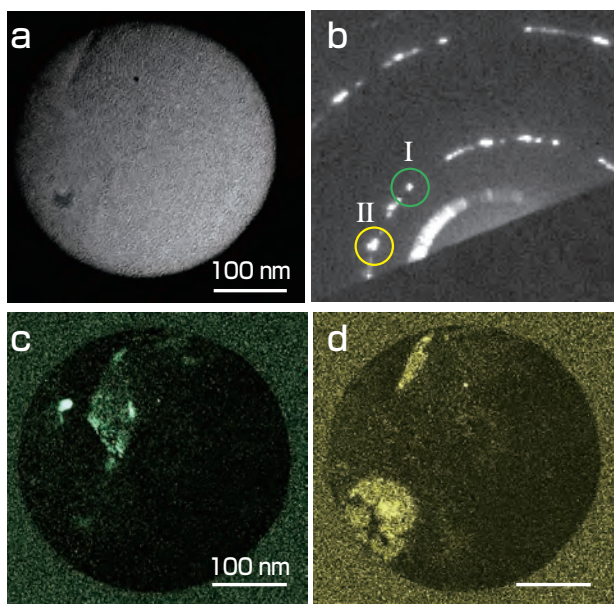


図16 (a) TEM像、(b) 制限視野回折パターン、(c)(d) 暗視野透過型電子顕微鏡像^[15]

Copyright (2015), with permission from Elsevier

8 まとめと将来展望

この論文では産総研で取り組んできたプラズマを援用するグラフェンの高品質かつ高スループットの CVD 合成法確立の試みについて紹介した。プラズマ CVD 法の採用に当たって、He/H₂ プラズマ処理による銅箔基板の高純度化の解明、プラズマ発生部での石英窓からのシリコン不純物混入の抑制等を明らかにした。さらに核形成密度の低減のため極低炭素濃度プラズマ CVD 法を開発し、通電加熱とプラズマ CVD 法の併用による二層グラフェンの選択的合成に成功し、グラフェンのグレインサイズを 10 倍にし、ホール移動度 1000 cm²/Vs まで向上させた。

プラズマ CVD 法と熱 CVD 法との相違点についてこの論文で詳細に触れなかったが、最近我々は熱 CVD 法に比べ、プラズマ CVD 法が成膜速度の短縮、成膜温度の低温化等の観点から優位性を明らかにした^[16]。今後、現在主流の高温熱 CVD 法合成によるグラフェン性能を超える高品質大面积グラフェンプラズマ CVD 高スループット合成の確立に邁進したい。

謝辞

本成果の一部は NEDO 「グラフェン基盤研究開発」(2012 年度～ 2014 年度実施) で得られたものである。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669 (2004).
- [2] A. Kumar and C. Zhou: The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win?, *ACS Nano*, 4 (1), 11–14 (2010).
- [3] A. K. Geim: Graphene: Status and prospects, *Science*, 324, 1530–1534 (2009).
- [4] K.H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan and C. W. Macosko: Aqueous only route toward graphene from graphite oxide, *ACS Nano*, 5 (2), 1253–1258 (2011).
- [5] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov and T. Balasubramanian: Homogeneous large-area graphene layer growth on

