# 小特集

# カーボン材料への低温プラズマ利用に 関する最新研究事情と今後の展望

Latest Research Reports and Prospects on Carbon Materials with Low-Tamperature Plasma

# 1. はじめに

## 1. Introduction

小川大輔 OGAWA Daisuke 中部大学 (原稿受付:2022年3月14日)

炭素は最も古くから知られてきた元素の1つであり、地 球上のあらゆる場所にありふれている. そのあまりの身近 さにより、この元素由来の材料は有史以前よりさまざまな 用途で利用されてきたことは、ここで記述するまでもない が、この材料の最大の魅力は、その身近さやその豊富さか ら裏付けられる圧倒的な経済的優位性を持つことである. そのような身近な元素であるのにも関わらず、最近30年間 で炭素同素体に関する著しい発見や多くの顕著な研究がな されている事実は見逃すことができない。例えば、1991年 の飯島氏によるカーボンナノチューブ合成の報告[1]や 2004年の Novoselov 氏によるグラフェンの生成[2]がそれ らの代表例として挙げられる.これらの研究発表などに誘 発され、これまでの炭素由来の材料が、単に身の回りに豊 富に存在し、安価で利用しやすい材料という存在から、機 械的や電気的などの物性に非常に優れている材料[3]とい う認識へと変わり、それらを活かした応用の探求へと進ん でいった.特に、その応用の代表的な例として挙げられる のが、宇宙空間と地上を結ぶ軌道エレベータの建設構想で ある[4]. それまでは、この構想こそは知られていたもの の、その建設のために必要な物性を持つワイヤとなりうる 材料の候補に乏しかったが、カーボン材料を使うことでそ れが実現可能であることが知られ、多くの人々を魅了し た.

このような背景もあり,できるだけ早急に,カーボン材料を最大限に活かした応用が広く期待されている.しかし,その一方で,カーボン材料は「煤(すす)」に代表され

るように、化学的に非常に安定した材料の1つであること も忘れてはならない. つまり, 化学的に安定であることは, 別の材料と化合物を生成することが難しいということであ り、その結果、現在に至ってもそれらの応用は限定的であ る. 繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, FRP) などに代表されるように、カーボン材料と他の材料 と混ぜ合わせ複合材として用いることが、現時点ではカー ボン材料を最も活かせる方法であり、まだまだ、カーボン 材料を主とした応用は少ない.一般的に、カーボン材料を 他の材料と化合物を作るためには、硝酸や硫酸などの強酸 を使用することにより、その表面改質[5]を行い、カーボン 材料自体に化学的柔軟性を持たせるようなテクニックを用 いられる.これらの表面修飾の手法は、機能化と呼ばれ、 機能化されたカーボン材料を足がかりにして、他の材料と 化合物を作るような手法があるが、まだ大量生産に至って いない. その原因のひとつに、カーボン材料の生成方法が ある.工業的に大量に、かつ応用可能な程度の均一な質を 持つカーボン材料を生成することは非常に難しく[6,7], 大量生産にまだ課題が残っていることも事実であり、こう いった理由により、カーボン材料がなかなか研究開発のデ スバレー(死の谷)を越えられていないのが現状である.

一方,電子温度が他の粒子に比べて圧倒的に大きい低温 プラズマは,その気相中に多くの反応性粒子を含んでお り,それらの化学反応性を利用して,材料プロセスに大き な影響を与え,特に半導体加工において多大な成功を収め てきている.カーボンナノ材料の生成や改質においても,

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chubu University, Kasugai, AICHI 487-8501, Japan

author's e-mail: d\_ogawa@isc.chubu.ac.jp

その化学反応性は無視することはできず,これまで,さま ざまな研究者によって,プラズマとカーボン材料を組み合 わせた研究が数多く進められてきている.我々の研究グ ループにおいても,多層カーボンナノチューブを題材とし て,プラズマによる表面修飾に着目して,それらの応用に 向けてこの分野に貢献してきた[8,9].

ただ,カーボン材料へのプラズマの有効性やその利用価値とは裏腹に,最近数年間,炭素という材料の扱いにくさ があらわれているのか,日本のプラズマ応用分野に限ら ず,カーボン材料を使った研究発表件数において世界的な 潮流に乗り切れていない[10].そこで,本小特集ではカー ボン材料へのプラズマの利用を包括的に網羅した内容にす ることで,プラズマ応用科学を研究する方々に,一部では あるものの,カーボン材料へのプラズマ利用に関して,何 がどこまでわかっているかという最新情報を伝えると共 に,カーボン材料の魅力とプラズマ応用の可能性について 再認識していただけるような内容にした.これらの記事を 参考にしていただき,今後の低温プラズマを利用し,カー ボン材料の応用の発展に寄与できれば,本小特集の企画者 として至上の喜びである.

#### 参考文献

- [1] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [2] K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004).
- [3] B. Grandy, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications* (John Wiley & Sons, 2011).
- [4] B.C. Edwards, Acta Astronaut. 47, 735 (2000).
- [5] I.D. Rosca *et al.*, Carbon **43**, 3124 (2005).
- [6] N. Karak, Nanomaterials and Polymer Nanocomposites (Elsevier, 2019) p.148.
- [7] Y. Ando et al., Mat. Today 7, 22 (2004).
- [8] D. Ogawa et al., Surf. Coat. Technol. 258, 605 (2014).
- [9] D. Ogawa et al., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 023010 (2020).
- [10] K. Hata, Synthesiology 9, 167 (2017).



# 2. High Density Carbon Nanotube Forest Synthesis Utilizing Plasma-Assisted Formation of Nano Catalysts and Its Device Applications

古田 寛<sup>1,2)</sup>, 圓井太智<sup>1)</sup>,小路紘史<sup>1,3)</sup>,パンダーアダム<sup>1,4)</sup> FURUTA Hiroshi<sup>1)</sup>, MARUI Taichi, KOJI Hirofumi<sup>1,3)</sup> and PANDER Adam<sup>4)</sup> <sup>1)</sup>高知工科大学システム工学群,<sup>2)</sup>高知工科大学総合研究所ナノテクノロジー研究センター, <sup>3)</sup>北九州高専,<sup>4)</sup>NTT 先端集積デバイス研究所 <sup>(原稿受付: 2021年12月20日)</sup>

高密度カーボンナノチューブ構造体(CNT フォレスト)は、基板に担持した高密度の触媒微粒子からCNT を根本成長させて作製する。表面が大きく不安定な触媒微粒子は、基板上で表面拡散・基板内への内部拡散・ Ostwald Ripeningを起こし凝集するため、高密度で小直径の微粒子の維持には、基板触媒界面制御が重要であり、 プラズマを利用したスパッタリング法により、安定な高密度小粒径微粒子を作製する研究について紹介する。イ オンビームを利用した光波長以下サイズへの触媒パターニング技術、光メタマテリアル、CNT 配線応用など、微 細化技術の有用性について紹介する。

#### Keywords:

magnetron sputtering, interval sputtering, thermal chemical vapor deposition, carbon nanotube forest, Frost-column like CNT forest, split ring resonator, fishnet, metamaterial, focused ion beam

#### 2.1 背景

高い電子移動度や電流耐性,半導体/金属の電気特性, 宇宙エレベータロープ材料として期待される重量当たりの 引張強度の強さ,バンドギャップ制御可能な光学特性,高 い熱伝導性など,カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nanotube)単体の優れた物性は,ナノスケールの直径 (1~20 nm 程度),長さ(数µm から数10 cm),層数(1層 から数10層),結晶構造などのCNT単体が持つ物理的構造 に強く依存しており,CNTの構造制御は重要な研究テーマ の一つとなっている.

CNT は触媒微粒子上で析出成長することから, CNT 直 径は触媒微粒子サイズで制御可能であることが知られる. 基板に配置した触媒を用い熱CVD法によりCNT を合成す る場合,触媒を成長核とするCNT の成長が起きるが,触媒 と基板の密着性が高い場合には, CNTの成長中にも触媒と 基板は分離せず, CNTが基板上の触媒から離れない根元成 長と呼ばれる成長モードになる.一方,触媒と基板の密着 性が低い場合には,触媒微粒子が基板から離れてもCNT は成長を続け, CNT 先端に成長核である触媒が存在する チップグロースとよばれる成長モードとなることが知られ ている.

基板法による熱 CVD 合成では, Fe, Ni, Co などの金属 触媒を AlO, Al, SiO, MgO, TiN などの緻密で平滑な下 地層(助触媒と呼ばれることもある)上に配置し, 触媒微 粒子を凝集抑制することで高い面密度の CNT を合成可能 であることが知られている.単層 CNT 円筒を構成するグ ラフェンシートの巻き方の周期性を表すカイラリティの選 択には触媒の精密な制御が重要で,触媒の前処理による直 径縮小[1]や,元素を二つ含むバイメタル触媒での単層 CNT (SWNT)のカイラリティ制御があり,Co-Mo[2], Co-W[3]など MgO 担持 FeCu 触媒 [4],CoCu[5]などのバ イメタル触媒で,カイラリティー制御されたSWNTを含む 小径 CNT を合成する研究が行われ、レビュー記事[6,7]に よくまとめられている.カイラル選択性SWNTを用いるこ とで,SWNTのカラーバリエーションの制御[8,9]が可能 になりつつあり,バンドギャップ設計可能な電子材料,セ ンサなどに利用可能な機能材料への応用の期待が高まって いる.

CNT を合成する方法は、飯島博士により初めて CNT が発見された炭素電極アーク放電[10]や、ナノサイズの触 媒微粒子上での炭素の分解と析出を熱 CVD により行う触 媒熱 CVD 法、プラズマ援用による原料ガス分解や表面拡 散の促進による合成温度低温化が期待できるプラズマ CVD 法やプラズマ援用熱 CVD 法などの研究が行われてい る.熱 CVD やプラズマ CVD による合成法において、平面 基板上に高密度に配置した微粒子触媒上に CNT が成長す る場合、密集しているために CNT の成長方向が制限され、 高密度垂直配向して成長する高密度垂直配向 CNT 構造体

School of Systems Engineering, Kochi University of Technology, Kami, KOCHI 782-8502, Japan

corresponding author's e-mail: furuta.hiroshi@kochi- tech.ac.jp

が得られ,成長形態が森のようであることから CNT フォ レストと呼ばれている. CNTフォレストは基板上に均一長 さの CNT を高密度に生成できることから, CNT 応用に重 要な研究テーマとなっており,大面積に品質の揃ったCNT 生成をめざした研究が行われている[11,12].

#### 2.1.1 カーボンナノチューブフォレストの構造制御

CNT フォレストの光学特性や熱伝導性は,CNT フォレ ストの面積密度に大きく依存するため,MWNTの面積密 度や直径を制御するプロセス開発は,CNTを応用開発する 上で挑戦的なテーマとなっている.CNTの高面積密度成長 が報告されており,CNTの面積密度の増加は,Fe触媒のプ ラズマ前処理で4.8×10<sup>12</sup> CNTs/cm<sup>2</sup>[13],触媒成膜前の AIO 支持層のプラズマ処理により1.5×10<sup>13</sup> CNTs/cm<sup>2</sup>[14] が達成されている.カーボンナノチューブの熱 CVD 合成 では炭素源となるエチレンやアセチレン,アルコールなど の原料ガスの導入前の炉内の高温の環境により,触媒微粒 子の凝集が課題でありこれを抑制する研究が活発に行われ ている.

### 2.2 マグネトロンスパッタ堆積による触媒微粒 子制御

触媒微粒子の作製には、有機金属からの微粒子の核形成 や、薄膜を加熱して島状に凝集させ微粒子を形成する方法 が知られ、薄膜形成には電子ビーム蒸着,加熱真空蒸着, スパッタリング法などによる金属触媒の薄膜堆積が多く報 告されている.なかでもスパッタリング法は堆積量を精密 に制御できることから再現性良く薄膜触媒を堆積すること が可能である.さらに、スパッタリング法ではAr+イオン などプラズマ中の高エネルギー粒子の基板への照射効果 (ボンバードメント効果)により、薄膜の基板への密着性向 上が期待でき、平滑で密着性の高い下地層や1nm以下の ごく薄い触媒薄膜の堆積に有効である.我々の研究室では カーボンナノチューブの合成触媒に、プラズマを利用する スパッタリング堆積を用いて触媒堆積を精密に制御する研 究を行っており、研究事例を紹介する.

#### 2.2.1 積層触媒(傾斜スパッタ)

マグネトロンスパッタリング法で堆積する触媒につい て、従来から報告のあった Fe/Al 積層触媒[15]に対し、薄 い Ni オーバーコート層が Fe の凝集が抑制することで、Ni 膜厚 1 nm において、従来の Fe/Al 積層触媒よりも高密度  $(3.5 \times 10^{11} \text{ CNTs/cm}^2)$ の CNT フォレストの成長を見出し た(図1[16]). Ni 触媒の堆積には2インチカソード用 い、面内に傾斜膜厚をつけて堆積するコンビナトリアルの 手法を利用することで、ごく薄いNi(計算膜厚 <0.1 nm)の領域でナノチューブ間の空間が広いために原 料ガス供給が律速されず、同一試料内で最も長尺の230 µm 長さのカーボンナノチューブが成長した(図1(b)).

Al下地層の堆積では Al と酸化アルミ AlO の融点が大き く異なりスパッタイールドの違いから,スパッタチャン バーの真空度の影響を大きくうけるため,Alを数ナノメー トルで制御よく薄膜形成することには再現性に困難な面が あり,下地層として AlO を RF スパッタリングにより形成



図1 Ni/Fe/Al 積層触媒膜について Ni 厚さが(a, d, g)1 nm, (b, e, h) < 0.1 nm, (e, f, i) 0 nm の場合の CNT フォレスト の構造と、アニール処理された触媒表面の形状[11].

させることが多い. Ni/Fe 積層触媒について, AlO バッファ層上での合成についても CNT 合成を行い, 炭素ガス 源導入前の高温下で, 薄い0.8 nm厚さのNiオーバーコート 層がFe粒子の凝集を抑制したことで, 3.0×10<sup>11</sup> CNTs/cm<sup>2</sup> の高密度 CNT フォレストを成長させることに成功した [17]. 応用の観点で CNT フォレストを大面積に合成する 場合, スパッタリング法で堆積可能な基板面積は, カソー ドの面積に制限を受けるため,現状, 大面積の試料に対し て極薄の Ni 層の厚さ (0.1~1.0 nm)を精密に均一に制御す る成膜手法の開発に課題が残っている.

