



講座 プラズマプロセスを用いた炭素材料合成の実際と産業利用における課題

4. グラフェンの低温プラズマ CVD と透明電極応用へのロードマップ

4. Low Temperature Plasma CVD of Graphene and its Roadmap to Transparent Conductive Film Applications

長谷川 雅考^{1,2)}, 石原 正統^{1,2)}, 山田 貴壽^{1,2)}, 沖川 侑揮^{1,2)}

HASEGAWA Masataka^{1,2)}, ISHIHARA Masatou^{1,2)}, YAMADA Takatoshi^{1,2)} and OKIGAWA Yuki^{1,2)}

¹⁾独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター,

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

(原稿受付: 2014年1月13日)

グラフェンは原子1個分という究極の薄さを特徴とする炭素膜である。高い電気伝導性と光透過性のため、透明電極として様々な利用が検討されている。本章ではグラフェン合成に適するプラズマの特性について議論する。それを基に表面波励起によるマイクロ波プラズマCVD法を用いたグラフェンの低温成膜技術、ロール・ツー・ロール連続生産基礎技術、およびグラフェン透明導電フィルムを用いたタッチパネルなどの応用開発の状況を紹介します。透明電極応用へのロードマップを議論する。

Keywords:

graphene, plasma CVD, surface-wave, transparent conductive film, roll-to-roll

4.1 グラフェンと透明電極

4.1.1 グラフェンについて

グラフェン[1]は、炭素原子でできた原子1個分の厚さの膜である。六角形に炭素原子をしきつめた蜂の巣状に並ぶ構造(図1)はきわめて強固で、しなやかな屈曲性も有する。これを積み重ねることによりグラファイトとなる。図2はグラフェンと普通の半導体のバンド構造を比較したものである。普通の半導体(図2(a))はバンドの上側の伝導帯と下側の価電子帯の間に、電子も正孔も占める状態がないバンドギャップが存在している。現行の主たる透明電極材料であるスズ添加酸化インジウム (Indium-Tin-Oxide: ITO) の母体である酸化インジウム In_2O_3 はバンドギャップが3.75 eVのワイドバンドギャップの材料であり、光吸収の短波長側の限界は紫外域となる。 In_2O_3 に6%程度のスズをドーピングして導電性を有するITOとなる。この際発生する自由電子の密度はおよそ $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ であり、金属の $5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ と比較してかなり小さい。光の長波長側の反射は自由電子の集団運動により反射されるが、電子が少ないITOでは可視領域で反射が起こらない。このようにしてITOは可視光に対して透明な導電体として機能する。ITO透明電極は、要求されるシート抵抗に応じて厚さ100 nm–500 nmのものが使われており、金属に比べて少ない自由電子を厚さで補って導電性を得ている。

図2(b)はグラフェンの π バンド(価電子帯)と π^* バンド(伝導帯)である[2-6]。1947年の最初の計算の論文[2]で「活性化エネルギーゼロの半導体」と記述されたように、最大の特徴はバンドギャップがなく、価電子帯と伝導帯が

ディラック点と呼ばれる運動量平面の一点で接することである。すなわち、ディラック点近傍の分散関係は、

$$E = \pm v_F p, \quad (1)$$

という運動量 p の一次式で与えられる。分散関係の傾き、すなわち電子の速度は運動量によらず一定であり、これは波長に依存しない速度で動く光と同じようにグラフェンの電子は動き回ることを意味する。さらにグラフェンの

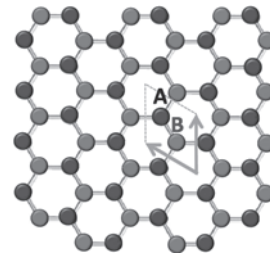


図1 グラフェンの格子(AとBは単位胞の二つの炭素原子の位置)。

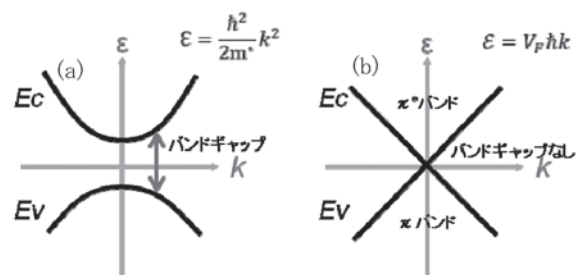


図2 (a)普通の半導体と(b)グラフェンのバンド構造(E_c :伝導帯, E_v :価電子帯, ε :エネルギー, k :波数, m^* :有効質量)。

単位胞はAとBという二つの炭素原子の位置があり構造自由度2であり、スピンの自由度2と同様にとらえることができる。このように、グラフェンの電子は相対論的ディラック型ハミルトニアンで記述される粒子としてとらえることができる。相対論的粒子のエネルギーは