- 6H-SiC(0001), *Phys. Rev.*, B 78, 245403-1–245403-6 (2008).
- [6] 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 and R. S. Ruoff: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312–1314 (2009).
- [7] 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 and S. Iijima: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5, 574–578 (2010).
- [8] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa and S. Iijima: Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 091502-1–091502-3 (2011).
- [9] T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and S. Iijima: A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature, *Carbon*, 50, 2615–2619 (2012).
- [10] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa: Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 063001–063008 (2013).
- [11] T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Low temperature graphene synthesis from poly(methyl methacrylate) using microwave plasma treatment, *Appl. Phys. Express*, 6, 115102-1–115102-3 (2013).
- [12] Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Electrical characterization of graphene films synthesized by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 153106-1–153106-4 (2013).
- [13] R. Kato, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 015505-1–015505-6 (2014).
- [14] R. Kato, K. Tsugawa, Y. Okigawa, M. Ishihara, T. Yamada and M. Hasegawa: Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas, *Carbon*, 77, 823–828 (2014).
- [15] Y. Okigawa, R. Kato, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Electrical properties and domain sizes of graphene films synthesized by microwave plasma treatment under a low carbon concentration, *Carbon*, 82, 60–66 (2015).
- [16] R. Kato, S. Minami, Y. Koga and M. Hasegawa: High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance, *Carbon*, 96, 1008–1013 (2016).
- [17] Z. Luo, Y. Lu, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith and A. T. C. Johnson: Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure, *Chem. Mater.*, 23, 1441–1447 (2011).
- [18] G. H. Han, F. Günes, J. J. Bae, E. S. Kim, S. J. Chae, H. -J. Shin, J. Y. Choi, D. Pribat and Y. H. Lee: Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth, *Nano Lett.*, 11, 4144–4148 (2011).
- [19] M. L. Hartenstein, S. J. Christopher and R. K. Marcus: Evaluation of helium-argon mixed gas plasmas for bulk and depth-resolved analyses by radiofrequency glow discharge atomic emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1039–1048 (1999).
- [20] P. Sigmund: Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Phys. Rev.*, 184, 383–416 (1969).
- [21] D-H. Kim, G-H. Lee, S. Y. Lee and D. H. Kim: Atomic scale simulation of physical sputtering of silicon oxide and silicon nitride thin films, *J. Cryst. Growth*, 286, 71–77 (2006).
- [22] H. Sugai, I. Ghanashev and M. Nagatsu: High-density flat plasma production based on surface waves, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7, 192–205 (1998).
- [23] H. Sugai, I. Ghanashev and K. Mizuno: Transition of electron heating mode in a planar microwave discharge at low pressures, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (22), 3523–3525 (2000).
- [24] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and Y. Koga: Large-area and low-temperature nanodiamond coating by microwave plasma chemical vapor deposition, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, 16 (6), 337–346 (2006).
- [25] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga and M. Hasegawa: Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 °C from low-temperature plasma, *Phys. Rev.*, B82, 125460-1–125460-8 (2010).
- [26] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga and M. Hasegawa: Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slit antennas for nanocrystalline diamond film deposition, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19, 015003-1–015003-5 (2010).
- [27] K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi and M. Hasegawa: Nanocrystalline diamond growth in surface-wave plasma, *Diamond & Related Materials*, 20, 833–838 (2011).
- [28] Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao and Y. Q. Fu: Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (1), 81–85, (2004).
- [29] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk: Electronic structure of Cu₂O and CuO, *Phys. Rev.*, B 38, 11322–11330 (1988).
- [30] C. C. Chusuei, M. A. Brookshier and D. W. Goodman: Correlation of relative X-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with CuO particle size, *Langmuir*, 15, 2806–2808 (1999).
- [31] B. Balamurugan, B. R. Mehta and S. M. Shivaprasad: Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu₂O nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (19), 3176–3178 (2001).
- [32] M. Yin, C-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu and S. O'Brien: Copper oxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9506–9511 (2005).
- [33] S. K. Chawla, N. Sankarraman and J. H. Payer: Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 61, 1–18 (1992).
- [34] B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V-M. Graubner and O. Nuyken: UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry, *Surf. Sci.*, 532–535, 1067–1071 (2003).
- [35] L-A. O'Hare, A. Hynes and M. R. Alexander: A methodology for curve-fitting of the XPS Si 2p core level from thin siloxane coatings, *Surf. Inter. Analy.*, 39, 926–936 (2007).
- [36] J-H. Lin, H-C. Chiu, Y-R. Lin, T-K. Wen, R. A. Patil, R. S. Devan, C-H. Chen, H-W. Shiu, Y. Liou and Y-R. Ma: Electrical and chemical characteristics of probe-induced two-dimensional SiO_x protrusion layers, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 031603-1–031603-5 (2013).
- [37] M. J. Webb, P. Palmgren, P. Pal, O. Karis and H. Grennberg: A simple method to produce almost perfect graphene on