# 2.2.2 タグチメソッドによる CVD 合成パラメータ最適化 カーボンナノチューブ(CNT)の成長では、合成プロセスに影響を与えるパラメータの数が多く、最適成長パラメータの発見、再現性、大量生産に多くの困難を伴う [18,19].適切な合成パラメータの選択には試行錯誤をするための実験回数と時間が必要で、それを減らすための解決法の一つとして実験パラメータ行列の設計に最適化手法を適用する手法がある.我々はタグチメソッドによる実験計画法を CNT 合成に適用することで、平均粗さと粒子径の最小化を目的とし、アニール処理による鉄触媒形成を最適化した[20].

**表1**に示すアニール温度,アニール時間,水素流量,ア ルゴン流量のCVD 合成条件4因子についてそれぞれ4水 準,全組み合わせでは4<sup>4</sup>=256試行が必要なところ,L16直 行表を用いた16回の試行により,ばらつきの少ない条件を 効率よく探索できた.図3に示す様に,直径縮小という結 果に及ぼすパラメータのS/N比を求めた.このパラメータ 群ではアニール温度とアニール時間は,平均粗さと粒子径 縮小に最も大きな影響(高いS/N比)を与えたことか ら,CNT合成時アニールで精密に制御する必要性を明らか Special Topic Article 2. High Density Carbon Nanotube Forest Synthesis Utilizing Plasma-Assisted Formation of Nano Catalysts and Its Device Applications

最適化パラメータ	(1)	(2)	(3)	(4)
アニール温度 (T <sub>AN</sub> )[℃]	730	760	790	820
アニール時間 (t <sub>AN</sub> )[min]	1.0	2.5	4.0	5.0
水素流量(f <sub>H2</sub> )[sccm]	0	35	65	100
アルゴン流量 (f, )[sccm]	0	20	40	60

表1 最適化した CVD 合成パラメータ[20].



図 2 触媒薄膜微粒子サイズに及ぼすCVD合成パラメータの影響 (S/N 比)[20].



図 3 水素アニール処理後の Fe 触媒表面の AFM 画像((a)0.8, (b)1.0,(c)1.2 nm 厚)と Fe 触媒粒子の直径分布(d-f) [22].

にした. アニール後の触媒表面平滑化を目的とした最適化 パラメータ(アニール温度730℃1分水素流量65 sccm, Ar 流量0 sccm)の検証に,熱CVD法によるCNTフォレスト の合成を行い,CNT平均直径を従来9.1 nm(多層CNT)か ら 3.0 nm(単層CNT)に減少させることができた[20].

タグチメソッドを用いた最適化目標は,触媒サイズや CNT 直径のみに限定されず,CNT の各種物性値に適用可 能である.光学反射率を最小化させる最適化では,Fe 触媒 膜厚,基板バイアス,C2H2 流量,C2H2/H2 流量比をパラ メータとした最適化により,従来比45%減の0.077% ( $\lambda$ =750 nm)となる,膜厚 200 μm の薄い CNT フォレスト としては報告される中で最も低反射率のCNT フォレスト を報告した[21].

Fe 薄膜触媒の水素アニールによる触媒微粒子形成機構 を調査するため,触媒 AFM 画像(図4)と CNT 合成後断 面 SEM 像(図5)の自己相似性評価を行った.アニール後 Fe 触媒 AFM 画像のフラクタル指数は 0.8, 1.0, 1.2 nm 膜厚が薄いほど高く, CNT フォレストの断面 SEM 像から のフラクタル指数と正の相関にありよく対応し,触媒微粒



図 4 図 Fe 触媒厚さ(a) 0.8, (b) 1.0, (c) 1.2 nm で合成した CNT フォレストの断面 SEM 画像と直径分布(d-f)[22].



図5 導電率測定回路を備えた DC マグネトロンスパッタリング 装置と、ガラス基板上に作製した Au 電極[23].

子は凝集する過程で隣同士の微粒子薄膜触媒のアニールに よる微粒子形成で、表面拡散、基板内部へのバルク拡散、 隣り合う微粒子同士が窓ガラス表面で集合して水滴を作る オストワルド Ripening のプロセスが支配的であることを 数値化して示した[22].

## 2.2.3 間欠スパッタにより堆積した薄膜のコンダクタン スその場評価

マグネトロンスパッタによる1nmスケールの薄い触媒 薄膜堆積の初期形成機構を明らかにするため、マグネトロ ンスパッタでプラズマを間欠生成し、プラズマの休止時間 中に膜のコンダクタンスの評価を行った[23].図6に示す スパッタ装置構成で、絶縁基板上の金電極間のコンダクタ ンスをプラズマの休止期間中に測定した.コンダクタンス は時間に比例せず上昇し、図7に示す様に、島状(45秒)か ら連続膜(~75秒)にコンダクタンスが上昇し、薄膜堆積 の初期形成をモニタリングする新しい手法として提案した. 2.2.4 シャッター効果

RF マグネトロンスパッタのカソードにシャッター開閉 機構を設け,触媒初期堆積でのプラズマ照射効果によるイ



図 6 (左)Ni 薄膜のコンダクタンス堆積時間依存性(ベース真空 度 3×10<sup>-4</sup>, 3×10<sup>-3</sup>, 3×10<sup>-2</sup> Pa, Ar 導入 0.8 Pa)(右) 3×10<sup>-3</sup> Pa 各堆積時間の SEM 像[23].



図 7 アニール処理後の Fe 触媒表面の AFM 画像((a) 0.8, (b) 1.1, (c) 1.2 nm 厚)と Fe 触媒粒子の直径分布 (d-f).

オンボンバードメントで Fe 拡散距離を抑制し, Fe 堆積量 を増加しても微粒子サイズを高密度小直径に維持する触媒 の形成に成功した.

# 2.3 カーボンナノチューブのデバイス応用

#### 2.3.1 電子エミッタ応用

カーボンナノチューブ CNT の成長に用いる触媒薄膜の 膜厚は高々1nm 程度の厚さであり、CNT の直径と密度は 触媒微粒子のサイズと密度に相関することから、触媒膜厚 は精密に制御する必要がある。熱蒸着やEB 蒸着などの真 空蒸着法と比較しスパッタリング法は、大面積基板上にナ ノメートル膜厚の薄膜を再現よく均一に堆積可能であるた め、CNT フォレストのデバイス応用に重要なプロセス装置 である.薄膜堆積で形成したガラス基板上の触媒は、従来 の半導体プロセスを組み合わせ可能である。

我々は、4インチガラス基板上のCr電極上にFe/Al積層 触媒をスパッタリングにより堆積し、コンタクトマスクを 用いたフォトリソグラフィー加工後、ナノチューブ合成を 行い、ガラス基板上にパターン形成した CNT フォレスト エミッタを報告した(図9)[24]. CNT の合成温度を微量 に添加する水を酸化剤として用いて低温化し、ガラス基板 軟化点以下のプロセス温度550℃を実現している.作製し たエミッタはパターン形状により電子放出のしきい電界を 引き下げることができ(図10)、65 mm 四角の領域全面の 電子放出と24時間以上の電流安定性を確認した.

#### 2.3.2 メタマテリアル応用

カーボンナノチューブの光学的な性質では、単層 CNT で金属・半導体を作り分け、バンドギャップ制御をめざし た研究や、高密度高配向の CNT 構造体 (CNT フォレスト)







 図 9 ガラス基板上のクロム電極に直接成長させたCNTパターン 化エミッタのプロセスフローと SEM 像.



 図10 (a)異なる孔間隔 S = 20, 40, 160 µm を持つ CNT パターン エミッタの電界放出 I-V 特性.発光電流密度 J = 1 µA/cm<sup>2</sup> のしきい値電界は,孔間隔 S を小さくするにつれ減少した.
(b) S = 20 µm の 65 mm 角エミッタの試作ランプ発光分布 画像[24].

での世界で最も暗い材料と呼ばれる低い反射率の報告があ り、光学応用への期待が高まっている. CNT は高い電子移 動度を持ち、ナノスケールの直径と、数cmまでの長さを成 長時間で制御可能な、高いアスペクト比を持つ一次元金属 ナノロッドと考えることが出来る.光波長以下長さの金属 アンテナと入射電磁場(光)との相互作用では、自然界物 質では得られていない負の屈折率などに代表されるメタマ テリアル特性が注目されている.CNTを利用したメタマテ リアルでは、電子ビーム露光で触媒位置を精密に配置し、 CNTを合成して配置した導波路[25]や、濾過で配向制御し た CNT 薄膜を波長以下サイズに加工した波長選択赤外光 エミッタ[26]などの報告がある.

我々は基板上の触媒薄膜を精密なプロセスを用いて FIB (フォーカスドイオンビーム)加工し[27],パターニング 後,CVD 合成により,メタマテリアル形状の一つであるス プリットリングレゾネータ (SRR)のカーボンナノチュー ブフォレストの合成に成功し[27],図11に示す SRR 構造 での共鳴現象による吸収により赤外反射強度が下がること を実験とシミュレーションにより明らかにした[28].

炭素薄膜を低密度の垂直配向 CNT フォレストが支える 霜柱状 CNT フォレストを上述した触媒 FIB加工を用いて, フィッシュネット形状の中空炭素膜を作製し,赤外吸収に おいて,孔を開けたフィッシュネットメタマテリアルは孔 を開けない場合に比較し,赤外吸収が増加することを実験 とシミュレーションにより明らかにした[29].



図11 (a)高さ 2 µm, ギャップサイズ 0, 0.6, 1.2 µm の CNT SRR メタマテリアル・アレイの上面 SEM 像.(b)作製したパ ターンの反射率,(c)2650 cm<sup>-1</sup> 波数の反射強度比較[28].



図12 (左)霜柱状 CNT フォレストの断面 SEM 像と角度を変えて 干渉色が現れた写真と機構模式図.(右)霜柱 CNT フォレ ストへの穴あけ加工による赤外光吸収増大[29].

#### 2.4 まとめ

優れた物理的特性を有するカーボンナノチューブ (CNT)を、長さを揃えて高密度・垂直配向に基板成長さ せることで得られる CNT フォレストの応用について我々 の研究室での成果を中心に述べた.CNTフォレストの新し い応用例である光学応用に向けて、マグネトロンスパッタ リングによる精密な触媒形成制御は重要なテーマであり、 触媒堆積法や間欠スパッタなどの新しい制御法を紹介し た.CNTの成長プロセスに及ぼす合成パラメータは多数あ り、CNT の再現性のよい製造のばらつき要因になってお り、これを解消するタグチメソッドについて紹介した.

触媒薄膜をフォトリソグラフやFIB 微細加工することで CNTフォレストのパターン配線を作製し,電界電子放出の 効率向上や,光波長以下のサイズの共鳴現象を引き出した メタマテリアルへの応用事例を紹介した.触媒堆積におけ るプラズマプロセスは重要で,今後さらに研究が進み,触 媒堆積でのプラズマの関与,機構が解明されることで,原 子スケールからナノスケールまで自在に制御可能な触媒 と,自在に配線可能なカーボンナノチューブ配線が可能に なることを期待している.

#### 謝 辞

高知工科大学システム工学群八田章光教授,(現)大阪市 立大学呉準席教授には本研究開始時より多くの議論をいた だき心より感謝申し上げます.研究室卒業生,在学生の皆 さんと共に成長できたことを感謝いたします.本研究は, 科学研究費 No.24560050, No.17K06205, No.20K05093,大 阪大学レーザー科学研究所共同研究の支援を受けて推進す ることができました.感謝申し上げます.

#### 参 考 文 献

- [1] M. Fouquet et al., J. Phys. Chem. C 118, 5773 (2014).
- [2] B. Kitiyanan et al., Chem. Phys. Lett. 317, 497 (2000).
- [3] H. An et al., Nanoscale 8, 14523 (2016).
- [4] M. He et al., Carbon 52, 590 (2013).
- [5] K. Cui et al., Nanoscale 8, 1608 (2016).
- [6] H. Wang *et al.*, Carbon **81**, 1 (2015).
- [7] F. Yang et al., Chem. Rev. 120, 2693 (2020).
- [8] Y. Liao et al., J. Am. Chem. Soc. 140, 9797 (2018).
- [9] N. Tian Wei *et al.*, Adv. Mater. **33**, 2006395 (2021).
- [10] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [11] K. Hata et al., Science 306, 1362 (2004).
- [12] E.R. Meshot et al., Carbon 159, 236 (2020).
- [13] C. Zhang et al., Carbon 53, 339 (2013).
- [14] G. Zhong et al., ACS Nano 6, 2893 (2012).
- [15] L. Delzeit et al., J. Phys. Chem. B 106, 5629 (2002).
- [16] H. Koji et al., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 37, 511 (2012).
- [17] H. Koji *et al.*, Diam. Relat. Mater. **36**, 1 (2013).
- [18] C.R. Oliver et al., (2013). ACS Nano 7, 3565 (2013).
- [19] J. Lee et al., Ind. Eng. Chem. Res. 58, 11999 (2019).
- [20] A. Pander et al., Appl. Surf. Sci. 371, 425 (2016).
- [21] A. Pander et al., Vacuum 154, 285 (2018).
- [22] A. Pander et al., Mater. Charact. 160, 110086 (2020).
- [23] Y. Kusumoto *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **32**, 031502-1 (2014).
- [24] H. Furuta et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 8, 336 (2010).
- [25] H. Butt et al., Appl. Phys. Lett. 97, 163102 (2010).
- [26] W. Gao et al., Rapid-comm. ACS Photonics 6, 1602 (2019).
- [27] A. Pander *et al.*, Nanomicro Lett. 9, 44 (2017).
- [28] A. Pander *et al.*, Opt. Express **28**, 607 (2020).
- [29] H. Miyaji et al., Dia. Rel. Mater. 83, 196 (2018).

# 小特集 カーボン材料への低温プラズマ利用に関する最新研究事情と今後の展望 3. プラズマによるカーボンナノウォールの合成と応用

# 3. Plasma Synthesis of Carbon Nanowalls and their Applications

平 松 美 根 男, 竹 田 圭 吾, 近 藤 博 基, 堀 勝<sup>1)</sup> HIRAMATSU Mineo, TAKEDA Keigo, KONDO Hiroki and HORI Masaru<sup>1)</sup> 名城大学,<sup>1)</sup>名古屋大学

(原稿受付:2021年11月12日)

カーボンナノウォールは,数層から数十層の多層グラフェンが基板にほぼ垂直に成長する2次元カーボンの 自己組織的3次元ナノ構造体で,種々のプラズマCVD法を用いて,600-700℃程度に加熱された様々な基板上へ の合成が報告されている.広い比表面積と導電性に優れているのが特徴で,金属ナノ粒子や生体分子などによる 表面修飾と組み合わせて,電池やキャパシタ,バイオセンサや電気化学センサなどの電極としての応用が期待さ れている.