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}, \quad (2)$$

で与えられるが、線形分散(1)式と照らし合わせると、この状況は(2)式で $m = 0$ とすることに対応する。すなわちグラフェンの電子は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。有効質量がゼロであるため移動度が非常に大きくなることが期待でき、実際に $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える値が報告されている[7]。この大きな移動度のため、グラフェンは可視光とも強く相互作用する。グラフェンの光吸収 η は、

$$\eta = \pi\alpha \sim 2.3\%, \quad (3)$$

という微細構造定数 α だけで与えられ、物質に依存する定数が現れない。ここに光と電子の相互作用を特徴づける微細構造定数 α が登場することはグラフェンの電子と光との相互作用がたいへん強いことを物語っている。グラフェンの光吸収率2.3%は厚さが0.34 nmであることを考えるとたいへん大きいと言える。さらに(3)式から光吸収 η は光の波長に依存しない[8]。これが、グラフェンが、そしてグラフェンを積み上げることで完成するグラファイトが黒い理由である。グラフェンを透明電極として利用することは、光が吸収されて真っ黒なグラファイトをどんどん薄くしていき、最終的に原子層の極限まで薄くして光が通る状態にして使う、というコンセプトであり[9]、元々透明であるワイドバンドギャップ半導体 In_2O_3 にスズをドーピングして透明電極として利用するITOとは逆のコンセプトに基づいている。グラフェンの電子の面密度は $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 程度[6]とかなり小さいが、これを大きな移動度が補い、原子層の極限の薄さを持つ透明電極としての利用が検討されている。

4.1.2 ニッケル、銅を基材とするグラフェンの熱 CVD 法

グラフェンの製造法として、粘着テープによるグラファイトの機械的剥離法[1, 9]、酸化させたグラファイト[10]の剥離、SiCの熱分解[11]など、様々な手法が開発されてきた。グラフェンの透明電極に向けた利用の観点から、工業的なサイズと品質、かつ高いスループットの生産技術が要求される。ここでは現時点で最も可能性が高いと考えられる遷移金属表面への化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) によるグラフェン合成を概観する。

遷移金属表面を用いたグラファイト形成技術開発は長い歴史を有する[12]。さらにグラフェンを透明電極として利用するには、金属基材上に形成したグラフェンを基材から剥離し、透明基材に転写する必要がある。これを考慮した形成技術の最初の報告は、2008年のニッケル箔を基材とする熱 CVD である[13]。この手法では炭素源としてメタンを用い、合成温度は 1000°C である。ニッケルは炭素を高濃度で固溶する性質があり、分解したメタンはニッケル箔に

一旦固溶する。その後急速冷却し、固溶した炭素をニッケル表面に析出してグラフェンを形成する (図3 (a))。薄いグラフェンを得るには炭素の析出量の制御が肝心であり、冷却法に様々な工夫がなされている。合成後にニッケル箔を硝酸溶液等で溶かしてグラフェンを基材から分離し、必要な基材に転写する。

ニッケルを利用した熱 CVD の報告の翌年、銅箔を基材とする合成法が開発された[14]。銅への炭素の固溶量はニッケルと比較して無視しうる程度である。銅の表面の触媒作用[15]により、ニッケル基材より容易に数層のグラフェンが合成できる (図3 (b))。このように透明電極のように透過率を保持するためにグラフェンを数層に限定したい際には銅は都合のよい基材である。この銅を基材とする熱 CVD で30インチのグラフェン透明電極が試作され、ドーピングを施して4層重ねることにより 30Ω で90%という高性能が報告され[16]、以降 CVD グラフェンの指標となっている。

4.2 グラフェンのプラズマ CVD

工業生産の視点で熱 CVD の課題は 1000°C という高温と合成時間も30分程度必要であり、ロール・ツー・ロールなどの高スループットを実現するため装置に対する熱負荷低減と、合成時間の大幅な短縮が求められる。ここではプラズマを援用する CVD によりグラフェンの合成温度を下げることに伴う装置への熱負荷低減、および同時に高速成膜を実現する筆者らの研究チームでの試みを紹介する[17]。

