

量産に向けたプラズマ CVD 法による
グラフェン合成の研究

加 藤 隆 一

2017 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

量産に向けたプラズマ CVD 法による

グラフェン合成の研究

加 藤 隆 一

物性・分子工学専攻

目次

論文要旨	1
第 1 章：本研究の背景および研究目的	4
1-1 グラフェンの物性と応用分野	4
1-2 グラフェンの製造方法	5
1-2-1 機械的剥離法	5
1-2-2 酸化グラフェンの還元	5
1-2-3 SiC の熱分解	5
1-2-4 CVD 法	6
1-3 本研究で用いた測定および観察に関して	6
1-3-1 ラマン分光法	6
1-3-2 X 線光電子分光 (XPS)	11
1-3-3 エネルギー分散型 X 線分光 (EDS)	11
1-3-4 四探針法によるシート抵抗測定	12
1-3-5 走査型電子顕微鏡 (SEM)	12
1-3-6 走査型透過電子顕微鏡 (STEM)	13
1-4 本研究の目的	14
第 2 章：グラフェン合成用基材表面の清浄化およびグラフェン膜中への不純物混入の抑制	15
2-1 諸言	15
2-2 実験方法	16
2-3 実験結果と考察	17
2-3-1 XPS による未処理銅箔基材の評価	17
2-3-2 XPS によるプラズマ前処理後の銅表面の評価	18

2-3-3	グラフェン合成と XPS および EDS による不純物に関する評価.....	23
2-3-4	ラマンスペクトルによる結晶性の評価.....	24
2-3-5	断面 TEM による観察.....	25
2-4	まとめ.....	27
第 3 章	：極低炭素源濃度を用いたプラズマ CVD 法による高品質グラフェン合成.....	29
3-1	諸言.....	29
3-2	実験方法.....	29
3-3	実験結果と考察.....	31
3-3-1	極低炭素源濃度の実現.....	31
3-3-2	極低炭素源濃度を用いた水素プラズマによるグラフェン合成.....	32
3-3-3	低炭素源濃度を用いた加熱処理のみによるグラフェン合成.....	33
3-3-4	AB 積層 2 層グラフェンと乱層積層 2 層グラフェンの同定.....	34
3-3-5	分光光度計による光透過率測定.....	35
3-3-6	2 層グラフェンの電気特性.....	36
3-3-7	プラズマ CVD と熱 CVD 法により合成された 2 層グラフェンの特性の比較.....	38
3-4	まとめ.....	40
第 4 章	：量産に向けたプラズマ CVD グラフェンの形成初期過程観察.....	42
4-1	諸言.....	42
4-2	実験方法.....	42
4-3	実験結果と考察.....	44
4-3-1	銅箔上グラフェンの SEM 観察.....	44
4-3-2	ラマンスペクトルによるグラフェン評価.....	45
4-3-3	プラズマ中での CH ₄ の解離.....	45
4-3-4	グラフェン核形成数の温度依存性.....	48
4-3-5	グラフェン 2 次元成長速度の温度依存性.....	50

4-3-6 プラズマ CVD グラフェンの低活性化エネルギーによる成長プロセス	53
4-4 まとめ.....	55
第 5 章：Roll-to-Roll プラズマ CVD 合成に向けたグラフェンの歪み解析	56
5-1 諸言.....	56
5-2 実験方法.....	56
5-3 実験結果と考察.....	58
5-3-1 ラマン分光法によるグラフェンの歪み解析.....	58
5-3-2 グラフェン結晶粒界の STEM 観察.....	60
5-3-3 STEM 観察による C-C 結合距離の解析	62
5-3-4 グラフェンに残留する歪みとシート抵抗の関係性.....	64
5-4 まとめ.....	65
第 6 章：本研究の総括および今後の展望	66
引用文献.....	68
謝辞.....	79
業績リスト	80

論文要旨

2004 年に Novoselov らによって初めてグラファイトから機械的に単原子層分離され、非常に高いキャリア移動度を有することが示されたグラフェンは、多岐に渡る分野への応用が期待されており、工業利用に向けて多くの製造法の開発が行われている。現在のグラフェン合成の主流は銅箔基材を用いた熱化学気相蒸着(CVD)法であり、これまでに大面積かつ高品質のグラフェンが熱 CVD 法により合成されてきた。さらにグラフェンの量産化に向けてロールツーロール(R2R)方式を採用した熱 CVD 法による連続合成法の開発も行われている。しかし CVD 装置への熱負荷やグラフェンの合成速度などの課題が未解決であり、工業的な要求を満たす合成方法は未だ確立していない。これらの課題を解決する可能性の一つとしてプラズマを援用した CVD (プラズマ CVD) によるグラフェン合成の高速化が挙げられる。さらにプラズマ CVD 法は合成の高速化に加え、合成の低温化が可能であるなど量産技術として有利な特徴を有している。一方プラズマ CVD 法はその成膜レイトの高さをうまく利用できていないことに起因した結晶性、電気伝導性、層数制御性などに課題があった。これらプラズマ CVD 法の課題を克服し、さらに R2R 方式の連続合成方法と組み合わせることにより、これまでに類を見ない高スループットで高品質なグラフェンの量産技術の確立が可能であると考えられる。本学位論文ではプラズマ CVD 法によるグラフェン合成の量産技術の確立を目的として実施した研究に関して記した。