#### Keywords:

plasma, carbon, nanowall, CVD, graphene

#### 3.1 はじめに

フラーレンやカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT), カーボンナノウォール (Carbon Nanowall, CNW) 等 のカーボンナノ構造体が発見され[1-3],それらの特徴を 生かした様々な応用が模索されている. CNWは, グラフェ ンシートが数層から百層程度重なって厚さ数 nm から数 10 nm の 2 次元に広がるシートを構成し、基板に対してほ ぼ垂直に立ち並んで繋がった壁構造を形成している. 個々 の壁は自己組織的に支え合って形成されるため壁と壁の間 に作られる空間も有効活用可能である. カーボンナノフ レーク、カーボンナノシート、グラフェンナノウォールな どとも称されるが、本質的には多層グラフェンを基盤とす る2次元カーボンの自己組織的3次元ナノ構造体で、①高 い比表面積, ②良好な導電性, ③化学的安定性, ④金属ナ ノ粒子や生体分子などの高い担持能力 を有しており, ヒートシンクや細胞培養の足場の他, 金属ナノ粒子や生体 分子等の表面修飾と組み合わせて,燃料電池や二次電池等 の新規エネルギーデバイスや化学センサ・バイオセンサの 電極材料として応用可能な基材として期待されている. 実 用化に向けては,応用目的に合わせた構造の最適化が必要 であり、そのためには核発生や成長のメカニズムの解明が 不可欠である.

本章では、CNWの概要に触れた後、誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) 化学気相堆積(Chemical Vapor Deposition, CVD) 法を用いたシリコン(Si) 基板 および表面酸化した Si 基板(以下 SiO<sub>2</sub>基板と表記)上への CNWの形成を例に挙げ、成長の特徴、核発生・成長メカニ ズムに関する考察や課題、期待される CNW の応用につい て報告する.

Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, AICHI, Japan

#### 3.2 カーボンナノウォールの基本的特徴

CNW 等のグラフェン3次元構造体は、1Pa以下から大 気圧までの広い圧力領域において形成が可能で、主にメタ ン(CH<sub>4</sub>)等の炭素源ガスと水素(H<sub>2</sub>)を用いたプラズマ CVDにより作製される.最初の報告は1997年に遡り,安藤 らはアークプラズマを用いて CNT 成長を行っていた際, 煤の中にバラの花弁のような形態を有する構造物(カーボ ンローズ)を発見した[4]. 2002年には、シンガポールの Wuらが、基板に垂直に成長する薄い壁のようなカーボン ナノ構造(CNW)の成長を報告した[3]. こちらはマイクロ 波プラズマを用いてやはり CNT の製造を試みた際に偶然 見つかった副産物のような存在であった。現在では、マイ クロ波プラズマに限らず様々な励起方法を用いたプラズマ CVD 法により形成が報告されている[5]. 基板上に CNT を成長させる場合,鉄やコバルトなど触媒金属の存在が不 可欠である.これに対して、リモート大気圧プラズマなど イオンが基板表面に届かない場合を除けば, CNW の成長 では触媒金属を特別に必要としない. 500~700℃程度に加 熱された基板上であれば、ナノグラフェンの核発生後は、 成長に有効な活性種が降ってくる方向に選択的に成長が進 む. 核発生のメカニズムについては議論の余地はあるが, ナノグラフェン核発生後は、グラフェン・グラファイト成 長に有効な活性種がグラフェンの端に到達すれば、グラ フェンシートが拡がる方向に容易に成長が進む. グラフェ ンシートの積層が増える方向よりも、伸展する方向への成 長速度が速いために、成長初期段階において何らかの要因 で核発生したナノグラフェンのうち、活性種が来る方向に 沿ったもの、すなわち、プラズマに対して対向するように 設置された基板の場合には、基板に垂直に立ったグラフェ

corresponding author's e-mail: mnhrmt@meijo-u.ac.jp

ンほど上への伸びが早くて成長が邪魔されず,基板に垂直 に配向したナノ構造体が形成されるものと考えられる.

典型的な CNW の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 像および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 像を図1に示す[6,7]. 図1 (b)はCNW 膜の表面 SEM 像で,図1 (a)の模式図のよ うに入り組んだ薄い壁構造となっていることがわかる. CNWの個々のシート状の薄い壁は1枚の単結晶ではなく, 図1 (c)に示すように数10 nmのドメインで構成されてい る.図1 (d)の先端付近の TEM 像から,5 層程度の多層グ ラフェンが最先端部分では更に薄くなっていることがわか る. CNW 膜の形態は,励起方法や原料ガスの種類・圧力・ 温度等に依存し,ほぼ垂直に立つ壁が繋がって迷路状に入 り組んだものから,薄いシートが孤立して成長しているも の, 壁表面から2次核発生が進んで枝分かれした密な構造 体に成長したものなどが得られている.

CNW の典型的なラマンスペクトルを図2に示す.マイ



図1 (a) CNW のモデル図, (b) 典型的な CNW 膜の表面 SEM 像, (c) CNW シートの TEM 像, (d) CNW シートの TEM 像 (先端部分の拡大) ([6] と[7] を引用).





クロ波プラズマを用いて Ni 基板上に形成した数層グラ フェンのラマンスペクトルも比較のために示している.励 起光源としてアルゴンレーザー(514.5 nm)を用いた. 1590 cm<sup>-1</sup>付近にはグラファイトを構成する sp<sup>2</sup>結合カー ボンの平面構造に起因するピーク(Gバンド)が確認され る.1350 cm<sup>-1</sup>付近のピーク(Dバンド)は欠陥等に起因し ている.1620 cm<sup>-1</sup>に見られる肩ピーク(Dバンド)は CNW に特有のもので,グラファイトの結晶サイズが小さ い場合や,グラフェンシートの端が多く存在する場合に現 れると考えられており[9],図1(c)の TEM 観察の結果と よく対応している.2700 cm<sup>-1</sup>付近に見られる2Dバンド はDバンドの倍音で2つの格子振動過程によるものであ り,グラフェンシート層間における相互作用の影響を受 け,層数が増加すると強度が減少する[10].

### 3.3 誘導結合型プラズマを用いたカーボンナノ ウォールの形成

図3に示すICP[8]を用いた例を中心に紹介する. ヒータ 温度700℃程度に加熱されたSiおよびSiO<sub>2</sub>基板上にCNW の作製を行った.プラズマの点火し易さからアルゴン (Ar)を加えてCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Arの混合ガスを用いているが, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>でもCH<sub>4</sub>/ArでもCNWの作製は可能である. 図4 は,CNW膜の高さの成長時間依存と,成長時間30分におけ るCNW 膜の表面および断面のSEM 像を示している. 壁 (CNW 膜)の高さはほぼ成長時間に比例して増加してい



図 3 CNW の製造に用いた ICP-CVD 装置の模式図([8]を引用).



図4 CNW 膜の高さの成長時間依存,および,成長時間30分にお ける CNW 膜の表面および断面の SEM 像([8]を引用).

る.一方,壁の高さがゼロのところまで外挿すると,CNW が定常的な成長を開始するまで,すなわち核発生に5-10 分程度の時間を要していることがわかる.この核発生のメ カニズムを考察するために,成長初期段階の観察を重点的 に行った.

成長初期段階(0~5分)のSi基板表面を観察した結果を 図5(a)-(f)に示す.成長開始後30秒の図5(a)では核発生 はほとんど確認できないが,1分後の図5(b)ではナノグ ラフェンの核発生が観測され,2分後の図5(c)では孤立 したナノグラフェンの数が増加している.図5(d)の断面 TEM 像から,ナノグラフェンは直接 Si 基板から成長が始 まっているのではなく,基板表面は10-20 nm程度の薄い層 で覆われ,その上に起き上がったナノグラフェンが形成さ れ始めていることがわかる.図5(e)-(f)のように,5分後 にはランダムに傾いた半円形のナノグラフェンで基板表面 が覆われているが,この段階ではまだナノグラフェンは孤 立しており,繋がった壁にはなっていない.この後,傾い たナノグラフェンの成長は垂直に成長するナノグラフェン に妨げられ,壁と壁の間の間隔が若干広がったほぼ垂直な 壁の上方向への成長へと移行していく.

図6は,成長開始後30秒,2分,5分後におけるSi基板 上の堆積物のラマンスペクトルを示している.30秒後の堆 積物のラマンスペクトルでは,1600 cm<sup>-1</sup> にアップシフト



図5 成長初期段階の堆積物のSEMおよびTEM像: (a)成長開始
30秒後の表面SEM像, (b)1分後の表面SEM像, (c)2分後の傾斜SEM像, (d)2分後の断面TEM像(堆積物はSi
基板から剥離,赤線は界面を示す), (e-f)5分後の表面および傾斜SEM像([8]を引用).



図6 成長初期段階の堆積物のラマンスペクトル(30秒,2分お よび5分).

したGバンドと幅広のDバンドが特徴の非晶質カーボンが 形成されていることがわかり、950-1000 cm<sup>-1</sup>付近の基板 のSiに起因するピークの強度が強いことから、非晶質カー ボンが非常に薄いことを示唆している.一方、2分後の堆 積物のラマンスペクトルでは、1590 cm<sup>-1</sup>付近のGバンド ピークが明確に現れ、またDバンドも鋭くなっておりナノ グラフェンの形成開始を示唆している.したがって、**図5** (d)の断面TEM像で示される10-20 nmの膜は非晶質カー ボンであることがわかる.5分後のラマンスペクトルは典 型的なナノグラフェンあるいは CNW のラマンスペクトル であり、基板表面全体が初期の CNW で覆われていること がわかる.

#### 3.4 カーボンナノウォールの構造制御

基板や成長表面を叩くイオンは CNW の核発生や成長後 の形態に影響を与える.さらに、金属基板を用いる、また は Si や SiO<sub>2</sub> 基板表面に Ti 等の金属ナノ粒子を付着させる ことにより、ナノグラフェンの核発生を促進させることも できる.これらを確かめるために、CH<sub>4</sub>/Ar ガスを用いて、 圧力2-3 PaのもとでSiやSiO<sub>2</sub>基板上にCNWの作製を行い、 CH<sub>4</sub>とArの流量比を変化させるほか、基板に正バイアスを 印加してプラズマ中のイオンが CNW の核発生や成長に与 える影響について間接的に調べるとともに、Ti ナノ粒子を 付着させた基板を用いて、金属触媒による核発生促進とそ れを利用した構造制御についても検討を行った.

CH<sub>4</sub> と Ar の流量比を変えて1時間成長を行った CNW の SEM 像を図7(a)と(b)に示す.図7(a)の典型的な CNW の作製条件(Ar/CH<sub>4</sub>=1)の場合と比べて,図7(b) の Ar 流量が多い場合(Ar/CH<sub>4</sub>=14)には壁間隔が狭くな り,さらに個々の壁には細かい折れ曲がりや枝分かれが多 く確認される.図7(b)の場合,基板を叩くイオンフラッ クスの増加により核発生が促進されて CNW の密度は増加 するが,定常成長時のイオン衝撃は2次核発生を誘起し, 折れ曲がりや枝分かれの原因となることがわかる.図7 (a)と同じプラズマ条件下ではあるが,図7(c)ではTiナノ 粒子を付着させた基板を用いている.図7(a)と比べて CNWの核発生密度が高くなり壁間隔が狭くなっているが,



図7 Si 基板上に形成した CNW 膜の表面(上段)および断面 (下 段)の SEM 像: (a) Ar/CH<sub>4</sub> = 1, (b) Ar/CH<sub>4</sub> = 14, (c) Ar/CH<sub>4</sub> = 1の条件で Tiナノ粒子を付与した Si 基板を使用.

個々の CNW シートの結晶性は維持されていることがわかる.

ナノグラフェンの核発生におけるイオン衝撃や基板上へ のTiナノ粒子付与の影響について焦点を絞る. SiO2基板に ICP を用いて通常の条件で形成した場合と基板に正バイア スを印加して基板を叩くイオンエネルギーを減らして1時 間形成したCNWのラマンスペクトルを図8に示す. 「without bias」と記されたものが基板バイアス無しで形成 した典型的な CNW のラマンスペクトルで、グラファイト に起因する Gバンド, 欠陥の有無やグレインサイズの小さ さに起因する D バンド, グラフェンエッジに起因する D' バンドが観察される. CNWは1枚の単結晶ではなく,結晶 性は悪くないものの小さなグレインで構成されているた め, 鋭く強いDバンドピークとD'バンドの肩ピークで特徴 付けられる.一方,「positively biased」と記される基板に 正バイアス(+50V)を印加してイオン衝撃を抑えた場合 のSiO2基板表面のラマンスペクトルでは、炭素に起因する 堆積物の明確なピークは得られず, CNW はおろか非晶質 カーボンの形成も確認されなかった.別の実験で、CNW のテンプレートには、正バイアスを印加した同じ条件でも CNW の更なる成長は確認されるため、成長に有効な活性 種は基板表面に供給されているものの、イオン衝撃の助け が無いと活性種の基板への付着係数が小さいため核発生が



図8 SiO2基板および Ti/SiO2基板上に1時間成長させた CNW のラマンスペクトル:SiO2基板については基板バイアス無 しと正バイアス(+50 V)印加, Ti/SiO2基板については正 バイアス(+50 V)印加.

抑制されて CNW の成長に至らない.一方, Ti ナノ粒子を 付着させた基板 (以下, Ti/SiO<sub>2</sub> 基板と表記)を用いた場合 には,基板に正バイアスを印加してイオン衝撃を抑えてい るにもかかわらず, CNW の形成が確認できる.

プラズマ中の炭素源ラジカルと水素原子の比は CNW の 構造や結晶性,成長速度に影響を及ぼす.水素原子の割合 が増えると結晶性は向上し壁間隔は拡がるが成長速度は小 さくなる[11].炭素源ラジカルと水素原子の比は,励起方 法や圧力に依存するとともに,利用ガスの混合比を変化さ せることで制御可能であるが,単一のプラズマだけで制御 可能な壁間隔の領域は大きくない.

#### 3.5 ナノグラフェンの核発生・初期成長モデル

これまでにフロロカーボンラジカル・水素原子・Arイ オンの同時ビーム実験を行い,活性種(CF<sub>3</sub> ラジカル)の Si基板への付着は適度なイオン衝撃によって増大して非晶 質カーボンの形成となり,非晶質カーボン層の上に基板か ら起き上がったグラフェンが核発生するというモデル[12] を示したが,一方で,Si基板上においても最初から基板に 水平なナノグラフェンが核発生し,水平方向への成長の過 程で隣のナノグラフェンとぶつかって上方向に成長を変 え,さらに電界の影響で上方に成長していくというモデル [13]も提案されるなど,核発生は十分には明らかになって いない.ここでは,前述のICP-CVD法を用いたSi基板上へ のCNWの形成について,核発生・成長メカニズムに関す る考察や課題について取り上げる.