4.2.1 グラフェン合成に適するプラズマとは

プラズマを用いたグラフェンの合成を考察する。一般にプラズマはラジカル、イオン、および電子で構成される。ラジカルとイオンとの明確な区別は難しいが、ここでは物質の合成に役立つものをラジカルと考え、一方、周囲の電場で加速を受け、合成物に衝突することにより照射損傷を発生するという破壊的な働きをするものをイオンと考える。グラフェンは一原子層という究極に薄い炭素膜であり、イオン衝撃による照射損傷は致命的である。そのため、グラフェン合成の反応場とプラズマ生成領域を隔離すること、および、プラズマが基材やチャンバーの壁と接触する際にできるシースポテンシャルを可能な限り小さくするこ

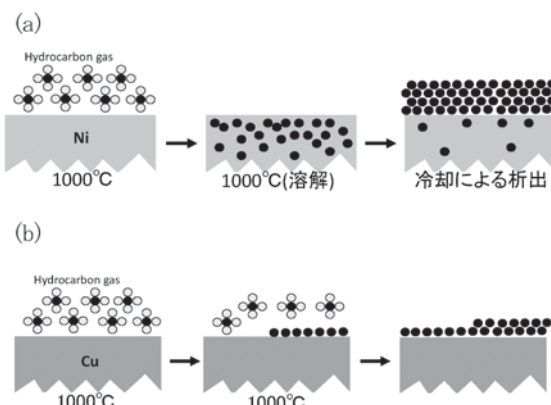


図3 (a)ニッケルおよび(b)銅を基材とするグラフェンの熱 CVD (○: 水素原子, ●: 炭素原子)。

とが必要である。

図4は表面波励起マイクロ波プラズマ（表面波プラズマ）を利用したグラフェンの合成装置の概念図である。反応容器の上蓋にマイクロ波伝播用角型導波管を接続する。導波管にはマイクロ波を放射するスロットが設けられており、石英窓を介して反応容器にマイクロ波を導入する。反応容器に導入したガスをマイクロ波によって励起しプラズマを生成する[18]。生成したプラズマがカットオフ密度に達すると、マイクロ波はプラズマ中に侵入できなくなる。このためマイクロ波はプラズマと導入窓の界面に集中して伝搬し、プラズマはさらに高密度となる。これが表面波プラズマの特徴である。

図5にラングミュアプローブで測定した電子密度（プラズマ密度）を示す。マイクロ波の周波数が2.45 GHzの場合、カットオフは $7.4 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ で生じる。一方石英窓の位置でプラズマ密度は $10^{11} / \text{cm}^3$ を超えており、表面波プラズマが生成していることが確認できる。マイクロ波はカットオフによりプラズマを通過することができないので、基材をプラズマ生成領域から隔離することができる。

次にシースポテンシャルについて考察する。プラズマのイオンと電子は反応容器内で基材や壁と衝突してプラズマから失われる。プラズマ中の電子はイオンより速度が大きいため速く失われるが、このままではプラズマがイオン過剰となる。しかし同時にプラズマのポテンシャルが基材や壁に対して高くなり、これによってイオンは加速、電子は減速され、両者がプラズマから失われる速度はバランスする。プラズマが接触する基材や壁付近では、このシースポテンシャルと呼ばれるポテンシャルの層が形成される