本学位論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、研究の背景および本研究の目的を記した。

第 2 章では、グラフェン合成用基材表面の清浄化およびグラフェン膜中への不純物混入の抑制に関して記した。

CVD 法によるグラフェン合成において主に用いられる銅箔基材表面の清浄化は、グラフェンの結晶性を向上させる手段としてたいへん有効である。清浄処理後の大気暴露による再汚染を抑制するという観点から、銅箔基材の清浄化とそれに続く一連の作業でグラフェンを合成できるプラズマプロセスは、高結晶性のグラフェン合成法として適すると考えられる。そこで本研究では He を用いたプラズマ前処理による銅箔基材表面の清浄化処理法の開発を行った。その結果、スパッタリング収率の小さい He を用いることで、プラズマ照射により発生するプラズマ発生部の石英窓のスパッタリングによるエッチングを低減し、シリコンや酸素などの不純物の混入抑制と銅箔基材表面の効果的な清浄処理に成功した。また合成時にも He を用いることでグラフェン膜へのシリコン不純

物の堆積を抑制することに成功し、銅箔基材のプラズマ前処理と組み合わせることでグラフェンの結晶性が向上することを見出した。

第3章では、極低炭素源濃度を用いた水素プラズマ処理による高品質グラフェン合成法の開発に関して記した。

プラズマ CVD 法の課題である結晶性の向上のためには、グラフェンの核形成を低減し結晶の2次元成長を促進することが重要である。そのためには、グラフェン合成時に供給する炭素源を可能な限り低減させることが有効であると考えられる。本研究では銅箔がわずかに含有する炭素および CVD 反応炉内部の環境から供給されるコンタミネーションが銅箔の加熱によりアモルファスカーボンとして析出・堆積することを見出した。さらにそのアモルファスカーボンを炭素源として水素プラズマ処理によるグラフェン合成を試みた。その結果、従来のプラズマ CVD 法で合成したグラフェンと比較してグラフェンの結晶サイズを10倍拡大することに成功し、これに伴って電気特性の著しい向上を達成した。またラマンスペクトルの詳細な解析により、完全なる2層グラフェンであることを明らかとし、層数制御性の高い合成方法の開発に成功したことを示した。

第4章では、グラフェン形成初期過程観察によるグラフェン合成におけるプラズマ CVD 法の優位性の解明に関して記した。

グラフェン合成条件の厳密な制御によりプラズマ CVD グラフェンの形成初期過程観察を行い、グラフェンの核形成および2次元成長速度についてプラズマ CVD 法と熱 CVD 法の比較を行った。プラズマ CVD 法、熱 CVD 法のどちらにおいても、合成温度による銅基材表面の振る舞いがグラフェンの核形成に大きく影響し、高温領域では銅表面の蒸発・昇華が、また低温領域では銅表面の自己拡散および活性炭素種の拡散が核形成過程に支配的であることを明らかとした。さらにグラフェンの2次元成長速度を比較した結果、プラズマ CVD 法は熱 CVD 法より短時間かつ低温で高い結晶性を有するグラフェンを合成可能であることを明らかとし、プラズマ CVD の優位性を明確化した。この要因として、プラズマ CVD 法では原料ガス (CH_4) の解離が主にプラズマ中での電子衝撃によるものであること、さらにこれにより活性炭素種へ与えられるエネルギーが熱による解離より大きいことなど、グラフェン形成機構の詳細について考察した。

第5章では、R2R 方式によるプラズマ CVD 合成に向け、合成時に生じるグラフェンの歪みに関して記した。

量産合成の目標である R2R 方式の CVD 法による連続合成の確立に際し、基材を巻き取るために印加する張力によるグラフェンへの歪み発生が問題となることが予想される。そこで、合成用基材に張力を印加した状態でグラフェンを合成し、ラマン分光法による歪み解析、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 観察による結晶構造、さらにグラフェンの歪みとシート抵抗の関連について評価を行