プラズマを用いたダイヤモンドや CNT 等のカーボン構 造体形成の前駆体としてCH3やC2ラジカルの寄与が考えら れており、これらラジカルと固体表面との反応が核発生や 成長を大きく左右する. 低圧の ICP では,親ガスである CH4から電子衝突解離によりCH3ラジカルが高効率で生成 され、気相反応による消滅で密度を大きく減らすことな く、拡散により基板表面に輸送される。10<sup>3</sup> Pa 以上で動作 するマイクロ波プラズマや大気圧プラズマでは、CH3 ラジ カルと親ガスとの2次反応の影響により相当量のC2 ラジ カルが生成される.非晶質シリコン成膜に寄与する SiH<sub>3</sub> ラジカルの室温での固体表面への付着係数は 0.1 程度であ る[14]. 一方, CH<sub>3</sub> ラジカルの付着係数は, 例えばダイヤ モンド表面上で 0.01 程度であり[15], Si 表面ではそれ以下 と考えられる.プラズマを用いたダイヤモンド薄膜形成で は,核発生を促すために,ダイヤモンド微粒子を用いた傷 付け処理のほか、基板に負バイアスを印加してイオン衝撃 を利用する bias enhanced nucleation が提案されている [16]. Ar イオン衝撃があると CF3 ラジカルの付着係数が 大きくなるという報告もある[17]. したがって, ナノグラ フェンの核発生には、活性種のSiへの付着係数を大きくす るために適度のイオン衝撃が有効と考えられる.

図9はSiやSiO2基板上でのCNWの核発生のモデルを示 している.図9(a)および(b)は、それぞれ、イオン衝撃が 無い場合とある場合の活性種の基板表面への付着の様子の 違いを表している.基板に正バイアスを印加して基板に入 射するイオンのエネルギーやフラックスを下げる、あるい



図 9 CNW の核発生のモデル: (a) 炭素源ラジカルの基板表面へ の付着(イオン衝撃無し),(b) 炭素源ラジカルの基板表面 への付着(イオン衝撃有り),(c) 非晶質カーボン上へのナ ノカーボンアクティブサイトの形成,(d) ナノグラフェン の成長.

は高圧力下でイオンの平均自由行程を短くした場合,図9 (a)のように基板へのイオン衝撃が無くなり、活性種の付 着係数が小さいままで、核発生に至らない、一方、低圧で ICP を用いるなど, 図9(b)のように基板へのイオン衝撃 がある場合には、活性種の基板表面への付着係数が大きく なり,付着した活性種は表面拡散を経て凝集し,クラス ターを形成する.これらクラスターが成長してナノサイズ の島状の非晶質カーボンを形成し、やがて図5(a)のSEM 像のように基板表面を覆う非晶質カーボン層となってい く. 続いて図9(c)のように, 非晶質カーボン上へのイオン 衝撃により、ダングリングボンドを誘起してナノカーボン アクティブサイトの形成が始まり,図5(b)のSEM像のよ うにナノグラフェンの形成が始まる. CH3 ラジカルなどの 活性種のグラフェンへの付着係数は, edge と basal 面では 大きく異なる.即ち,グラフェンシートの縁にあたる C-C ボンドの結合エネルギーに比べて、グラファイトの滑り面 である (002) 面, すなわちグラフェンシート表面への活性 種の吸着エネルギーは極端に小さいと考えられる[18].グ ラフェン・グラファイト成長の前駆体がグラフェンシート の端に到達すれば高い確率で捕らえられて、グラフェン シートが拡がる方向に容易に成長が進む. 図9(d)では, グラフェンシートの積層が増える方向よりも,進展する方 向への成長速度が速いために、成長初期段階において何ら かの要因で核発生したナノグラフェンのうち、ラジカルが 降ってくる方向に沿ったもの, すなわち, 基板に垂直に 立ったものほど速く成長が進む結果,図5(c)から(e)の SEM像のように、半円状に広がる方向のみ優先的に成長が 進む. やがて, これらの半円形状シートが重なり合うよう になると、横方向への広がりは制限される.また、この段 階になると,活性種やイオンは先に形成された構造物に よって遮蔽されて, 陰になった部分への供給量は制限され て成長が抑制される一方,壁の最上部,すなわちグラフェ ンシートの先端部にあたる場所に飛来してきた活性種は容

易に取り込まれ、その結果、壁の上方への成長が優先的と なる.

図7(c)及び図8の結果は、Tiナノ粒子を基板に付着さ せた場合、グラフェンの核発生のメカニズムが Si や SiO<sub>2</sub> 基板上とは異なることを示唆している. 図10(a)は Ti/SiO2 基板を用いて CNW を形成した場合の実験開始1分後の基 板表面の傾斜 SEM 像である. Ti ナノ粒子はリフトオフ法 を用いてSiO2基板上にパターニングされており、Tiナノ粒 子が付与されている領域のみナノグラフェンは直接基板上 に核発生して、まず水平方向に成長し、その後成長の先端 は上方に向きを変えて CNW の形成に至る様子がわかる. 図10(b)は剥離されたナノグラフェンの断面 TEM 像で,基 板との界面が直線で示されている.図5(d)のTEM像と異 なり、CNW と基板界面に非晶質カーボン層が形成されず、 直接ナノグラフェンが Ti から核発生していると示唆され る.図11は成長開始30秒後の Ti/SiO2 基板表面のラマンス ペクトルで、ナノグラフェンの存在を示すGバンド、D バンド,および D'ピークが明確に現れており, Ti 付着無し の場合の非晶質カーボン層のラマンスペクトルと大きく異 なっている. Ti は Si と反応してシリサイドを作りやすく, Tiナノ粒子は基板加熱によって Si 基板に埋もれてしまう が、フラットな表面部分はグラフェン形成の触媒能力を有 しており、金属表面への炭素源ラジカルの大きな付着係数 のために金属表面に吸着した炭素源ラジカルは、表面マイ グレーションの移動範囲は狭く、容易に凝集して核発生か







図11 成長開始30秒後の SiO<sub>2</sub> 基板および Ti/SiO<sub>2</sub> 基板表面のラマ ンスペクトル([8]を引用).

らナノグラフェン成長へ至ると考えられる.これらの議論 の裏付けには,種々の表面上への炭素源ラジカルの付着係 数の系統的な測定が必要と考え,計測の準備に取り掛かっ ている.

#### 3.6 カーボンナノウォールの応用に向けて

CNWは垂直に立ち並んだ多層グラフェンの壁であるが, その形態は製造に利用するプラズマの種類や圧力・ガス流 量比、温度などに依存し、その形態によって様々な応用が 期待される.図12は、我々のグループでこれまでに得た CNW について配向性と疎密でマップを作り、特徴に合わ せて期待される応用を記している. CNW 等のグラフェン 3次元構造体の特徴は大きな比表面積にある. グラファイ ト由来の導電性を有する CNW の大きな比表面積を利用し て、電池やキャパシタなどのエネルギーデバイスや電気化 学・バイオセンサの電極への応用が最も期待される.酸化 グラフェンの還元により得られるグラフェンも大きな比表 面積を有するため類似の応用が期待され、塗布が可能とい う魅力もあるが、できたグラフェンは凝集し易いという欠 点がある.一方 CNW の場合は、金属基板等に直接形成が 可能であり、壁で囲まれた空間のために個々の壁は重なる ことがなく,表面の有効利用に適している.後述するよう に、CNWはナノ粒子の高担持特性を有しており、金属や半 導体・絶縁体のナノ粒子や有機材料, DNA やタンパク質 などのバイオ材料を用いて CNW の表面修飾を施すことも 可能である. 電気化学センサやバイオセンサ, 燃料電池等, CNW を基材や電極として利用した種々の新しいデバイス への応用が期待される.このほか、CNWの表面構造が細胞 培養の基材に適しているという報告もある[19].また, CNW をテンプレートにして、様々な材料のナノ構造体を 形成することも可能である.

#### 3.6.1 カーボンナノウォール表面の触媒ナノ粒子修飾

図1(c)に示したように、CNWの個々の薄い壁は数 10 nmのグレインから構成されている[20].グレインの境 界は化学的に活性であり、金属ナノ粒子や生体分子を固定 しやすいため幅広く表面修飾が可能であり、図13(a)の模 式図のように CNW 全体を金属ナノ粒子や生体分子で表面 修飾することができれば、電気化学・バイオ分野への幅広 い応用が期待できる。例えば白金(Pt)は水素化、脱水素、









 図13 (a) CNW 表面の修飾の模式図,(b)液相還元による Pt ナノ 粒子表面修飾後の CNW 膜表面の SEM 像,(c)超臨界 CO<sub>2</sub> を用いた化学堆積法による Pt ナノ粒子表面修飾後の CNW 表面の TEM 像([24]を引用).

酸化等の反応に活性を示し、種々の電気化学応用が提案さ れている. 燃料電池や電気化学センサの電極として応用す るためには、Ptの使用量を減らしながらも大きな反応面積 を得られるよう、ナノメートルサイズの粒子として高分散 させた状態で CNW 表面に付着させる必要がある.レー ザーアブレーションや真空蒸着,スパッタリングでは,Pt 粒子は CNW の先端から上部に留まり、根元付近にはほと んど届かないが、Pt ナノ粒子による CNW 表面全体の修飾 は、塩化白金酸の液相還元[21]や超臨界二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を利用した化学堆積[22-24]が有効である.図13(b) は、H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Ptを原料として液相還元法によりCNW表面をPt ナノ粒子で修飾後の CNW 膜表面の SEM 像で,5-10 nm の粒径のPtナノ粒子が形成されていることがわかる.次節 で紹介する過酸化水素(H2O2)センサ作製のために、カー ボンファイバ上に CNW を成長させて表面積を増大させ、 さらにその CNW 表面を Pt ナノ粒子で修飾した.一方,超 臨界 CO<sub>2</sub>を用いた化学堆積法では,超臨界流体によって隙 間を通して運ばれた原料の有機白金が加熱された CNW 表 面で熱分解を起こしてPtが凝集するという原理で,入り組 んだ構造物の奥までナノ粒子を付着させることが可能であ る.トリメチル(メチルシクロペンタジエニル)プラチナ (IV) ((CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pt)の熱分解により1-2 nmのPt ナノ粒子を CNW 表面全面に高分散形成が可能である. 図13(c)は超臨界 CO2 を用いた化学堆積法による Pt ナノ粒 子修飾後の CNW 表面の TEM 像で, Pt ナノ粒子が選択的 にグラフェンのグレインの境界に形成されていることがわ かる. 超臨界 CO<sub>2</sub>を用いた化学堆積法では、Pt 以外にも、 オルトチタン酸テトライソプロピル (Ti $OCH(CH_3)_{24}$ ) を 出発原料にしてアナターゼ型の酸化チタンナノ粒子を CNW 表面に形成し、高い光触媒効果を確認している [25].

#### 3.6.2 過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)センサへの応用

カーボンファイバペーパ (CFP) 上に CNW を成長させ て表面積を増大させ, さらに表面を Pt ナノ粒子で修飾し, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> センサ用電極とした[21]. 図14は,液相還元で Pt ナ

ノ粒子修飾後の CNW 付きカーボンファイバ断面の SEM 像およびエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)の結果を示している. 図14(c)お よび(d)は、それぞれ EDX の炭素(C) および Pt のシグナル のマッピング図を示しており,図14(a)の SEM 像の中の長 方形で囲まれた領域に対応している.図14(d)から、Pt 粒 子は CNW の先端から根元まで一様に分布していることが わかる.3電極法を用いて電気化学評価を行うとともに, リン酸緩衝生理食塩水(PBS, 0.1 M)中にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を滴下 し, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の検出能力の評価を行った. 図15(a)は, Pt ナノ 粒子で修飾された CNW 電極 (Pt-CNW/CFP 電極) を 3 電 極法の作用電極に用い, 0.1 M PBS (pH=7.4) 中に 240 µM のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を滴下して得られた典型的なサイクリックボルタ モグラム (CV) を示している. -2から-1V付近で還元の ピークが見られる.次に、Pt-CNW/CFP 電極を用い、 -1Vにポテンシャルを固定して、100秒ごとに一定量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を滴下して電流を測定するアンペロメトリーを行っ た.図15(b)はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度と電流の検量線を示しており, 10 µM から 1.5 mM の広い領域に亘って良好な線形性が得



図14 (a-b) CNW 成長の基材として用いたカーボンファイバの断 面SEM像, (c-d) EDXのCおよびPtのシグナルのマッピン グ図([21]と[24]を引用).



図15 (a) Pt-CNW/CFP 電極を用いた典型的な CV 曲線(240 μM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 0.1M PBS (pH = 7.4)), (b) Pt-CNW/CFP 電極を 用いた H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 検出における H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度と電流の検量線([21] を引用).

られている.

前述のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>センサ用電極の構造は、そのまま固体高分 子燃料電池の触媒層にも転用が可能である.CFP上に CNWを成長させてPtナノ粒子で表面修飾した同様の構造 を触媒層として燃料電池セルに組み込んで燃料電池特性の 評価を行い、実用可能性を確かめた[24].Ptナノ粒子修 飾 CNW は耐久性に優れており、2万回のサイクルテスト でも CNW 表面のPtナノ粒子はほとんど凝集せず、電気化 学的表面積の減少は見られなかった[26].また、Ptナノ粒 子で修飾した CNW は、グルコース電池[27]のアノード電 極として適用可能である.

以上のように、グラファイトの持つ導電性、化学的安定 性、および広い比表面積を有するカーボンナノウォール は、触媒や生体分子の担持材料として優位な構造を有して おり、エネルギー・電気化学・バイオ応用に向けたプラッ トフォームとして幅広い応用が期待される.

#### 参 考 文 献

- [1] H.W. Kroto et al., Nature 318, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [3] Y.H. Wu et al., Adv. Mater. 14, 64 (2002).
- [4] Y. Ando et al., Carbon 35, 135 (1997).
- [5] M. Hiramatsu and M. Hori, *Carbon Nanowalls: Synthesis and Emerging Applications* (Springer Verlag, Wien, 2010).
- [6] T. Mori et al., Diamond Relat. Mater. 17, 1513 (2008).
- [7] M. Hori et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 174027 (2011).
- [8] M. Hiramatsu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 01AK05 (2013).
- [9] R.J. Nemanich and S.A. Solin, Phys. Rev. B 20, 392 (1979).
- [10] A.C. Ferrari et al., Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006).
- [11] H. Cho *et al.*, Carbon **68**, 380 (2014).
- [12] S. Kondo et al., Appl. Phys. Express 3, 045102 (2010).
- [13] M. Zhu et al., Carbon 45, 2229 (2007).
- [14] 松田彰久: プラズマ・核融合学会誌 77,674 (2001).
- [15] L. Schwaederlé *et al.*, Plasma Process Polym. **12**, 764 (2015).
- [16] Y. Ma et al., Diamond Relat. Mater. 4, 1325 (1995).
- [17] T. Tatsumi et al., J. Vac. Sci. Technol. A17, 1562 (1999).
- [18] 張暉 他:真空 47,82 (2004).
- [19] H. Watanabe et al., Appl. Phys. Lett. 105, 244105 (2014).
- [20] K. Kobayashi et al., J. Appl. Phys. 101, 094306 (2007).
- [21] M. Tomatsu et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 06HF03 (2017).
- [22] M. Hiramatsu *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 4023 (2010).
- [23] K. Mase et al., Appl. Phys. Lett. 98, 193108 (2011).
- [24] M. Hiramatsu et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52, 01AK03 (2013).
- [25] T. Horibe et al., Appl. Phys. Express 6, 045103 (2013).
- [26] S. Imai et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 50, 40LT01 (2017).
- [27] B.I. Rapoport et al., PLoS ONE 7, e38436 (2012).