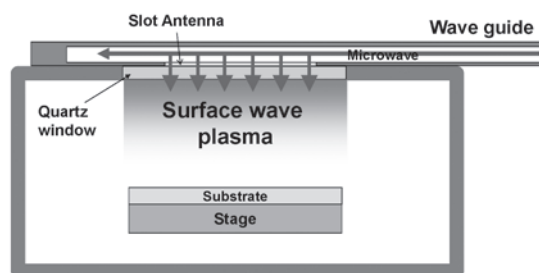


図4 表面波励起マイクロ波プラズマ CVD 装置の模式図。

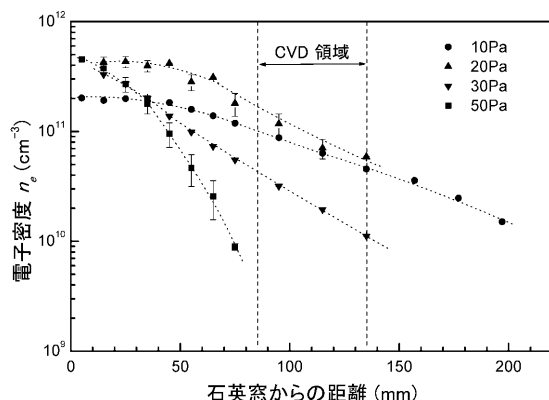


図5 ラングミュアプローブを用いて水素プラズマで測定した表面波励起マイクロ波プラズマの電子密度。

(図6)。このシースポテンシャルにより加速されたイオンが基材に衝突することにより、生成したグラフェンに照射損傷を形成することになる。シースポテンシャル ϕ_w は、イオンの質量 M_i 、電子の質量 m_e 、プラズマの電子温度 T_e を用いて、

$$\phi_w = -\frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\sqrt{M_i}}{2\pi m_e}\right), \quad (4)$$

で与えられる。シースポテンシャルは電子温度に比例するので、イオン衝撃抑制の観点から低電子温度のプラズマが望ましい。図7は表面波プラズマで測定した電子温度である。石英窓から10 cm 程度の位置で3 eV 以下となっている。2.45 GHz のマイクロ波で励起する表面波ではない通常のプラズマでは10 eV 程度であるので[19]、表面波プラズマでは石英窓から離れた電子温度の低いプラズマの下流に基材を設置することで、イオン衝撃による影響を避けることが可能である。以上の特性から表面波プラズマはグラフェンに優しいプラズマであると考え、合成技術の開発を進めている。

4.2.2 表面波プラズマによるグラフェン合成

表面波励起マイクロ波プラズマ CVD 装置を使用し、銅箔を基材としてグラフェンの合成を行った。基材は銅箔（厚さ30 μm 程度）、原料ガスはメタン、アルゴン、水素の混合ガス、圧力は5–20 Pa 程度、マイクロ波パワー1.5–3 kW である。合成中の基板温度は300–400 $^{\circ}\text{C}$ 程度に抑えることができる。また合成時間は30–60秒であり、成長速度が非常に大きいという実感がある。