った。合成用基材に一軸性の張力を印加した場合、合成したグラフェンには二軸性の歪みが蓄積されることを明らかとした。この原因として、グラフェンには合成用基材への一軸性の張力に加え、二軸性の銅箔の熱膨張が影響することを考察した。また STEM による結晶粒界の観察結果はラマン分光法によるグラフェンの歪みの解析結果を支持し、今後広範囲での歪みの解析にラマン分光法が有用であることを示した。さらにラマン分光法で解析した歪みとシート抵抗には密接な関連があることを明らかとした。合成温度のさらなる低温化や基材への張力の緩和により、グラフェンの電気特性のいっそうの向上が期待される。

第 6 章は、本研究の総括および今後の展望に関して記した。

第 1 章：本研究の背景および研究目的

1-1 グラフェンの物性と応用分野

グラフェン [1] [2]は炭素原子がハニカム格子状に共有結合した結晶構造を有する 2 次元材料である。2 次元のグラフェンは同素体である 0 次元のフラーレン [3]、1 次元のカーボンナノチューブ [4]、そして 3 次元のグラファイトと全ての次元のグラファイト材料の母体を成す最も基本的な構成ブロックである。グラフェンの存在は古くから理論的に知られてはいたが [5] [6] [7]、単層として存在するには熱力学的に不安定とされていた。2004 年に Novoselov らによって初めてグラファイトから機械的に単原子層分離され、電気特性の評価によって非常に高いキャリア移動度を有することが示された [1]。

グラファイトを代表とする炭素系材料は一般には黒い、軽い、そして電気を通すことが知られている。グラファイトを劈開した単原子層の極限の薄さを有するグラフェンは光の波長に比べはるかに薄いために、炭素系材料であるにもかかわらず可視光に対して透明である [8]。グラフェンは非常に高いキャリア移動度 [1] [9] [10]、高い熱伝導性 [11] [12]、高い光透過率 [8] [13]、化学的安定性 [14] [15]、高弾性 [16] [17]など多くの魅力的な特性を有している。そのため、高周波トランジスタ [18] [19] [20] [21] [22]、バイオセンサー [23] [24]、太陽電池 [25] [25] [26] [27]、有機発光ダイオード [28] [29]、透明電極 [26] [30] [31] [32] [33]など多岐多様にわたる応用分野が考えられる [34]。特に、透明電極への応用においては酸化インジウムスズ (ITO) で実現が困難なフレキシブル透明電極用途などへの応用が期待できる。またインジウムの資源問題の観点からも実用化へ向けた開発が求められている。

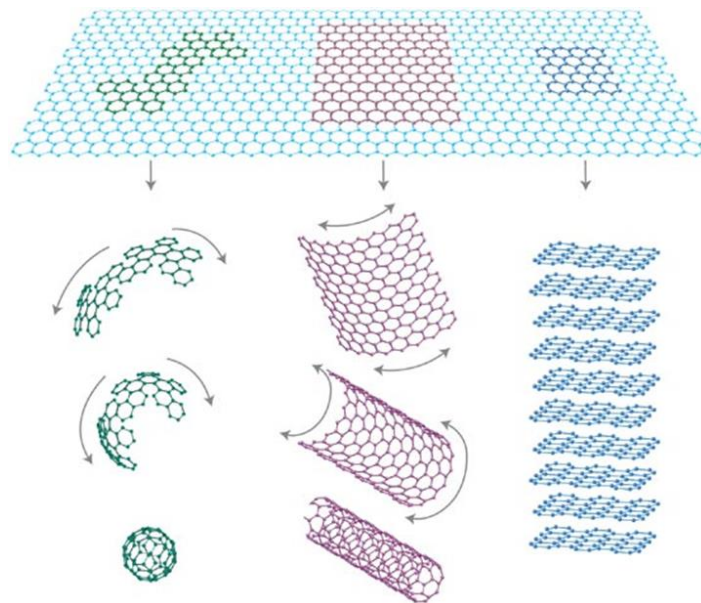


図 1：炭素材料の同素体 [2]

1-2 グラフェンの製造方法

これまでにグラフェンの製造方法として、グラファイトの機械的剥離 [1] [19]、グラファイト酸化物の還元 [35] [36]、SiC の熱分解等 [37] [38] [39]、化学気相蒸着法(CVD 法) [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46]など様々な方法が開発されてきた。