- highly oriented pyrolytic graphite, *Carbon*, 49, 3242–3249 (2011).
- [38] M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev: Surface analysis of 1-hydroxybenzotriazole and benzotriazole adsorbed on Cu by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 157, C52–C60 (2010).
- [39] R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Pérez and S. González: Some experiments regarding the corrosion inhibition of copper by benzotriazole and potassium ethyl xanthate, *J. Electroanal. Chem.*, 411, 161–165 (1996).
- [40] H. Kinoshita, M. Umeno, M. Tagawa and N. Ohmae: Hyperthermal atomic oxygen beam-induced etching of HOPG (0001) studied by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.*, 440, 49–59 (1999).
- [41] T. Terasawa and K. Saiki: Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Carbon*, 50, 869–874 (2012).
- [42] T-H. Han, Y. Lee, M-R. Choi, S-H. Woo, S-H. Bae, B. H. Hong, J-H. Ahn and T-W. Lee: Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photon.*, 6, 105–110 (2012).
- [43] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami and D. Hobara: Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 023112-1–023112-4 (2013).
- [44] L. J. van der Pauw: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Repts.*, 13, 1–9 (1958).
- [45] J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng.*, R37, 129–281 (2002).
- [46] L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong and M. S. Dresselhaus: Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite, *Physical Review*, B77, 245408-1–245408-9 (2008).
- [47] 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: Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett.*, 97, 187401-1–187401-4 (2006).
- [48] L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, W. J. Yu, Y. Liu, Y. Chen, J. Shaw, X. Zhong, Y. Huang and X. Duan: High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene, *ACS Nano.*, 6, 8241–8249 (2012).
- [49] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim: Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320, 1308 (2008).
- [50] W. Liu, S. Kraemer, D. Sarker, H. Li, P. M. Ajayan and K. Banerjee: Controllable and rapid synthesis of high-quality and large-area Bernal stacked bilayer graphene using chemical vapor deposition, *Chem. Mater.*, 26, 907–915 (2014).
- [51] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. M.-Paniago and M. A. Pimenta: General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 163106-1–163106-3 (2006).

執筆者略歴

長谷川 雅考 (はせがわ まさたか)

1990年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年工業技術院電子技術総合研究所。現在産総研ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ・研究グループ長。2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部プロジェクト本部長。ダイヤモンド半導体の電気伝導性制御、単結晶ダイヤモンドのCVD成長、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜のCVD合成、グラフェンのCVD合成の研究開発に従事。この論文では、研究課題全体のとりまとめ、グラフェン用プラズマCVD装置および合成手法の開発を担当。

津川 和夫 (つがわ かずお)

1992年早稲田大学理工学部電子通信学科卒業、1998年早稲田大学大学院理工学研究科電子・情報通信学専攻博士中退。同年～2000年早稲田大学理工学部助手。2000年～2003年(財)ファインセラミックスセンターFCT研究本部研究員、2003年～2011年産総研新炭素系材料開発研究センター・ナノカーボン研究センター・ナノチューブ応用研究センター特別研究員・テクニカルスタッフ、2011年～2013年技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部研究員。2010年～2013年早稲田大学理工学術院非常勤講師。2013年～現在コーンズテクノロジー株式会社ダイア成膜装置部アプリケーションマネジャー。博士(工学)。この論文では、CVDによるグラフェンの合成、評価等を担当。

加藤 隆一 (かとう りゅういち)

2008年筑波大学第三学群工学基礎学類卒業、2011年筑波大学大学院数理解析科学研究所物理・分子工学専攻博士前期課程中退。2016年筑波大学院数理解析科学研究所物理・分子工学博士後期課程在学中、2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部研究員、現在に至る。この論文では、ヘリウムを用いたグラフェン用銅基材のプラズマ前処理技術の開発および低炭素濃度を用いた2層グラフェンの合成、解析等を担当。

古賀 義紀 (こが よしのり)

1969年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1974年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士中退。同年工業技術院東京工業試験所入所、同年博士(理学)。1989年～1990年化学技術研究所企画室長補佐、高分子解析課長。1993年～物質工学工業技術研究所分子計測研究室長、レーザー反応研究室長。2001年～2008年産総研新炭素材料開発センター副センター長。2010年～2014年日本大学理工学研究科大学院非常勤講師、2015年～三重大学大学院工学研究科非常勤講師。2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部、研究員現在に至る。この論文では、プラズマ分析および2層グラフェン解析等を担当。

石原 正統 (いしはら まさとう)