# 小特集 カーボン材料への低温プラズマ利用に関する最新研究事情と今後の展望 イ・プラズマ CVD 合成グラフェンナノリボンのデバイス応用

# 4. Device Applications of Graphene Nanoribbon Grown by Plasma CVD

加藤俊顕,金子俊郎 KATO Toshiaki and KANEKO Toshiro 東北大学大学院工学研究科 (原稿受付:2021年12月1日)

炭素原子1個分の厚みからなる究極の2次元材料であるグラフェンは、様々な優れた基礎物性を持つことが 既に明らかとされ、次世代電子材料として大きな注目を集めている.一方でグラフェンにはバンドギャップが存 在しないため、半導体応用に向けた研究が停滞しているのが現状である.これに対し、グラフェンがナノメート ル幅の1次元短冊状構造をとることで、バンドギャップが発現することが近年発見され、半導体グラフェンとし て世界中で研究競争が活発化している.グラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれるこの新材料は、グラフェンの 光透過性や機械的柔軟性と、半導体材料としての基礎特性を合わせ持つことから、将来の次世代超高性能フレキ シブル光電子デバイス応用に向けその貢献が大きく期待されている.これまで著者等はこのGNRの新規合成法を 開発し、大規模集積合成を実現している.本章では、この様な GNR 集積化合成結果と共に、これらを活用した不 揮発性メモリ、熱電デバイス、及び量子デバイスへの応用展開に関する最新の研究成果の一部を紹介する.

#### Keywords:

graphene nanoribbon, plasma chemical vapor deposition, integration, persistent photoconductivity, non-volatile memory, thermoelectric device, quantum device

#### 4.1 はじめに

#### 4.1.1 グラフェンナノリボン

2010年のノーベル物理学賞の受賞対象となった、炭素原 子1層のみから構成されるグラフェンは[1], 究極の原子 層物質として、世界中の様々な分野で大きな注目を集めて いる.機械的柔軟性に加え、高いキャリア移動度と高い光 透過性を合わせ持つグラフェンは、特に次世代の超高性能 光電子デバイス開発に向けて,非常に大きな貢献が期待さ れている新材料である.この様に多くの優れた基礎物性を 持つグラフェンではあるが、 グラフェンにはバンドギャッ プが存在しないため,エレクトロニクスの中でも特に重要 な半導体素子としての利用には大きな問題が残されてい る.これに対し、近年グラフェンを1次元短冊状(幅 数 nm, 長さ数 µm) にすることでバンドギャップが発現す ることが理論・実験の両方で実証され大きな注目を集めて いる[2-6]. この材料はグラフェンナノリボン (Graphene nanoribbon; GNR)と呼ばれ半導体デバイス応用に向け大 きな可能性を持つ新規ナノ材料である。一方で、ナノメー トルオーダーの原子層物質であるため精密な構造制御,及 び大規模集積化合成技術の開発が非常に難しく、実用化に 向けた極めて重要な課題として世界中で認識されている.

#### 4.1.2 着想に至った経緯

我々が研究を開始した当初,高品質なGNRを基板上に位 置選択的に合成する手法,つまり集積化手法に関しては全 く実現されていない状況であった.そこで我々は,高品質 GNR の集積化合成をめざして全く新しい合成手法の開発 に取り組んだ.触媒金属を高温(800~900℃)に加熱し炭 化水素ガスを供給することで金属表面にグラフェンが合成 されることは広く知られている.そこでシンプルな発想と して,触媒自体をナノスケール(ナノバー)化し,その表 面にグラフェンを合成することが可能であれば,必然的に GNRのボトムアップ合成が可能となり,さらにはあらかじ めナノバー構造を空間選択的に配置することで GNR の位 置選択合成が可能となるのではないかという着想に至った (図1).

### 4.2 グラフェンナノリボンの集積化合成 4.2.1 グラフェンナノリボンの新規合成法開発

本着想を実現すべくまずは、グラフェン合成に広く用い られている熱化学気相堆積(Chemical Vapor Deposition; CVD)法を用いた実験を行った.ナノバー触媒は電子ビー ムリソグラフィーにより絶縁膜(SiO<sub>2</sub>:~300 nm)付きシ リコン基板上に形成した.その結果、一般的な熱CVDでは ナノバー触媒が溶解してしまいGNRの合成は確認されな かった.これは、グラフェン合成に必要な高温下(800~ 900℃)ではグラフェンが析出する前にニッケルナノバー 構造が崩壊してしまうことが原因と考えられる(メカニズ ム詳細は後述).そこで、ニッケルナノバーの構造安定性

Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai, MIYAGI 980-8579, Japan

corresponding author's e-mail: kato12@tohoku.ac.jp



を確保するため、合成温度の低温化に定評のあるプラズマ CVD を用いた合成を試みた. プラズマ CVD では原料ガス を熱ではなくプラズマ中の電子が持つ運動エネルギーで解 離するため、プロセスの低温下が可能である.一方で、合 成基板全面に形成されるシース電場で加速された高エネル ギーイオンによるダメージが発生する.これに対し我々 は、プラズマ中の高密度活性種を有効利用しつつ、ナノ材 料へのイオンダメージを抑制できる拡散プラズマプロセス を開発しており、カーボンナノチューブ等の他のナノ材料 に対して,その有用性を実証している[7-12].そこで,こ の拡散プラズマプロセスを用いて GNR の合成実験を行っ た. なお合成物質に関しては、結晶性をラマン分光分析で、 表面形状構造を走査型電子顕微鏡(Sccaning Electron Microscopy: SEM) と原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) で, さらに原子構造を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) によりそれぞ れ詳細な測定を行った.

Ni ナノバーを用いて拡散プラズマ CVD により合成実験 を行ったところ、当初の予測に反し、合成温度の低温化に 関しては大きな変化は得られなかった.一方で、熱 CVD と同程度の合成温度で実験を行ったところ、ニッケルナノ バーを配置した箇所に1次元短冊状物質が合成されること を発見した(図2).さらに、詳細な構造解析の結果、合成 された物質が幅 6.9 nm~100 nm 程度、長さ 100 nm~1 um 程度の単層グラフェンであることが判明した(図2) [13].これはナノメール幅をもつ一次元状グラフェンであ り、つまり GNR の合成に成功したことを意味している.

本手法では、合成に用いるニッケルナノバーの幅を変化 させることで、GNRの幅をある程度制御可能である



図2 プラズマCVD前のニッケルナノバーの(a)低倍率,及び(b) 高倍率の SEM 像. (c-j)異なる幅を持つニッケルナノバー から合成された GNRの SEM 像. GNR 中における最小幅を 各 SEM 像に示す.

(図2). GNR に発現するバンドギャップは GNR 幅の逆数 に比例するため, GNR 幅制御が可能な点は,本手法の非常 に重要な特徴の一つである.また,あらかじめナノバー構 造をデザインすることで基板上のどの位置にでも自在に GNRを合成できる利点も供えている.ナノバー構造のデザ インは既存の半導体微細加工プロセスで容易に行えるた め,本手法を用いることで,ナノスケール炭素1次元物質 である GNR を集積化可能であることが実証できたことに なる.また,興味深いことに GNR の表面あるいは下部に触 媒のニッケルが残留せず, GNRが両端の電極間を架橋した 構造をとることが明らかとなった[17].

#### 4.2.2 グラフェンナノリボンの合成機構

ニッケルナノバーから GNR を合成する手法は我々が開発した独自の手法であり、またニッケルナノバーが GNR に置き換わるという極めて特異な合成反応を有している. 更なる構造制御性と合成効率の向上を実現する上では、本 手法における GNR の合成機構を明らかにすることが重要 であると考え、合成機構解明に取り組んだ[14].

系統的実験、及びフェーズダイアグラムによる理論解析 の結果から、ニッケルナノバーは、GNR 合成に必要な800 ~900℃程度では液体状態をとることが判明した.また, ニッケル中に溶け込む炭素量が熱 CVD に比べプラズマ CVDでは3倍以上の濃度に達することが明らかになっ た. さらにこの液体状のニッケルナノバーの構造安定性 が、ニッケル中に溶け込む炭素量で大きく変化することが 判明した.熱CVDの様に炭素量が極めて少ない場合、液体 状ニッケルナノバーは下地のシリコン酸化膜 (SiO<sub>2</sub>)と接 触した際に,高い接触角 (α) をもつ,つまり疎水性的な振 る舞いを示すのに対し、プラズマ CVD の様な炭素濃度が 高い場合は低接触角となり親水性的に変化した.この結果 は、分子動力学 (MD) シミュレーションで計算したニッケ ル液滴のSiO2表面での安定性に関する計算結果と良い一 致を示した.液滴に働く界面張力Fの向きはcosαに比例す るため、親水性と疎水性では液滴に作用する力の向きが逆

向きとなる. 疎水性の場合,液滴界面から両端の電極に移 動させる向きに働くのに対し,親水性の場合は,液滴の分 裂を修復する向きに力が働く.このことが,熱CVD中では 不安定で分裂してしまったニッケルナノバーが,高濃度の 炭素供給が可能なプラズマCVD中では高温下でもナノ バー構造が安定に維持されたことの理由であると考えられ る.

次に,架橋GNR構造形成機構に関してフェーズダイアグ ラム解析に基づいた検討を行った(図3(a)).ニッケル触 媒を用いた際,グラフェンの析出は冷却過程で生じること が一般に知られている.ニッケルナノバーの場合も同様と 考えると,冷却初期段階でGNRがニッケルナノバー液体表 面に析出することになる.この場合,ニッケルナノバー液 体中の炭素濃度が急激に低下し,上記の説明の通り,親水 性から疎水性への変化が生じる(図3(b)(i-iii)).このた め,GNR析出後の下部に残されたニッケルナノバー液体は 不安定となり分裂して,両端の電極側に移動する(図3 (b)(iv)).その結果架橋したGNRが合成(図3(b)(v)) されると説明できる[14].

#### 4.2.3 グラフェンナノリボンの大規模集積化合成

導出した合成モデルによると、液体状のニッケルナノ バー中の炭素濃度を適切に制御することが本手法により高 効率でGNRを合成させるのに重要であることと言える.そ こで、プラズマ照射時間を精密に制御してニッケルナノ バーへの炭素供給量を最適化した.短いプラズマ照射時間 の場合は、GNR析出の無いニッケルナノバー構造が分裂し た様子が頻繁に観測された.この結果は、炭素供給不足に より、GNR析出前にニッケルナノバー液滴が不安定化した と考えられる.一方で長時間照射した場合は、ニッケルナ ノバーの残留が主に観測された.これは炭素の過剰供給に よりGNR析出後の下部ニッケル中に多量の炭素が残り、結 果として Ni ナノバーの疎水性化、プラトー-レイリー不安 定性による分裂、及び液滴拡散という一連の反応が起こら なかった結果と説明できる.この様に,前述のモデルによ り実験結果が適切に説明可能であることも,本研究により 導出した合成モデルの妥当性を示している.さらに,プラ ズマ照射時間を最適化することで,ニッケルナノバーから GNRを合成する効率を98%まで向上することが判明し た.最適条件では,2センチメートル四方の基板に100万本 以上の架橋 GNRを大規模集積化合成することに世界で初 めて成功した(図4)[14].架橋構造をとるGNRアレー は,従来の電気・光学的自由度に加え機械振動という新た な自由度が付加された新しい構造である.したがって, 我々が合成した架橋 GNRアレーを用いることで機械振動 と電気・光応答を融合させた新たな応用展開が期待でき る.



図4 2 cm 四方の基板上に集積化合成された100万本以上の架橋 GNR アレーの実際の写真, SEM 像,及びその概略図.



図3 (a)理論的に計算した、Ni-C 二元系金属の相図. Ni 中の C 濃度(横軸)と規格化温度(縦軸)に依存した Ni と C の状態(液体、個体)を表す.なお縦軸は温度(T)を融点(T<sub>m</sub>)で規格化した値.(b)架橋 GNR 合成モデル.(i)冷却開始直前のニッケルナノバー液体. 高濃度の炭素原子が溶解.(ii)冷却開始と共に GNR がニッケルナノバー液体表面に析出.(iii)ニッケルナノバー中炭素濃度の減少 によりナノバーが疎水性に変化.(iv)プラトー-レイリー不安定性により、ニッケルナノバー液体が分裂し、界面張力によりニッケ ル液滴が両端に拡散.(v)架橋 GNR が合成.

#### 4.3 グラフェンナノリボンの不揮発性メモリ応用 4.3.1 パーシステント光伝導

上記の手法で合成した架橋 GNR アレーの応用例として 特異な光電気応答特性を活用した不揮発メモリに関する最 近の結果を紹介する.合成直後のGNR (fresh GNR)の両 端に電圧を印加し電極間のソース-ドレイン電流 (IDS) を 計測した状態で光照射を行った結果,光照射によって IDS が著しく減少することが判明した(図5(a)).また,光照 射を停止すると速やかに IDS は光照射前の値に戻る光応答 を示した.この様な変化は光照射によりGNRが加熱され一 時的に抵抗値が増加したことによる一般的なボロメトリッ ク応答として理解できる.これに対して、大気中に長時間 放置した GNR (old GNR) デバイスや酸素プラズマ照射を 施したGNRに対して同様の測定を行ったところ, 合成直後 のGNRデバイスと比較して大きな違いが現れた. 光照射後 IDS が減少することは同じであったが、光照射を停止した 後も Ins が初期値から大きく低下した値で保持されること が判明した (図5(a)). このような状態は 72h 以上経過し ても安定に保持されることがわかった. この様に光照射後 もその変調された電流状態が維持する現象は、パーシステ ント光伝導 (PPC) として知られており, GNR でこの PPC 現象が確認されたのは本研究が初めてのものである[15]. PPC は光により電流情報を変調し、その情報が長時間保持 できることから不揮発性メモリとしての応用が期待でき る.