以下に代表的な製造方法に関して述べる。

1-2-1 機械的剥離法

機械的剥離法は、キッシュグラファイトや高配向熱分解黒鉛(HOPG)などの結晶からスコッチテープ等の粘着テープを用いて剥離を繰り返すことで薄片化し、基板に張り付けることでグラフェンを得る製造方法である。結晶性の高いグラファイト材料を用いることができるため、他の製造方法と比較して特性は優れたものが得られやすい。しかし薄片化したグラフェンのサイズは数 μm^2 と小さく、工業利用の観点からは不向きな製造方法である。

1-2-2 酸化グラフェンの還元

グラフェン酸化物の還元法は、グラファイトを強い酸化剤によって酸化させることでグラファイト層間のvan der Waals力を弱めることで化学的剥離処理を行い、加熱処理により酸化グラフェンを還元することでグラフェンを得る製造方法である。酸化グラフェンはエポキシ基、カルボキシル基、水酸基を有する構造をとり、水などの溶媒に分散性を持つため任意の基板に塗布することが可能であることから大面積でのグラフェン形成が可能であり、かつ化学的剥離であるために安価で量産合成が可能である。しかし、熱処理により完全に還元することの難しさや強酸を用いた酸化処理による欠陥の増大などの問題がある。

1-2-3 SiC の熱分解

SiC熱分解法は、単結晶のSiC基板を真空下またはガス雰囲気下で1000℃以上の高温で加熱処理することで表面のSi原子を昇華させ、表面に残留した炭素原子の自発的な形成によりグラフェンを製造する方法である。この製造方法におけるグラフェン形成は基板に対してエピタキシャルな関係を持ち成長するため、ウェハースケールでのグラフェン結晶を得ることが見込める。さらにはグラフェンのデバイス応用の観点から、SiC半絶縁性基板を用いたグラフェン合成ではグラフェン合成後そのままデバイスに用いることが可能であるために非常に有効な手法である。しかし、合成時に非

常に高い処理温度が必要であること、層数制御が容易ではないこと、そしてSiC基板が高価である点が問題である。

1-2-4 CVD 法

CVD法は気相中に供給した原料ガスをターゲットである基板表面または気相中での化学反応によって膜を形成する薄膜製造技術の一つである。CVD法は原料ガスの反応制御により、触媒CVD法とプラズマCVD法に区分される。触媒CVD法におけるグラフェン合成はNi [42]、Ru [41]、Cu [44] [46]、Pt [47]等の遷移金属基板を用いて炭素を含む炭化水素ガスをおよそ1000℃程度の温度下で金属触媒との反応により熱分解させ、グラフェンを形成させる。この時、各金属の炭素に対する固溶度により、グラフェンの形成方式が異なり、Ni、Fe等の炭素に対する固溶度が大きい金属の場合では金属触媒との反応により解離した炭素が金属中に溶解し、冷却過程において金属中に溶解した炭素が金属表面に析出することでグラフェンを形成する。Cuのような炭素に対する固溶度が小さい金属の場合では、金属触媒表面での反応により解離した炭素が金属中に溶解することができず、金属表面での反応によりグラフェンを形成する。一方、プラズマCVD法ではプラズマ中の電子およびイオンの衝撃により炭化水素ガスを解離させる。そのために製造過程の温度の低温化や金属触媒の面積に左右されない炭化水素ガスの解離が見込める。CVD法では金属表面にグラフェンが形成される為、その先の応用には任意基板上へのグラフェンの転写が必要不可欠である。そのため転写時にグラフェンに生じる皺や破断が問題である。しかしグラフェンの工業利用の観点から、特に透明電極応用などで求められる大面積、高品質かつ高スループットの製造方法としては現時点で最も可能性が高い製造方法である。

1-3 本研究で用いた測定および観察に関して

以下に本研究で行った測定および観察に関して記す。

1-3-1 ラマン分光法

物質に対して入射された光が分子と衝突するとその一部は散乱される。この散乱した光の波長の多くの成分は入射された光と同じ波長（レイリー散乱光）であるが、入射された光とは異なった波長の光がごくわずかに含まれている。この入射された光と異なった波長をもつ光の振動数と入射された光の振動数の差（ラマンシフト）が分子の固有振動数になっていることをラマン効果といい、ラマン分光法とは、この入射された光の波長と異なった波長をもつ光（ラマン散乱光）の性質を調べることにより、物質の分子構造や結晶構造などを知る手法である。