1991年東京理科大学理工学部工業化学科卒業。1993年日鉱金属(株)倉見工場研究部研究員(現:JX日鉱日石金属)。1997年東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻博士後期課程修了、博士(工学)。1997年科学技術振興事業団科学技術特別研究員。2000年工業技術院物質工学工業技術研究所入所。2001年産総研新炭素系材料開発研究センター研究員。2015年ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員として現在に至る。この論文では、湿式法による基板前処理、透明基材へのグラフェンの転写と透明導電フィルムとしての用途開発等を担当。

山田 貴壽 (やまだ たかとし)

1996年東海大学工学部電子工学科卒業。1998年東海大学大学院工学研究科電子工学専攻博士前期過程終了、同年青山学院大学理工学部助手。2003年東北大学多元物質化学研究所助手。2004年産

総研入所。現在ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員。この論文では、プラズマ CVD グラフェンの不純物分析解析と電気特性評価担当。

沖川 侑揮 (おきがわ ゆうき)

2007 年名古屋大学工学部電気電子・情報工学科卒業。2012 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程量子工学専攻修了。博士(工学)。同年産総研ナノチューブ応用研究センター入所。現在ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員。この論文での主な寄与は、グラフェンを用いたデバイスの作製およびデバイスの電気伝導特性評価、結晶性評価を担当。

査読者との議論

議論1 全体について

コメント (阿部 修治: 武蔵野大学)

この論文は、著者らの開発したグラフェンのプラズマ CVD 合成技術について、そのプロセスを詳細に実験的に検討した上で、さまざまな独自の工夫により高品質のグラフェン合成が可能であることを実証的に論じており、説得力があります。

コメント (羽鳥 浩章: 産業技術総合研究所)

グラフェンの高品質高速大面積合成を可能とする技術は、その応用分野として大きく期待されている透明電極の実用化に向けて鍵となるものであり、その技術開発の過程を構成学的に論じることは極めて興味深いことと考えます。この論文は、プラズマ CVD によるグラフェン透明導電膜の高品質・高スループット合成技術の確立に向けた研究開発の経緯を示したものとして、意義のある論文であると思います。

議論2 工業生産への展開について

質問・コメント (阿部 修治)

「極低炭素濃度プラズマ CVD」においては、含炭素ガスをまったく使っておらず、銅箔中の不純物炭素や、反応容器内の環境から供給

される炭素がグラフェンの原料ということになりますが、いずれも工学的に制御できないファクターです。確かに結晶サイズが向上し、プラズマ処理時間も短くなっていますが、工業生産への展開は見通せるのでしょうか？

回答 (長谷川 雅考)

極低炭素濃度での核形成サイトの減少による結晶サイズの改善が明らかにされたことから、工業生産において、生産プロセスでの不純物モニターが重要であること、さらに核形成サイト数を減少させて良質のグラフェンを成膜することが今後の工業プロセスにおいて極めて重要なことが明確になりました。したがって、過剰炭素源の供給はグラフェンの品質を落とす原因となるため、工業生産の展開では、反応容器等からの不純物モニターが必要になると考えられます。現在、A4 サイズのベンチスケールであるため、さらに大型連続成膜化に向けて最適濃度炭素源の連続供給が必要になると考えられます。

議論3 目標の達成に向けた技術選択について

質問・コメント (羽鳥 浩章)

この論文では、不純物混入の解決、グラフェン核形成密度の低減による品質向上、二層グラフェンの選択的合成の開発という各要素技術に関して、それぞれの開発の背景、シナリオ、シナリオに基づく開発結果がまとめられており、最終的には大面積グラフェン透明導電フィルム合成の成功に至る過程が示されています。一方で、グラフェン透明電極の実用化という最終目標の達成に向けた技術選択という観点では、この論文でも一部述べられている熱 CVD 法との相違点等、競合技術との対比も含めて議論すると、著者らが大面積グラフェン透明導電フィルム開発の成功に至った全体シナリオが読者に理解されやすくなるかと思えます。

回答 (長谷川 雅考)

プラズマ CVD 法の高スループットによる優位性が理解されるよう、この論文の 7 章に、プラズマ CVD と従来の熱 CVD 法との比較の表を作成し、挿入いたしました。