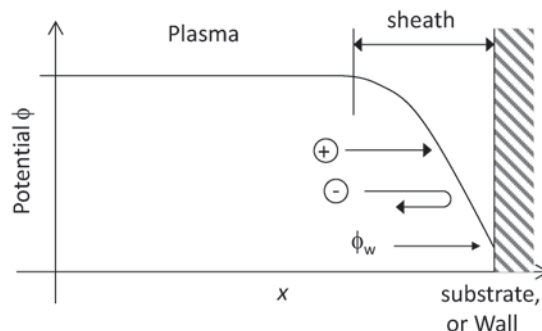


図6 シースポテンシャルの概念図。

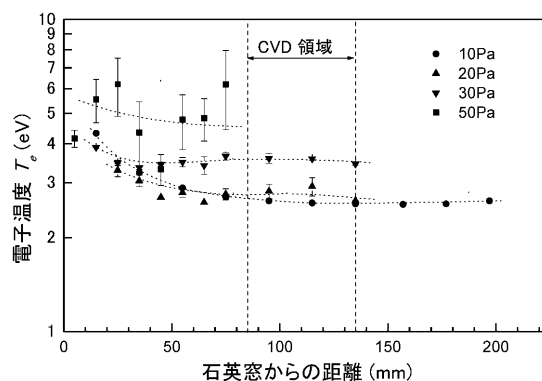


図7 ラングミュアプローブを用いて水素プラズマで測定した表面波励起マイクロ波プラズマの電子温度。

図8は合成したグラフェンの積層構造を示す断面 TEM 写真である。合成温度は300℃の例であるが、銅箔基材上に4, 5層のグラフェンの積層構造を確認できる。

図9に合成したグラフェンのラマンスペクトルを示す。ラマン測定は励起波長は638 nmであり、合成したグラフェンを銅箔からガラス基材へ転写して測定を行った。このように明瞭にDピーク(1326 cm^{-1})、Gピーク(1578 cm^{-1})、2Dピーク(2657 cm^{-1})が観測され、グラフェン膜の形成を確認した。ラマンスペクトルの2DピークとGピークの高さの比を用いて、合成したグラフェン膜のおよその層数の議論がなされている[20, 21]。図9のラマンスペクトルでは、2Dピークの高さ H_{2D} とGピークの高さ H_G の比、 H_{2D}/H_G は3.4であり、数層のグラフェンが形成された場所を観測していると考えられる。一方この膜では欠陥に起因するDバンド(1326 cm^{-1})が顕著である。さらにGピークの高波数側には数層のグラフェンの端面に起因する[15, 16] D'ピーク(1612 cm^{-1})が確認できる。このようにプラズマCVDでは、低温かつ高速成長という特長を生かしながら、グラフェンの結晶性を向上することが課題である。

図10は代表的な光透過スペクトルである。波長261 nm

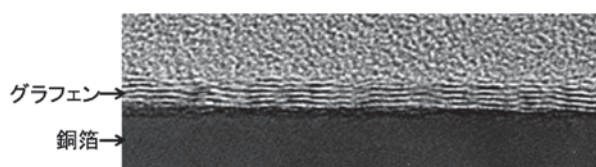


図8 プラズマCVDで銅箔基材に合成したグラフェンの積層構造を示す断面 TEM 写真 (合成温度300℃)。

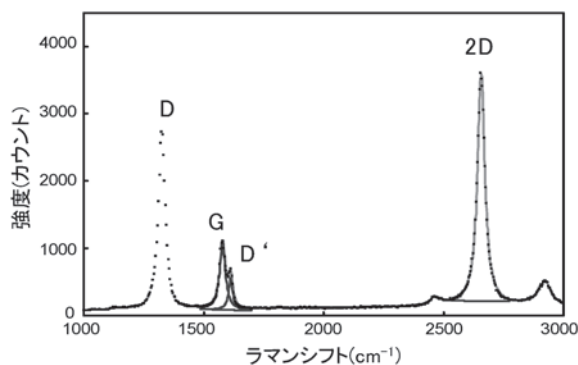


図9 プラズマCVDで銅箔基材に合成したグラフェンのラマンスペクトル (励起波長 638 nm)。

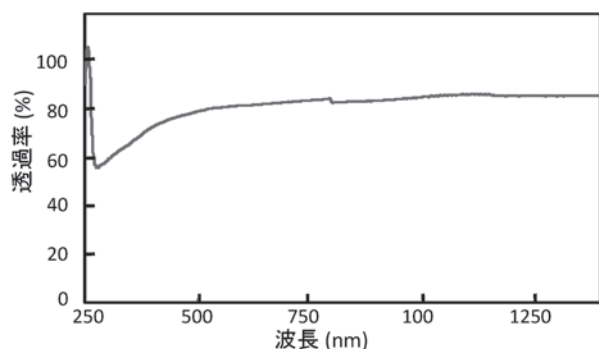


図10 プラズマ CVD で合成したグラフェンの光透過スペクトル。

の紫外線領域に吸収があるのみで、それ以外に強い吸収はみられず、グラフェンの特長がよく現れている。また図11は開発初期 (2010年) に測定したA4サイズのグラフェン透明導電フィルムのシート抵抗分布の例である。基板を除いたグラフェンの透過率は80%程度であり、全面にわたって数kΩを得ることができた。これによりプラズマCVDの可能性を確認し、その後の高品質化に取り組んでいる。

4.2.3 プラズマ CVD の課題

プラズマCVD法によるグラフェン合成は熱CVD法に比べて、成長速度が速いという量産に適した特長を有する。一方その大きな課題は、結晶サイズが数nm程度と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。これはプラズマCVDの成長速度があまりにも大きいことが原因である。結晶核形成密度が大きすぎ、平面方向へのグラフェン成長が妨げとなっている。これによりグラフェンフレークが多層に成長しやすくなっている。現在、この課題を解決するためグラフェン合成に用いる炭素源濃度を減少することで成長速度と結晶核発生密度を抑制し、グラフェンの結晶サイズの拡大を試みている。炭素材料のプラズマCVD技術として見た場合、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) とグラフェンの最大の違いはここにある。原子層の薄さを有する二次元薄膜をプラズマでダメージ少なく合成し、同時に高い成長速度と層数を如何に制御し高導電化するか、今後の進展が期待される。