ラマン分光スペクトルを用いた解析はグラフェンの結晶性や層数を評価するにあたり非常に有効な手法である。ラマン効果では入射された光の波長に関係なく、入射光のエネルギーが光吸収の際に生じるエネルギーと一致する場合にはラマン強度は強くなる。これを共鳴ラマン分光といい、グラフェンは可視光近辺のすべての光エネルギーに対し光吸収を伴う。そのため、グラフェンにおけるラマンスペクトルは共鳴ラマン分光となる。図 2 に Dresselhaus らにより報告された炭素系材料のラマンスペクトルを示す [48]。図 2 に示されているラマンスペクトルは上からグラフェン、HOPG、単層カーボンナノチューブ(SWNT)、イオン照射により結晶性を悪化させたグラフェン、単層カーボンナノホーン(SWNH)、そして非晶質炭素膜(amorphous carbon)である。グラフェンのラマンスペクトルには 3 つの代表的なピークがある。励起波長エネルギー 2.41 eV の場合では、 1350 cm^{-1} 付近に D ピーク、 1580 cm^{-1} 付近に G ピーク、そして 2700 cm^{-1} 付近に G' (2D ピークと呼ばれることも多い。本学位論文では 2D ピークとする)が観察される。

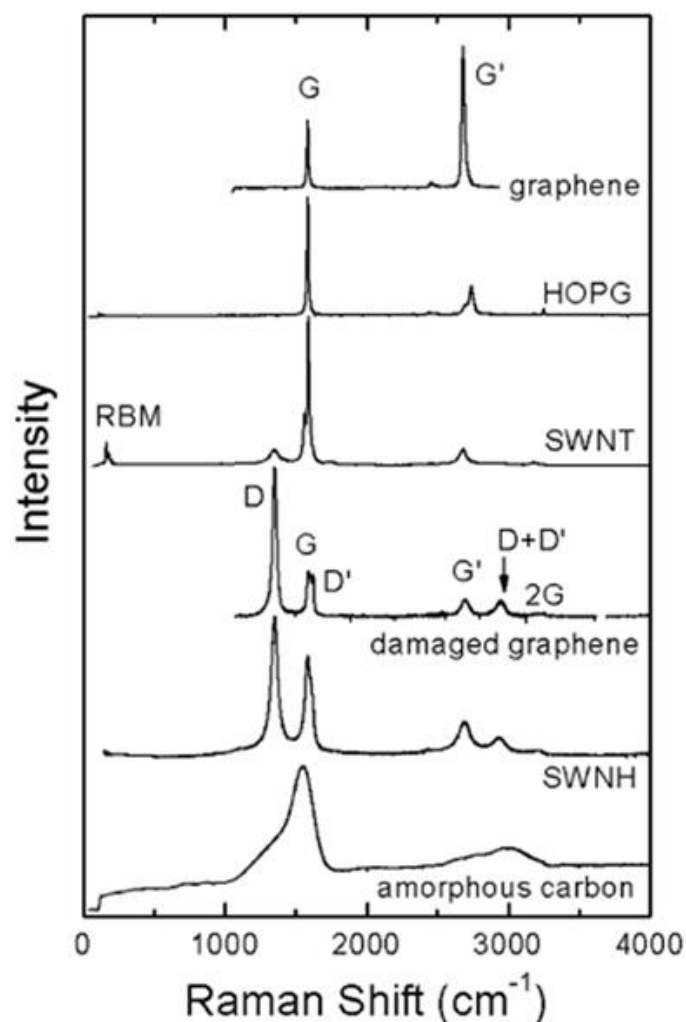


図 2：各炭素系材料のラマンスペクトル [48]

グラフェンのラマンスペクトルにおけるラマン過程は共鳴ラマン過程であり、一次共鳴散乱過程と二次共鳴散乱過程とがある。図3に一次共鳴散乱、二次共鳴散乱のラマン過程 [49]と図4にグラファイトおよびグラフェンのフォノン分散曲線を示す [50]。一次共鳴散乱過程は以下の通りである。

- (1) 電子が入射光によって光吸収し、価電子帯から伝導帯へ励起される。
- (2) 励起された電子がフォノンを放出して、準励起状態に遷移する。
- (3) 電子が準励起状態から基底状態に遷移し、光を放出する。

この時、励起された電子が基底状態に遷移するためには、フォノンのゾーン・センターでなければならない。そのため、ブリルアン領域の中心 Γ 点のフォノンだけが観察される。したがって 1580 cm^{-1} 近辺に観測される G ピークはフォノンモードの一次共鳴散乱である。