#### 4.3.2 不揮発性メモリの動作実証

不揮発性メモリとして動作させるには、"書き込み"、 "読み出し"、"消去"という三つの基本動作を実現する必要がある.この中の"書き込み"は光照射で、"読み出し" は *I*<sub>DS</sub>の計測でそれぞれ実現できるため、もう一つの必須 要素である"消去"の動作実証を試みた.その結果、GNR の下部に設置したゲート電極にパルス的に高電圧を印加す



図5 GNR-PPC 特性.(a)(破線)合成直後と(実線)長時間大気 暴露後の GNR の光応答電流特性.(b)不揮発性メモリ動作 (書き込み,読み出し,消去)の繰り返し特性.(c)光照射 (破線)無しと(実線)有りの状態で測定した GNR の *b*S-*V*G 特性.

ることで,光照射により変調した電流値が光照射前の値に 戻ること,つまり"消去"動作が可能であることが明かと なった.さらに,この三つの基本動作を繰り返し行った結 果,"書き込み","読み出し","消去"動作がいずれも複 数回繰り返した場合でも安定に動作可能であることを確認 し,不揮発性メモリとしての動作実証に成功した(図5 (b)).また,本手法の最大の利点である GNR の集積化を 活用することで,約4000本の GNR を集積化した GNR-PPC 不揮発性メモリの試作に成功した[15].

#### 4.3.3 不揮発性メモリ動作原理の解明

さらなる動作性能の向上をめざし、動作原理の解明にも 取り組んだ. 光照射による書き込み動作を異なるゲート電  $E(V_G)$ 下で行ったところ、 $V_G = -60$  Vの時には負の PPC が、一方  $V_{\rm G} = 0$  V の時には正の PPC が現れることが判明 した.この PPC 極性が  $V_{G}$  の値により反転する現象は、光 照射により GNR の電荷中性点となる V<sub>G</sub> の値が負方向にシ フトしたと解釈することで説明できる(図5(c)).この様 な光照射により VG 電圧のシフトが生じる現象は、フォト ゲーティング効果として知られている.フォトゲーティン グ効果が生じるには、光照射によりGNR近傍にキャリアが トラップされる必要がある. そこで, GNR と直接接触して いる唯一の材料であるNi電極表面の効果を検証した. その 結果,酸素プラズマ照射によりNi表面がナノスケールの凹 凸を持つ構造へと変化することが判明し(図6(a-d)),さ らに光電子分光 (XPS) スペクトルより, Ni 表面に形成さ れた物質が水酸化 Ni (Ni(OH)<sub>2</sub>) であることが判明した (図6(e,f)). また様々な電極種とGNR 接合構造に対して 系統的に同様の実験を進めた結果,この様なPPCは酸素プ ラズマを照射した GNR/Ni デバイスにおいてのみ発現する ことが確認された. つまり, PPC の発現は GNR/Ni 界面に 形成されたキャリアトラップサイトにより誘発されている 可能性が高いことが判明した[15].

#### 4.4 グラフェンナノリボンの熱電応用

本手法で合成した GNR の新たな応用範囲を探索する目 的で,熱電デバイス応用に関する検討を行った.温度勾配 により起電力を発生させる熱電素子は、エネルギーハーベ スティング素子として大きな注目を集めている.特に,ナ ノカーボン材料に関しては、これまでカーボンナノチュー ブやグラフェンにおいて, 高い熱電性能が報告されてお り、次世代熱電デバイス材料の有力候補である.一方で GNRに関しては,詳細な熱電性能評価に関する報告は限ら れており、その性能は未知であった. そこでこれらの応用 の可能性を見極めるため、本手法で合成したGNRの熱電性 能評価を行った. その結果, 熱電性能の指標である無次元 性能指数 (ZT 値) を測定すると、従来のグラフェンや他の ナノカーボン材料と比べ極めて高い ZT 値を持つことが明 らかとなった[16]. これは高い電気伝導度を維持しつつ, 熱伝導率が低いことに起因しており、さらにそれらが清浄 なエッジを持つことによるキャリア散乱因子の低減と架橋 構造による基板への熱ロスの低減によりそれぞれ引き起こ されていることが判明した.この結果は、本手法で合成し



図 6 酸素プラズマ照射(a, b)前(c, d)後の Ni 薄膜の(a, c)低倍率と(b, d)高倍率 AFM 画像.(b)と(d)の挿入図は図中矢印に沿った高さプロファイルを示す.(e)典型的な酸素プラズマ照射(e)前(f)後の XPS スペクトル.(f)(実線)酸素プラズマ照射 Ni薄膜と(破線) Ni(OH)2の広域 XPS スペクトルの比較.

た GNR が熱電デバイスに向け非常に有力であることを意味している.

#### 4.5 グラフェンナノリボンの量子デバイス応用

GNRを量子ドットとして活用することで、様々な量子デ バイスへの応用が期待できる。そこで、本手法で合成した GNR の量子物性評価を行った。15K 以下の低温で GNR 両端に印加するソース-ドレイン電圧 (*V*<sub>DS</sub>)と下部から印 加した*V*gを変化させた再のGNR両端に流れる*I*<sub>DS</sub>をカラー マップすると、*I*<sub>DS</sub>が流れないオフ電流領域が出現し、さら にその領域が*V*<sub>DS</sub>と*V*G に対してダイヤモンド型をとるこ とが明らかとなった(図7).これは代表的な量子ドット の振る舞いとして知られるクーロンダイヤモンド特性であ り、本手法で合成したGNRが良好な量子ドットとして機能 していることを示している。さらに、電流オフ領域のダイ ヤモンドのエッジに複数の平行なラインが観測された。こ れは、量子ドットの励起準位に対応する状態が観測された ことを意味している。この様に、励起状態が明確に観測可



図7 低温下 (15 K) で測定した本手法で合成した GNR 量子ドットの典型的な *I*<sub>DS</sub> の *V*<sub>G</sub>-*V*<sub>DS</sub> 依存性.

能な量子ドットは、磁場を印加することでスピン量子ビッ トとして働く可能性があり、GNR量子ドットの量子デバイ ス応用の可能性を示している.さらに、本手法最大の特徴 である高集積化を組み合わせることで、大規模集積可能な 量子ドット実現の可能性があり、この技術は量子コン ピュータへの応用が期待できる.

#### 4.6 まとめと展望

本章では,近年我々が取り組んでいるGNRの集積化合成 と応用に関する最新の研究成果を紹介した.ニッケルナノ バーとプラズマ CVD を組み合わせる独自の合成手法によ り,GNRを空間選択的に大規模集積化合成することに成功 した.さらに本手法で合成した GNR が PPC 原理に基づく 不揮発性メモリ,高性能熱電デバイス,及び集積化量子デ バイスへ応用可能であることを実証した.今後は,本章で 紹介したプラズマ合成のナノカーボンを用いたデバイスの 実用化に向け研究を展開する予定である.さらに,本章で 実証したGNR合成へのプラズマプロセスの有用性は,近年 続々報告されているグラフェン以外の類似原子層材料[17-21]への展開に向けても大きな可能性を秘めており,当該 分野におけるプラズマプロセスの重要な貢献が今後の益々 期待できる.

#### 謝 辞

今回紹介した成果の一部は,東北大学大学院工学研究科 博士課程鈴木弘郎君(現:岡山大学助教),東京大学澁田 靖准教授,北海道大学大野宗一教授,九州大学李秦宜准教 授,東北大学大塚明廣准教授との共同研究で行った.また, 本研究の一部は科学研究費補助金 基盤研究(A)(19H 00664),JST さきがけ研究(J170002074)の支援を受けて 行った.

#### 参考文献

- [1] K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004).
- [2] K. Nakada *et al.*, Phys. Rev. B 54, 17954 (1996).
- [3] M.Y. Han et al., Phys. Rev. Lett. 98, 206805 (2007).
- [4] X.L. Li et al., Science 319, 1229 (2008).
- [5] L.Y. Jiao *et al.*, Nature **458**, 877 (2009).
- [6] D.V. Kosynkin et al., Nature 458, 872 (2009).
- [7] T. Kato and R. Hatakeyama, J. Am. Chem. Soc. 130, 8101 (2008).
- [8] T. Kato and R. Hatakeyama, ACS Nano 4, 7395 (2010).
- [9] Z. Ghorannevis et al., J. Am. Chem. Soc. 132, 9570 (2010).
- [10] T. Kato et al., Small 7, 574 (2011).

- [11] T. Kato and R. Hatakeyama, ACS Nano 6, 8508 (2012).
- [12] B. Xu et al., Sci. Rep. 7, 11149 (2017).
- [13] T. Kato and R. Hatakeyama, Nature Nanotechnol. 7, 651 (2012).
- [14] H. Suzuki et al., Nature Commun. 7, 11797 (2012).
- [15] H. Suzuki *et al.*, Sci. Rep. **8**, 11819 (2018).
- [16] Q.Y. Li et al., ACS Nano 13, 9182 (2019).
- [17] T. Kato and T. Kaneko, ACS Nano 8, 12777 (2014).
- [18] T. Kato and T. Kaneko, ACS Nano 10, 9687 (2016).
- [19] T. Akama et al., Sci. Rep. 7, 11967 (2017).
- [20] C. Li et al., Sci. Rep. 9, 12958 (2019).
- [21] X. Qiang et al., Sci. Rep. 11, 22285 (2021).

# 小特集 カーボン材料への低温プラズマ利用に関する最新研究事情と今後の展望 プラズマによる DLC コーティングの現状と将来展望

# 5. Current Status and Future Prospects of DLC Coating by Plasma

上 坂 裕之,太田 貴 之<sup>1)</sup> KOUSAKA Hiroyuki and OHTA Takayuki<sup>1)</sup> 岐阜大学,<sup>1)</sup>名城大学 (原稿受付:2022年1月31日)

DLC (Diamond-Like Carbon) は硬質なアモルファスカーボンの総称である.様々なしゅう動環境において優 れた摩擦特性や耐摩耗性を示すことから,主として機械的な負荷を受ける表面の保護膜としてその産業応用が拡 大してきた.近年では,機械産業分野以外への DLC の適用も拡大しつつある.本章では,プラズマをベースとす る PVD/CVD 技術による DLC コーティングの最新動向と将来展望について紹介する.

#### Keywords:

Plasma, diamond-like carbon, PVD, plasma CVD, HiPIMS

#### 5.1 DLC とは

硬質材料のうち、炭素のアモルファス構造を主骨格とす るものがダイヤモンドライクカーボン(DLC; Diamond-Like Carbon)と総称される[1-5].従来は主として高硬度であ ることによる耐摩耗性に期待した金型・工具への応用や、 低摩擦界面を誘起することに期待した機械要素(エンジ ン、ショックアプソーバー、ベアリング)への応用が中心 となって DLC の応用が拡大してきた.さらに、近年では医 用材料[6]、半導体デバイス製造工程のディープエッチン グのためのハードカーボンマスク[7]、プラントにおける 堆積付着防止材料[8]などへの応用が広がっている.

DLC の高密度なアモルファス構造の形成において重要 な役割を果たすのは成膜中に入射するイオンのエネルギー である.イオンに高エネルギーを与えうる手段であって, 工業的にも成立しうる手段はプラズマを使うプロセスであ る.したがって一般にDLC成膜はプラズマ・イオンプロセ スである.それらは主として PVD (Physical Vapor Deposition)とプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition)に大 別される[2,3].

DLC中の炭素原子は主として, sp<sup>2</sup>混成軌道かsp<sup>3</sup>混成軌 道の電子軌道を有している.DLC中の sp<sup>2</sup>炭素同士の結合 (sp<sup>2</sup>結合)と sp<sup>3</sup>炭素同士の結合(sp<sup>3</sup>結合)の割合,すな わち sp<sup>3</sup>結合比(=sp<sup>3</sup>結合量/(sp<sup>2</sup>結合量+sp<sup>3</sup>結合量)× 100[%])は,DLCの特徴をよく表す分類指標として用いら れる.またプラズマ CVD でメタンなどのガス原料から DLCを合成する場合には,ガス原料由来の水素が含まれる ことになり,水素含有量が DLC の特性を大きく左右する. そのため,水素含有量は sp<sup>3</sup>結合比と並んで DLC の特徴を よく表す分類指標として用いられる.水素含有量と sp<sup>3</sup>結 合比を用いて DLC を分類する際に図1のような3元図が 良く用いられる.炭素材料のsp3結合比が0%になると、結 晶性のグラファイトやグラフェン、カーボンナノチューブ になるため DLC とは呼ばれない. 同様に, sp3 結合比が 100%になっても、結晶性のダイヤモンドになるため DLC とは呼ばれない.水素非含有の DLC のうち, sp<sup>3</sup> 結合比が 小さく比較的軟質なものが a-C と呼ばれ, sp<sup>3</sup> 結合比が大き く炭素骨格がダイヤモンドの4面体構造に近い硬質なもの がテトラヘドラル a-C (ta-C) と呼ばれる. これらは気体の 炭化水素原料からではなく固体のカーボン原料から PVD により合成される.炭素骨格のテトラヘドラル構造が維持 できる程度に、最大20%程度の水素を含有するDLCがテト ラヘドラル a-C:H (ta-C:H) と呼ばれる.水素含有量が20% を超えると、a-C:Hと呼ばれる、尚、ポリエチレンの水素含 有量が 66.7% であるため、これを超える水素含有量の固形 物は存在しない.以下に, PVDやプラズマによるDLC成膜 の基礎と最新動向を述べる.