4.3 グラフェンのロール・ツー・ロール成膜

上述のマイクロ波励起表面波プラズマの特長を利用して、図12のようなプラズマ装置に銅箔の送り出し、巻き取りロールを設置したシンプルな装置を試作してグラフェンのロール・ツー・ロール連続合成を試みている[22]。ロール・ツー・ロール合成法の確立は、グラフェンが透明電極材料として競争力をもつための大きな技術要素である。図13は銅箔基材にロール・ツー・ロール連続合成したグラフェンをPETフィルムに転写して作製した幅300 mmの透明導電フィルムの写真である。これまでに幅600 mmの銅箔を使って、最大毎秒10 mmの巻き取り速度で高スループット成膜ができています。

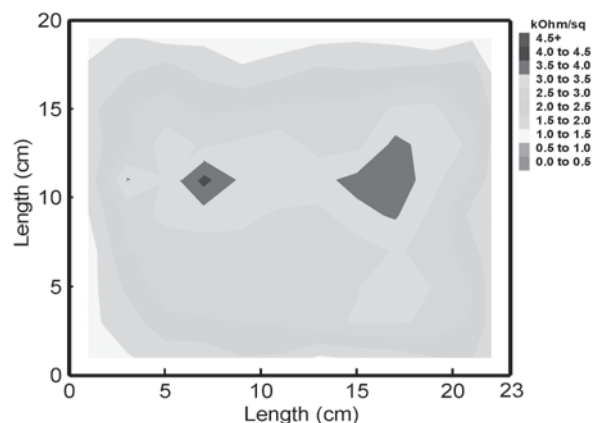


図11 プラズマCVDで合成したグラフェンによるA4サイズの透明導電フィルムのシート抵抗分布。

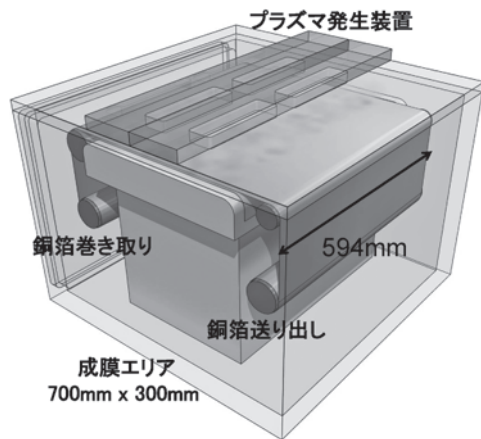


図12 マイクロ波プラズマCVDによるグラフェンのロール・ツー・ロール合成装置の概念図。



図13 ロール・ツー・ロール方式のマイクロ波プラズマCVDで合成したグラフェンによる透明導電フィルム。

4.4 透明電極応用へのロードマップ

図14はプラズマCVDで作製したグラフェン透明電極を利用した静電容量タッチパネルである。さらに太陽電池電極[23]，グラフェン超薄型ヒーター[24]など，続々と試作が報告されている。さらに有機LED (Organic Light-Emitting Diode: OLED) への適用も検討されている。抵抗の低いITOでさえも，さらなる低抵抗が要求される分野だけに，高品質CVDグラフェンの性能の指標であるシート抵抗 $30\ \Omega$ ，可視光透過率90%はOLEDへの適用が困難であることを示すと考えられてきた。それにも係らず，グラフェン電極で数mm角の小面積OLEDでITO以上の発光効率が報告されている[25]。これにはグラフェン透明電極の本質的な薄さが，光学的な優位性として寄与していると考えている。いずれにしても，将来の大面積 OLED の実現に向けて，グラフェン透明電極のシート抵抗と可視光透過率の限界を超えるための，斬新なアイデアによるブレークスルーが必要となっている。透明電極として最高スペックが要求される OLED への適用可能性が示された結果，図15のようなロードマップが完成し，世界的に開発が進められている。