散乱が二回以上起こるラマン過程ではフォノンの波数は $q=0$ を必ずしも満たす必要はなく、 q と $-q$ のように散乱するベクトルの和が0であれば良く、したがって高次のラマン過程においては $q \neq 0$ のフォノンが観測可能である。二次共鳴散乱には同じフォノンを二回放出・吸収する倍音モードと二つの異なるフォノンを放出する結合モードがあり、各々 $2E_{ph}$ 、 $E_{ph1}+E_{ph2}$ のラマンシフトをする。一つの光子に対して一つのフォノンを放出する確率は小さく、そのため二回放出する確率はその積であるためにさらに小さくなる。しかしフォノンの波数 $q \neq 0$ をとることができ、また共鳴効果が二回おこるために一次共鳴ラマン過程と同等の強度のスペクトルが得られる (二重共鳴効果)。この代表的なピークが D ピークとその倍音モードである $2D$ ピークである。 $2D$ ピークはブリルアン領域の K 点付近で起こる iTO フォノンによる二重共鳴散乱であり、この場合 K 点と K' 点の2つのディラックコーン間を散乱する谷間散乱である。また D ピークも同様に二重共鳴散乱でありかつ谷間散乱である。 D ピークの場合は図3(b1)-(b4)に示すように、 q と $-q$ のうち一つが欠陥による電子の弾性散乱である。そのため、どちらか一方のエネルギーは損なわれず水平な直線になる。

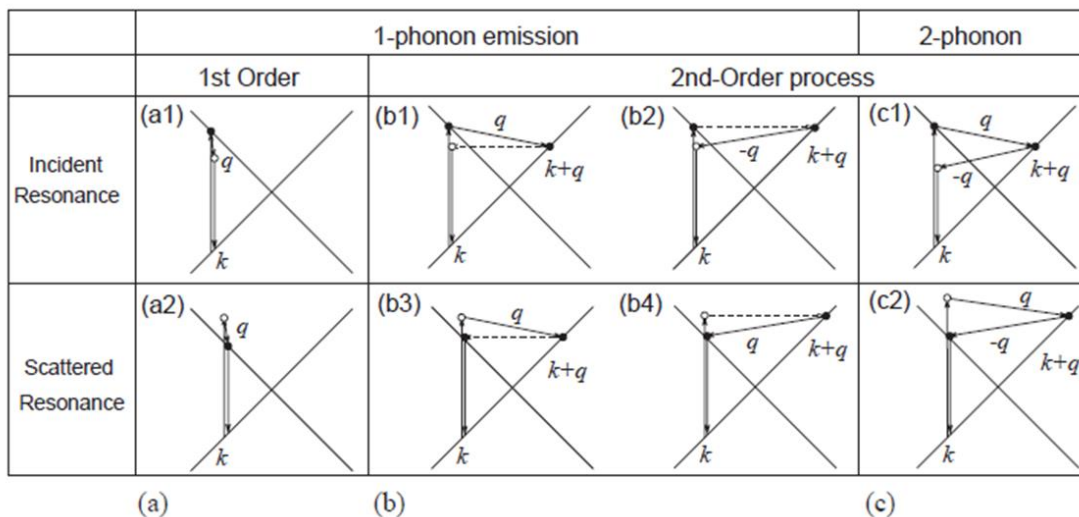


図3：ラマン散乱過程 [49]