Faculty of Engineering and Graduate School of Engineering, Gifu University, GIFU 501-1193, Japan

corresponding author's e-mail: kousaka@gifu-u.ac.jp

#### 5.2 PVD を用いた DLC 成膜

#### 5.2.1 アーク放電を用いた PVD

ダイヤモンド (sp<sup>3</sup> 結合) 成分を多く含有する硬質 DLC 膜を得るためには、100 eV程度の炭素イオンをDLC膜に入 射する必要がある[9,10]. DLC 成膜手法を放電状態で分類 すると、アーク放電を用いたカソーディック真空アーク蒸 着 (Cathodic Vacuum Arc Deposition, 以下 CVA) 法や アークイオンプレーティング (Arc Ion Plating,以下 AIP) 法と呼ばれる PVD 手法と、グロー放電を用いた PVD 手法 であるスパッタリングや CVD 手法であるプラズマ支援化 学気相成長法 (PECVD) などに分けられる. CVA 法では, 金属ターゲット(材料源)を陰極としてアーク放電を起こ すと、ターゲット材が瞬時に蒸発すると同時に金属原子が イオン化される.この金属イオンを、(多くの場合、基板 側に印加するバイアス電圧によって)基材に入射させて成 膜する. 陰極への投入電力密度は 10<sup>9</sup>W/cm<sup>2</sup> にも達し,プ ラズマが高温であることからほとんどの金属原子がイオン 化されるために基板へのイオン入射フラックスが大きくな る. その結果, 超硬質を示す sp<sup>3</sup>結合成分を多く含んだテト ラヘドラルアモルファスカーボン膜(以下 ta-C)を実現す ることができる.一方で、低温グロー放電を用いたスパッ タや PECVD は、プラズマ温度が低いためにイオンの生成 量は少なく、中性粒子の基板入射フラックスが大きい. 全 国公設試験研究機関による DLC ラウンドロビンテストの 結果からも、グロー放電を用いた手法では膜硬度が30 GPa 程度に留まるが、CVA 法では 50 GPa 以上が達成されてい る[11]. このことから、自動車部品などのトライボロジー 応用を中心に多岐に渡る分野に用いられている[12].しか しながら、固体材料源からドロップレットと呼ばれる蒸発 粒子が発生するため、膜の表面粗さが大きくなり摩擦係数 が悪化するという問題もある. ドロップレットを抑制し膜 表面を平滑化するために、フィルター型カソーディック真 空アーク (Filtered Cathodic Vacuum Arc, 以下 FCVA) が 考案されている[12,13].フィルター部に設けられた電磁 界空間により真空アークで発生したプラズマからイオンの みを抽出して基板に入射するとともに、ドロップレットを トラップすることができる.この手法を用いた水素フリー DLCは、高硬度が実現されるとともに超低摩擦が発現する ことが報告されている[14]. しかしながら,装置コストや 低い成膜速度などの問題点もある.

#### 5.2.2 グロー放電を用いた PVD

グロー放電を用いたスパッタリングや PECVD は、平滑 な膜表面が得られるという利点がある. CVD 法は、成膜速 度がスパッタリング法に比べ速く生産性に優れるといった 利点があるが、超低摩擦を示す水素フリー DLC (a-C や ta-C)の成膜はできない.スパッタリングは、水素フリー DLC (a-C や ta-C)の成膜が可能であることや、炭素とは別 に金属の固体ターゲットを用いた多元スパッタにより金属 添加DLCを簡便に成膜することが可能である. それぞれの 成膜手法には利点と欠点があり、適切なプロセスを選択す る必要がある.

以下,本項ではスパッタリングに関して述べる.カーボ

ン原子は金属原子ほどイオン化率が高くならないことから [15],スパッタ源に配置される内側磁極と外側磁極のバラ ンスを崩したアンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBMS) 法が開発されてきた[16].UBMSでは磁場領域 を基板近傍まで拡大することで,炭素イオンに加えてアル ゴンイオンの基板入射フラックス増加により,高硬度DLC を実現している.

筆者らは、水素フリーの高硬度 DLC 成膜が期待できる HPPMS あるいは HiPIMS と呼ばれる大電力パルススパッ タリングに着目し、イオンの生成過程について調査してき た.HiPIMS は、ターゲットへ投入する電力を数〜数十マ イクロ秒にパルス化して、そのエネルギーを時間的に圧縮 することで、瞬時電力を通常の直流スパッタリングの100 倍以上にも増大させるパルススパッタリングである。1995 年に、磁場中で高電流がえられる準安定放電モードとして 初めて報告された[17].高密度プラズマが生成されるた め、スパッタ原子のイオン化率が高く、かつ高エネルギー イオンが生成される[15,18-20].この高エネルギーイオン の存在により、基板と薄膜との高い密着性や平滑性を実現 される[18,21].

図2に、基板に入射されるイオンのエネルギー分布を示 す[22]. 質量分析器のオリフィスは、基板位置に設置し た.ターゲットへの投入電力密度は、HiPIMS が2W/cm<sup>2</sup>, DCMS が11 W/cm<sup>2</sup>であり、瞬時電力密度はそれぞれ 1.7 kW/cm<sup>2</sup>と0.01 kW/cm<sup>2</sup>である、炭素イオンのエネル ギーは、約5 eV にピークを持ち、エネルギーテールは



図 2 イオンのエネルギー分布([22]からの転載)(a)炭素イオン (b)アルゴンイオン.

40 eV 以上に広がっている. イオンフラックスの最大値で 比較するとHiPIMSがDCMSに対して約100倍大きく、かつ 高エネルギーイオンの存在が確認できる.また, Thompson 分布ではなく Maxwell 分布を示したことから, 炭素イオン は気相中で生成されることが示唆されている.一方,Ar イオンのエネルギーは、0から3eV付近のピーク成分(低 エネルギー成分:Maxwell1)と20eVまでの高エネルギー テールもつ成分(高エネルギー成分:Maxwell2)の2つか ら形成され、炭素イオンとは異なる形状のエネルギー分布 が観測された.図3に、ピーク分離した各成分のターゲッ ト電圧依存性を示す. Ar イオンの低エネルギー成分は高 エネルギー成分に比べて10倍以上大きく、電子衝突電離で 生成されたと考えられる. また、ターゲット電圧の増加に 伴って、Arイオンの高エネルギー成分とCイオンのフラッ クスが増加しており、Ar イオンの高エネルギー成分の生 成はCイオンとの運動量移行を伴った電荷交換衝突である ことが示唆される.

近年、自動車のしゅう動部品などの材料を、金属から軽 量で安価なプラスチックに代替することが進められてお り、DLC 膜をプラスチック基材にコーティングすることで 機械的強度の向上と摩擦係数の低減が期待できる. 絶縁材 料であるプラスチック基板に対しては、通常高周波電源を 用いた基板バイアスが使用されている. HiPIMS を用いる ことにより、ポリアセタール、ポリアミド6、ポリテトラ フルオロエチレンのプラスチック基板に、バイアス電圧な しで硬質 DLC 膜を成膜することができる[22].図4に, シリコン基板上に成膜された DLC 膜硬度のターゲット電 圧依存性を示す. HiPIMS を用いることにより、基板バイ アス電圧なしで硬度20GPa程度のDLC膜を成膜すること が可能となる[23]. HiPIMS による高いイオンフラックス が、これを実現させていると考えられる. 今後は、Ar イオ ンとCイオンの個々の振る舞いと膜質との相関を明らかに することが重要となる.

本節の最後に、HPPMSを用いた高硬度 DLC 成膜の研究 動向を紹介する.高いイオンフラックスを実現するため、 主に2つの手法が報告されている.一つはパルスモードの 効果であり、ユニポーラパルスだけはなくバイポーラ型の ように極性を変えるものや、DC 重畳型やバースト型、 modulated pulse power (MPP)型のように複数のパルスを 用いるものなど、イオンの生成過程を電気的に制御するも のである.ショートパルス[24]、ダブルパルス[25]、Oscillatory Voltage Pulses[26]などを用い、硬度 30 GPa 以上 が得られるという報告がある.他方は希ガスによる効果で あり、イオン化エネルギーの高い Ne を用いることにより 硬度 40 GPa 以上が得られている[27,28].更なる今後の展 開が期待される.

#### 5.3 プラズマ CVD を用いた DLC 成膜 5.3.1 グロー放電を用いたプラズマ CVD とその特徴

プラズマ CVD では前駆体の原料は主として水素を含ん だ炭化水素ガス(例:メタン,アセチレン,ベンゼン)で あり,必然的に水素を含有する DLC が成膜される.プラズ



図3 イオンフラックスのターゲット電圧依存性.



図 4 シリコン基板上に成膜された DLC 膜硬度のターゲット電圧 依存性.

マ CVD に お い て は, DC 放 電 プ ラ ズ マ [29-31], CCP (Capacitively-Coupled Plasma) [32], ICP (Inductively-Coupled Plasma) [33],表面波励起プラズマ[34-37], ECR プラズマ [38] など,多種多様なプラズマ生成法が用い られる.熱陰極 PIG (Penning Ion Gauge)型プラズマ CVD [39], PBIID (Plasma Based Ion Implantation and Deposition) [40] などの手法も,原料ガスをプラズマ化するという 観点ではプラズマ CVD の一種といえる.

PVDの弱点は,複雑形状や内面形状への成膜が困難なこ とである.これはターゲットから気化した前駆体が直線軌 道で基板面に輸送されるためである.一方プラズマ CVD では前駆体の原料ガスが基板面を覆うように分布するため (図2),それらをプラズマ化することで基板面近傍で前駆 体を生成することができる.それゆえプラズマ CVD は PVD と比べて複雑形状や内面形状への成膜に向いている.

#### 5.3.2 プラズマ CVD による DLC 成膜の動向

上坂らは、マイクロ波のエネルギーを基材面近傍に集中 して局所的にプラズマ密度を激増させることにより 100 μm/hを超える超高速DLC成膜を実証し[41],それを 応用した独自の1品処理向け・超高速DLC成膜プロセス を提唱した[41,42]. 篠田は、このような超高速DLC成膜 プロセスが図5のような実用ラインとして成立しうるこ と、並びに得られたDLC膜の機械特性が従来の成膜法によ る DLC 膜の特性と変わらないことを示した[43].

田中らは超高速 DLC 成膜プロセスを用いて Si 含有量が 5-20 at%の Si 含有 DLC 膜を合成した[44]. 炭化水素ガス



図5 小ロット DLC 連続成膜装置の俯瞰図([43]からの転載).

としてはメタンとアセチレンを用い、混合する TMS ガス の流量比によって膜中のSi含有量を調整した.比較対象と してメタンガスから DC プラズマ CVD 法で合成された a-C:H 膜を用意し、すべての膜に対して鋼球 (*ø*8 mm、 SUJ2/JIS)との大気開放下での摩擦を行った。sp2 炭素結 合の構造指標であるラマンスペクトルの Id/Ig 比や炭素原 子が形成する結合に占める SiC 結合比が, Si 含有量と直線 的に相関し、水素量とは相関しないことを示した.具体的 には, Si 含有量が5から20at%に増加するに伴って, Id/Ig 比はおよそ 1.1 から 0.2 に減少し, SiC 結合比はおよそ 5 か ら20%に増加した.一方で,硬さと摩擦係数はSi含有量と は相関せず,水素含有量と直線的に相関することを示し た.具体的には、水素含有量が26から34at%程度に増加す るに伴って、ヌープ硬度が2600から1000程度に減少し、摩 擦係数は0.12から0.05程度に減少した.以上の相関関係は、 DC プラズマによる従来の成膜を用いるかマイクロ波によ る超高速成膜を用いるかに関係なく、炭化水素ガスの種類 にも関係なかった.このようにして得られた成膜指針は, 超高速成膜を用いた場合に従来のDCプラズマCVDによる 低速成膜法と同様の膜構造を得るための重要な指針となっ た. またこれらの Si-DLC 膜の摩擦特性[44,45]は従来の手 法によって得られた Si-DLC 膜の摩擦特性[31,46]と大きく 変わらないことが確認されている.具体的には、ピンオン ディスク型摩擦試験機を用いた鋼球との大気開放下無潤滑 しゅう動において、超高速成膜された Si-DLC (Si 含有量 5-10 at%) は10-50% RH の幅広い湿度範囲で a-C:H より も低い 0.05-0.1 程度の摩擦係数を呈した.

古橋らは DC プラズマ CVD および超高速 DLC 成膜プロ セスを用いて a-C:H 膜を合成し、成膜中の高電流密度化が 膜質に与える影響を検証した. 成膜条件は表1の通りであ る、Duty50%の電圧パルスでDCプラズマCVDを行う場合 において,異なる4条件でマイクロ波パルスを重畳投入し た.マイクロ波パルスはDC電圧のON時間中に納まるよう に投入される. 成膜開始時の基板温度は200℃とし、基板温 度が350℃になるようにマイクロ波のDuty比の調整を行っ た. なお, 成膜時間は基板温度が350℃で一定の時間が全体 の成膜時間の3分の2以上になるように調整を行った [47]. 基板へのイオン電流は DC プラズマだけの場合の約 17 mAから1800 kWピークパワーのマイクロ波パルスを重 畳投入した場合の約0.7Aまで大きく増加する.これを電 流密度として整理すると図6のようになる. このようにし て成膜された a-C:H 膜の硬度と水素含有量(ラマンスペク トルによる推定値[48]) をそれぞれ図7(a)と図7(b)に

表1 超高速 DLC 成膜プロセスを用いた a-C:H 膜の合成条件(比 較対象となる DC プラズマ CVD による合成条件は,マイク ロ波の重畳投入がないことと成膜時間が20分であること のみである).

Deposition	DC	Bias voltage, V	- 700				
		Frequency, kHz	1				
		Duty ratio, %	50				
	MW	Power, kW	0.3	0.6	1.2	1.8	
		Frequency, kHz	1				
		Duty ration, %	10-50	5-7	3-6	1-3	
	Gas flow, sccm	Ar	12				
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	60				
Ten		erature, °C	350				
Pressure, Pa			40				
	Deposit	15	5				



図6 マイクロ波パルスが重畳投入された時間中のイオン電流密 度とマイクロパルスのピークパワーの関係(ピークパワー 0Wは DC プラズマ CVD による成膜).



図7 成膜中の電流密度と(a)膜硬度,(b)膜中の水素含有量推定 値との関係.マイクロ波使用時の電流密度はマイクロ波パ ルスが重畳投入された時間中のイオン電流密度を示してい る.

示す.最大で40倍程度に大きなイオン電流密度になるが, 膜硬度や水素含有量への影響は小さい.マイクロ波を使っ た超高速DLC成膜プロセスでは,DCプラズマCVDに比べ て成膜中のイオン電流密度が激増するが,それ自体が膜質 に大きな影響を及ぼさないことが示唆される.

超高速 DLC 成膜技術としては、マイクロ波を使わない ジェットタイプのものも新たに提案されている[49].いず れの方法もプラズマ生成エネルギーを局所高密度化するこ とになるので、大量の製品をバッチ処理するような従来の 成膜装置ではなく、製品がフローするような成膜装置に向 いていると考えられる.

#### 5.4 まとめ

本章では、プラズマをベースとする PVD/CVD 技術によ る DLC コーティングの最新動向について紹介する. DLC の応用展開にはまだまだ大きな伸び代があり、その伸び代 を活かせるかどうかは製造技術としてのプラズマ・イオン プロセスの進化にかかっている.本章がDLCの成膜に関す る研究開発を行う方の一助となれば幸いである.

#### 参考文献

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R-Rep. 37, 129 (2002).
- [2] 池永 勝: 高機能化のためのDLC成膜技術(日刊工業新 聞社, 2007).
- [3] 大原久典: トライボロジスト 58,545 (2013).
- [4] A.C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 61, 14095 (2000).
- [5] 須田善行他:プラズマ・核融合学会誌 88,629 (2012).
- [6] T. Nakatani *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. **32**, 511 (2019).
- [7] C.Y. Ho et al., Thin Solid Films 518, 6076 (2010).
- [8] 中島悠也 他:トライボロジー会議2021 秋 松江, 202 (2021).
- [9] K. Yamamoto *et al.*, Diam. Relat. Mater. **10**, 895 (2001).
- [10] J. Robertson, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* (Springer, Boston, 2008) p. 15.
- [11] 三浦健一: プラズマ・核融合学会誌 92,472 (2016).
- [12] J. Vetter, Surf. Coat. Technol. 257, 213 (2014).
- [13] 滝川浩史:プラズマ・核融合学会誌 92,466 (2016).