ITO代替透明電極の製造手法は真空装置を必要とするスパッタリング法であり，それに起因する生産性向上や低価格化が課題である。したがって代替材料候補として，導電



図14 マイクロ波プラズマCVDで作製したグラフェン透明電極タッチパネルを装備したノートパソコン。

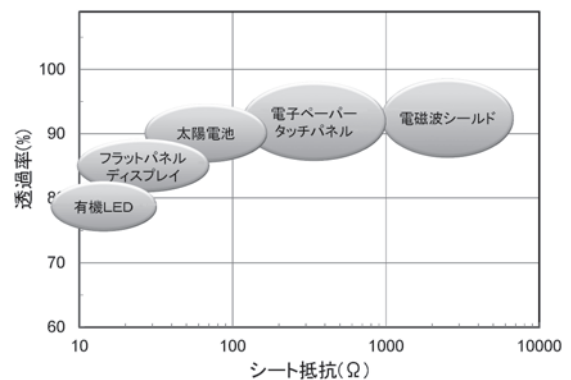


図15 シート抵抗と透過率で整理したグラフェン透明電極のロードマップ。

性高分子，銀ナノワイヤ・インク，カーボンナノチューブなど，すべて塗布・印刷工程で製造可能な材料の検討が進んでいる。これに対してグラフェンは，現状では熱CVD，プラズマCVDともに真空装置が必要であり，この点でITOと同じ課題を抱えている。したがってグラフェンは究極の薄さに加えて，屈曲性，耐環境性，など他の性能と合わせて総合的にどれだけ優位性をアピールできるか，用途の開拓がポイントである。

謝 辞

本研究の一部は，NEDO「希少金属代替材料開発プロジェクト／透明電極向けインジウムを代替するグラフェンの開発／グラフェンの高品質大量成膜と応用技術を活用した透明電極向けインジウム代替技術の開発」として行われた。

参考文献

- [1] K.S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [2] P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [3] J.W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- [4] J.C. Slonczewski and P.R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [5] 越野幹人：炭素 **243**, 104 (2012).
- [6] P. Avouris, Nano Lett. **10**, 4285 (2010).
- [7] K.I. Bolotina *et al.*, Solid State Communications **146**, 351

(2008).

- [8] R.R. Nair *et al.*, Science **320**, 1308 (2008). および Supporting Online Material.
- [9] S. Mizushima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 299 (1971).
- [10] W.S. Hummers *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1339 (1958).
- [11] A.J. Van Bommel *et al.*, Surface Science **48**, 463 (1975).
- [12] J.W. May, Surface Science **17**, 267 (1969).
- [13] Q. Yu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 113103 (2008).
- [14] X. Li *et al.*, Science **324**, 1312 (2009).
- [15] I. Vlassiuk *et al.*, ACS Nano **5**, 6069 (2011).
- [16] S. Bae *et al.*, Nature Nanotechnology **5**, 574 (2010).
- [17] J. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091502 (2011).
- [18] K. Tsugawa *et al.*, Diamond Related Mater. **20**, 833 (2011).
- [19] H. Sugai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 3523 (2000).
- [20] A.C. Ferrari *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [21] A. Reina *et al.*, Nano Lett. **9**, 30 (2009).
- [22] T. Yamada *et al.*, Carbon **50**, 2615 (2012).
- [23] H. Park *et al.*, Nanotechnology **21**, 505204 (2010).
- [24] J. Kang *et al.*, Nano Lett. **11**, 5154 (2011).
- [25] T.-H. Han *et al.*, Nature Photonics **6**, 105 (2012).



は せ がわ まさ たか
長 谷 川 雅 考

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，独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センターグラフェン材料チーム研究チーム長。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。



い し はら まさ とう
石 原 正 統

(独)産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター 主任研究員，1997年東京理科大学大学院・博士（工学）。科学技術振興事業団科学技術特別研究員，工業技術院物質工学工業技術研究所を経て，2007年より現職。主な研究分野は無機薄膜工学。学生時代は主に湿式法での薄膜作製を研究していたが，途中からドライに転向。最近はまだ湿式に戻っている。



や ま だ たか とし
山 田 貴 壽

独立行政法人産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター・主任研究員。博士（工学）。青山学院大学理工学部，東北大学多元物質科学研究所，産業技術総合研究所ダイヤモンド研究センターを経て現職。主な研究分野は炭素材料（グラフェン，ダイヤモンド）の気相合成，電界電子放出，透明導電膜。



お き がわ ゆう き
沖 川 侑 揮

産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター研究員。2012年名古屋大学大学院，工学博士。主な研究分野はグラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン材料を用いたデバイス応用への探索。プラズマとの出会いは大学3年生の学生実験（プラズマ生成と評価）。その後もナノカーボン材料の合成やデバイス作製プロセスでプラズマにお世話になり続けている。最近の趣味は東京観光。屋台船で食べたもんじゃ焼きは格別でした。