(a)一次共鳴散乱過程、(b)一つのフォノンと弾性散乱による二次共鳴散乱過程、(c) 二つのフォノンによる二重共鳴散乱過程 実線：フォノン、破線：弾性散乱

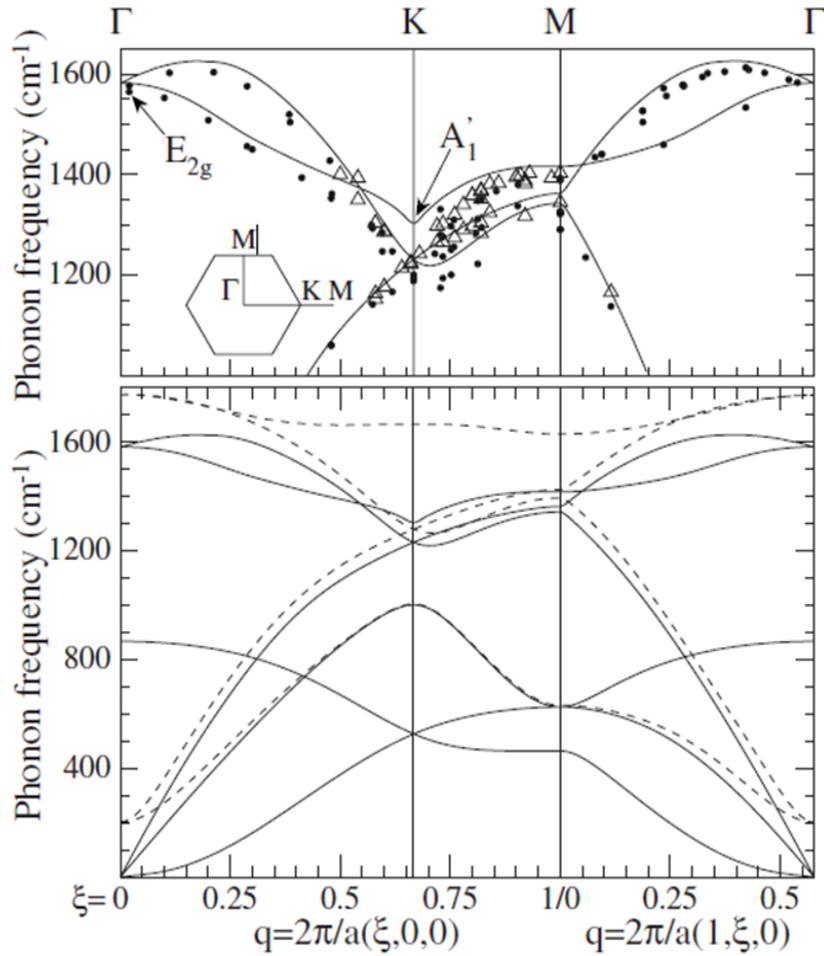


図 4：フォノンの分散曲線 [50]

上図：グラファイトのフォノンの分散曲線

下図：グラフェンのフォノンの分散曲線

グラフェンの結晶性・結晶サイズの評価

ラマン分光法においてグラフェンの結晶性を評価するには欠陥由来である **D** ピークの存在により評価が可能である。また **G** ピークと **D** ピークの面積強度比 I_G/I_D とラマン測定に使用する励起波長 λ_{laser} を用いてグラフェンの結晶サイズ(L_a)を以下に示す(1-1)式により推測することができる。

[51]

$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{\text{laser}} (I_G/I_D) \quad (1-1)$$

グラフェンの層数評価

グラフェンの層数は **G** ピークの強度、 I_{2D}/I_G 面積強度比、さらには **2D** ピークのピーク幅を用いることで評価を行うことができる。単層グラフェンの特長は **2D** ピークの強度が **G** ピークよりも大き

いこと、そして 2D ピークのピーク幅が細いことが上げられる。単層グラフェンにおいては 2D ピークが単一の左右対称なローレンツ曲線でフィッティング可能であり、半値全幅はおよそ $24\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ 程度とされている [52]。2 層グラフェンの場合には積層構造によってラマンスペクトルが大きく異なる。AB 積層構造の 2 層グラフェンの場合では基底状態と励起状態および共鳴散乱過程が異なる。図 5 に散乱過程を示す [53]。AB 積層構造をとる 2 層グラフェンはブリルアン領域の K 点付近で価電子帯および伝導帯にそれぞれ 2 準位が存在し、4 つの共鳴散乱過程が考えられる。そのため、二重共鳴散乱による 2D ピークはこれら 4 過程のフォノンの情報を持ったピークとなるため、2D ピークの解析では 4 つのローレンツ曲線にピーク分離することができる。2D ピークはその 4 つのローレンツ曲線の和から成るため、ピーク幅が広がったブロードなピークとなる。一方、乱層積層構造をとる 2 層グラフェンの電子構造は単層グラフェンと同等の構造をとるため、2D ピークは左右対称な単一のローレンツ曲線でフィッティング可能であり、単層グラフェンのラマンスペクトルに非常に似ている。しかし 2D ピークのピーク幅は単層グラフェンの 2D ピーク幅に比べて広いとされている。