- [14] M. Kano *et al.*, Friction 2, 156 (2014).
- [15] J. Hopwood, Phys. Plasmas 5, 1624 (1998).
- [16] 伊藤弘高: プラズマ・核融合学会誌 92,454 (2016).
- [17] D.V. Mozgrin et al., Plasma Phys. Rep. 21, 400 (1995).
- [18] U. Helmersson *et al.*, Thin Solid Films **513**, 1 (2006).
- [19] J. T. Gudmundsson *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 030801 (2012).
- [20] J. Bohlmark et al., Thin Solid Films 515, 1522 (2006).
- [21] V. Kouznetsov et al., Surf. Coat. Technol. 122, 290 (1999).
- [22] 太田貴之 他:表面技術 73,47 (2022).
- [23] K. Iga et al., Thin Solid Films 672, 104 (2019).
- [24] T. Konishi et al., Surf. Coat. Technol. 286, 239 (2016).
- [25] T. Kimura and K. Sakai, Diam. Relat. Mater. 108, 107996 (2020).
- [26] J. Lin et al., Surf. Coat. Technol. 258, 1212 (2014).
- [27] A. Aijaz et al., Diam. Relat. Mater. 23, 1 (2012).
- [28] K. Bobzin et al., Surf. Coat. Technol. 308, 80 (2016).
- [29] T. Michler et al., Diam. Relat. Mater. 7, 459 (1998).
- [30] H. Mori et al., Surf. Coat. Technol. 149, 224 (2002) 224.
- [31] 森 広行 他:表面技術 50,401 (2008).
- [32] H. Ronkainen et al., Wear 222, 120 (1998).
- [33] A. Vanhulsel, et al., Diam. Relat. Mater. 8, 1193 (1999).
- [34] M. Tuda *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A -Vacuum Surfaces and Films 16, 2832 (1998).
- [35] Y.M. Aliev *et al.*, *Guided-Wave-Produced Plasmas* (Springer, Berlin, 2000).
- [36] H. Kousaka et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 41, 2199 (2002).
- [37] 岸根 翔 他:プラズマ応用科学 14,73 (2006).
- [38] S.F. Yoon et al., Diam. Relat. Mater. 7, 70 (1998).
- [39] 寺山暢之:プラズマ・核融合学会誌 87,548 (2011).
- [40] K.C. Walter et al., Surf. Coat. Technol. 93, 287 (1997).
- [41] H. Kousaka et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 41, 1830 (2013).
- [42] 上坂裕之: プラズマ・核融合学会誌 90,548 (2011).
- [43] 篠田健太郎: 機械の研究 67,754 (2015).
- [44] I. Tanaka et al., Surf. Coat. Technol. 332, 128 (2017).
- [45] I. Tanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58, SAAC06 (2019).
- [46] A.K.Gangopadhyay et al., Tribol. Int. 30, 19 (1997).
- [47] 古橋未悠 他:第80回応用物理学会秋季講演会 19a-E 312-4 (2019).
- [48] 崔埈豪 他: トライボロジスト 58,596 (2013).
- [49] 大浦曜 他:第82回応用物理学会秋季講演会 13p-S301-6(2021).

# 小特集 カーボン材料への低温プラズマ利用に関する最新研究事情と今後の展望

# 6. おわりに

## 6. Summary

小川大輔 OGAWA Daisuke 中部大学 (原稿受付:2022年3月14日)

本小特集は、低温プラズマを使ってカーボン材料を合成 する研究や、それらの技術を使って達成される応用の研究 の紹介をしてきた.これは、これまで以上にこれらの研究 分野を活性化させることを目的としており、そのため、本 小特集はこの分野における著名な研究者による記事で構成 した.本小特集で取り扱ったカーボン材料は、今後応用が 期待されるものや、すでに応用されているが今後その性能 向上が期待されものであり、ここではカーボンナノチュー ブ、カーボンナノウォール、グラフェン(カーボンナノリ ボン)、Diamond-like Carbon (DLC) コーティングの4つ の代表的なカーボン材料を軸に取り扱った.

まず最初に第2章では、炭素原子配列が1次元構造であ るカーボンナノチューブ(CNT)を扱った、触媒生成によ る高密度カーボンナノチューブの生成とそのデバイス応用 について紹介した.本記事では、プラズマを利用したス パッタリング法により、基板上に安定な高密度小粒径微粒 子を作製し、この技術を使って高密度カーボンナノチュー ブ構造体、CNTフォレスト、を成長させた顕著な研究成果 がまとめられていた.この手法は、CNTのDrawbackの1 つである生産性を克服するために非常に重要な成果であ り、今後の発展が非常に楽しみである.また、本章では、こ のフォレストの応用として、イオンビームを利用した光波 長以下サイズへの触媒パターニング技術、光メタマテリア ル、CNT 配線応用など、微細化技術の有用性について紹介 した.

次に第3章では、プラズマによるカーボンナノウォール (Carbon Nano Walls, CNWs)の合成とその応用について 取り扱った記事を掲載した.CNWsは、数層から数十層の 多層グラフェンが基板にほぼ垂直に成長する2次元カーボ ンの自己組織的3次元ナノ構造体を持つカーボン材料であ り、大きな表面積を持つことがこの材料の最大の特徴であ る.本記事では、誘導性結合プラズマを用いたPECVD (Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition)法による合 成とその成長メカニズムについて紹介した.このCNWs は金属ナノ粒子や生体分子などによる表面修飾と組み合わ せることで、電池やキャパシタ、バイオセンサや電気化学 センサなどの電極としての応用の可能性があるため,電池 容量の拡大が求められる昨今において,今後の発展が大変 楽しみである材料である.

さらに第4章では、プラズマ CVD 合成を使ったグラ フェンナノリボン (Graphene Nano Ribbons, GNRs) の合 成方法とその応用について取り扱った記事を掲載した.グ ラフェンはバンドギャップがない材料であるが、その形状 を変えることでバンドギャップが生まれるため、リボン状 にグラフェンを生成することで、半導体素子として利用が 可能である.本記事では、プラズマ CVD による GNRs の大 規模高度集積化合成に成功したという顕著な研究成果を紹 介しており,特に最近では,GNR を活用したデバイス応用 研究に展開している様子や、パーシステント光伝導を活用 した新概念不揮発性メモリ、ナノカーボン材料で最も高い 熱電性能の達成、及び高品質集積量子ドットデバイス開発 に成功した様子について本記事で紹介された. こうした著 しい成果を見ると GNRs を使った次世代半導体素子に十分 期待をもつことでき、本記事によりこの高揚感を読者に伝 わることができたのではないかと思われる.

最後に第5章では,硬質なアモルファスカーボンである DLC (Diamond-Like Carbon)の低温プラズマを利用した コーティング技術の現状とその将来展望を取り扱った記事 を掲載した.DLCは,その名の通り,機械的な特性に優れ, 特に耐摩擦特性に優れた材料であるため,機械的な負荷を 受ける表面の保護膜として利用される.本記事では,特に プラズマを利用した PVD/CVD 技術による様々な DLC 成 膜方法が紹介され,またその生成方法で生成された膜の物 性についても紹介されており,今後もっと増えていくであ ろう DLC 需要のためのプラズマの役割を再認識できるよ うな記事であったと思われる.

以上4つの近年顕著な成果を持つ研究の紹介により,低 温プラズマが各カーボン材料に対しどのように寄与してい るかについて,その全てではないものの,その最新事情に ついての情報を提供することができたと思う.ここには, 合成に関する研究結果や,それらの将来利用の方法の可能 性であったりと,様々なカーボン材料への低温プラズマの

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chubu University, Kasugai. AICHI 487-8501, Japan

author's email: d\_ogawa@isc.chubu.ac.jp

#### Special Topic Article

有効性やその将来性についての情報が豊富に存在し、今後 読者の中から、これらの記事を参考にして、このような研 究の発展に寄与したり、新しい研究を生み出したりするよ うなことになれば、この小特集を企画したものとしてこの 上なく嬉しく思う次第である.

小特集執筆者紹介 20-- 0 60



# お がわ だい すけ

中部大学 工学部 准教授. Ph. D in Electrical Engineering (UT Dallas). 生まれは北海道札 幌市で,2013年より愛知県春日井市に定住. 現

在進めている研究は、今回の記事の元になっ たカーボンナノチューブの表面修飾とその応用の研究のほ か、カーリングプローブを用いた計測やそれを用いた新しい 計測方法を主にしている.また、これまで、液粒が存在するプ ラズマ装置の開発とその分析、冷却した窒化ガリウムのプラ ズマによるダメージ評価などの研究も行ってきた.



## 古田 寛

高知工科大学システム工学群/総合研究所教授,博士(理学)大阪大学.カーボンナノチューブやグラフェンなどナノマテリアルの エネルギー回収デバイス応用をめざしてい

る.カーボンナノチューブ合成触媒微粒子の2次元自己組織 化配列を目標に、学生たちとプラズマの解釈を楽しんでいる.



# 圓井太智

サクサ株式会社(2022.04~).2022年3月高 知工科大学システム工学群卒業,学士(工 学).シャッター導入マグネトロンスパッタに よる触媒微粒子形成制御に従事.大学研究室

での研究成果として純アセチレンでのSWNTの合成に成功.今後の小さな野望として,ハードウェア開発能力を鍛え,私物ゲームボーイアドバンスに液晶バックライト,スピーカー高音質化,充電機能の搭載を施すことを目論んでいる.



## 小路紘史

北九州工業高等専門学校,電気電子コース助 教(博士(工学)).シャープ株式会社(研究開 発事業本部)を経て,2020年12月より現職. CNT 合成のための触媒金属の基板担持手法の

開発・解析が主な研究テーマ.高専らしく,モノづくりを通し た知識獲得や地域貢献といった新しい活動の形を,起業部の 学生らに触発されて模索中.



#### アダムパンダー Adam Pander

NTT先端集積デバイス研究所研究員 (2020.04 ~)/高知工科大学客員講師 (2022.04~),博 士 (工学).1989年ポーランドコシャリン出身. 高知工科大学で2017年に材料科学で博士 (工

学)取得後,助教としてエネルギー貯蔵・回収・吸収体などメ タマテリアル応用に向けた炭素材料(CNT,グラフェン)研 究. 2020年NTT厚木フォトニクス研究所で,Beyond 5Gワイ ヤレスネットワークのためのメタマテリアル研究開発開始. 研究テーマは,MW/THzメタマテリアル設計,ナノ加工,材 料設計,デバイス・モデリング,高分子エレクトロニクスな ど.



# 平松美根男

名城大学理工学部教授.1987年名古屋大学大 学院工学研究科博士後期課程修了(工学博 士).プラズマや光を用いた新材料の創成と応 用に従事,とくにカーボン材料には25年以上

関わっています.丈夫だった足腰も随分とガタが来て,最近は 3ヶ月に1度両膝にヒアルロン酸を注射して何とか誤魔化し ています.海外出張が趣味ですが,この2年はストレス溜まり まくりで,世の中が早く正常に戻ることを願っています.



# たけだけいご

名城大学理工学部電気電子工学科准教 授.2007年名古屋大学大学院工学研究科博士 課程を修了後,同大学の研究員,大学院工学研 究科助教を経て,2017年より現職.主な研究分

野は反応性プラズマ内の活性種計測とその気相・表面反応機構の解明.これまでの微細加工・薄膜堆積用低圧プラズマの研究に加え,医療・バイオ応用に向けた大気圧プラズマの分析も行うともに,近年では合成したナノ材料を次世代高性能 電池やセンサーデバイスなどへ応用する研究も実施しています.



### 近藤博基

名古屋大学・低温プラズマ科学研究センター 准教授,博士(工学).主な研究分野はプラズ マプロセス,材料科学,表面物理.半導体デバ イス・表面界面物性の研究分野の出身です

が,この10数年はプラズマプロセスを基軸に,有機やバイオ材 料の表面反応にも興味を拡げています.一方で,息子達からの 素朴な質問にも追われる日々です.最近のヒットは,次男(4 才)からの「プラズマって何?」でした.



# 勝

堀

名古屋大学低温プラズマ科学研究センター教授,センター長.1986年名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻修了(工学博士).プラズマナノプロセス,プラズマ医療・農水産に関

する研究に従事.特に,生命エネルギーとプラズマとの関係に 興味を持っています.自宅で,ベリー系(マスカットベリー A, ブラックベリー,ブルーベリー,ラズベリー,ビルベリー, チェリー)の栽培を楽しんでいます.プラズマによって,ベリー ハッピーな高付加価値果樹の栽培に挑戦したいと思います.



# 加藤俊顕

東北大学大学院工学研究科准教授.2007年東 北大学大学院工学研究科博士後期課程修了. 博士(工学).学振特別研究員(DC1),スタン フォード大学客員研究員,東北大学大学院工

学研究科助教,同講師を経て,2016年より現職.その間,京都 大学客員准教授(2017),JST さきがけ領域研究者(2017-2020) を兼任. プラズマ CVD によるナノ材料の構造制御合成とデバ イス応用に従事.



# かね こ とし ろう金子俊郎

東北大学大学院工学研究科教授. 1997年東北 大学大学院工学研究科博士後期課程修了. 博 士(工学). 東北大学大学院工学研究科助手, 同助教授・准教授を経て,2012年より現職.気 液界面プラズマを用いたナノ物質制御合成と大気圧プラズマ

を用いた細胞・生体機能制御等のライフサイエンス応用研究 に従事.



## 上坂裕之

国立大学法人東海国立大学機構 岐阜大学工学 部教授. 2003年京都大学大学院工学研究科・ 工学 (博士). 名古屋工業大学, 名古屋大学大 学院工学研究科を経て、2016年7月から現

職.近年は、マイクロ波プラズマによる超高速成膜とその装置 化,機械部品・しゅう動部品への応用に注力.硬質アモルファ スカーボンやその金型・プラント応用などをターゲットに研 究を進めています.



# おお た たか ゆき太 田 貴 之

名城大学理工学部 教授. 2003年名古屋大学大 学院工学研究科・工学(博士). 和歌山大学シ ステム工学部を経て、2018年から現職.近年 は、大電力パルススパッタを用いた機能性薄

膜の成膜とそのプラズマ診断に注力. 硬質アモルファスカー ボンや酸化物材料の成膜,燃料電池用触媒,光触媒などをター ゲットに研究を進めています.