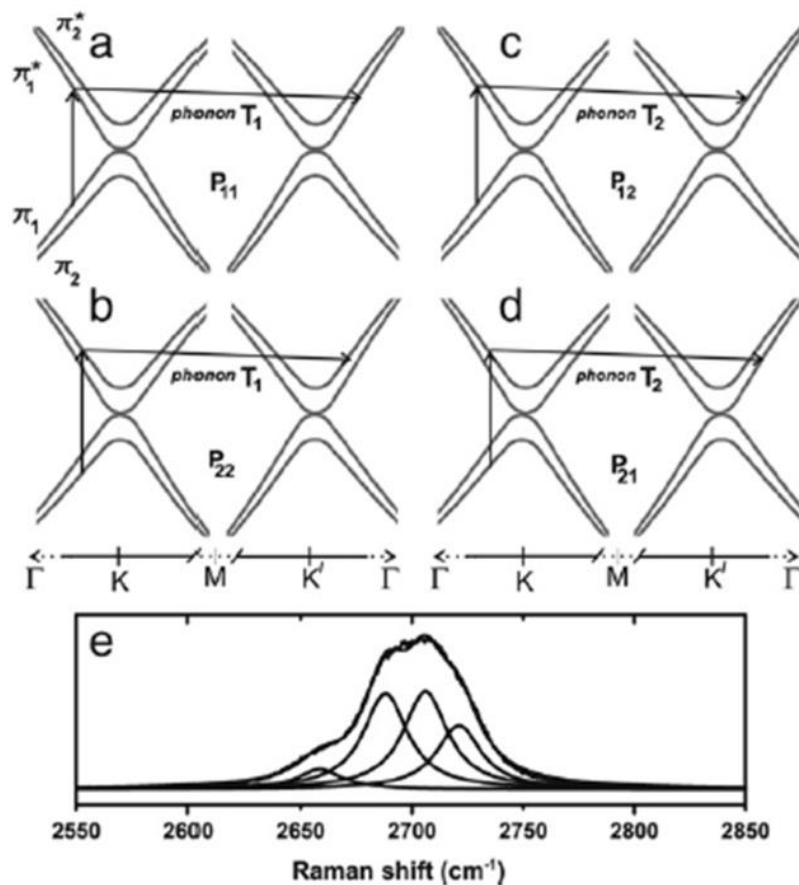


図 5 : (a)、(b)、(c)、(d)AB 積層構造の 2 層グラフェンのラマン過程
(e) 4 つのローレンツ曲線から成る 2D ピーク [53]

グラフェンの歪み評価

ラマン散乱光は物質の結晶構造および分子振動に起因する。分子結合は各々の結合に応じて一定の振動エネルギーを有することから、分子結合間距離の変化等の変形に起因して振動エネルギーも変化する。物質に圧縮または引っ張り歪みが加わった際にはラマンシフトは圧縮歪みにおいては高波数側にアップシフトし、引っ張り歪みにおいては低波数側にダウンシフトすることが知られている。このような振動数の変化量を用いて物質に印加された歪み量を見積もることが可能である。グラフェンの歪みの解析では G ピークおよび 2D ピークのピーク位置の変化量を用いることでグラフェンに蓄積している歪み量の評価することが可能である。

本研究におけるすべてのラマン分光測定において HORIBA 製 XploRa 型機を用いた。励起レーザー光波長は 532 nm および 638 nm を使用した。レーザースポット径 1.0 μm を用いた。

1-3-2 X 線光電子分光 (XPS)

X 線光電子分光法(XPS)は、X 線を固体試料に照射することで起こる光電効果により放出される光電子のエネルギー分布を測定する方法である。各元素の各軌道準位は固有の結合エネルギーを有するため、X 線のエネルギーを $h\nu$ 、放出された光電子のエネルギーを E_k 、電子の結合エネルギーを E_B とした時、以下の(1-2)式に従い放出される光電子のエネルギー E_k を求めることができる。

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (\phi: \text{固体試料の仕事関数}) \quad (1-2)$$

この放出される光電子のエネルギーから固体試料表面を構成する元素組成、化学結合状態を分析することができる。観測される光電子エネルギースペクトルのピーク面積比による元素の定量化や各元素の化学結合状態の違いに起因して各元素のピーク位置がシフトするために、その化学シフトから価数や結合状態を分析することが可能である。

本研究ではアルバック・ファイ社製 Phi ESCA model 5800 X を用いて観測を行った。使用した X 線は特性 X 線 $\text{AlK}\alpha$ 線を用いた。また測定時の X 線の入射角度は 45 度とした。

1-3-3 エネルギー分散型 X 線分光 (EDS)

走査型電子顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)を用いて試料に電子線を照射したときに同時に発生する特性 X 線のエネルギーを分析するエネルギー分散型 X 線分光(EDS)は試料の元素の同定や定量分析評価に有用である。特性 X 線は入射電子による内殻電子励起によって生じる現象であり内殻電子がフェルミエネルギーより高い準位にたたきあげられ、電子軌道内にできたホールが外側の軌道の電子によって埋められる際に、余分なエネルギーとして放出される。特性 X 線は元素固有

のエネルギーをもっており、これらを分光することによって、エネルギー値から元素の同定が、スペクトル強度分布から組成分析が可能となる。

本研究では 電界放出型透過電子顕微鏡 JEM-2100F に搭載された JED-2300F 型の検出器を用いて EDS 測定を行った。加速電圧は 200kV で測定を実施した。

1-3-4 四探針法によるシート抵抗測定

四探針法は測定を行う試料に対して四本の針状の電極を直線上に置き、外側の二探針間に電流 I を流し内側の二探針間で生じる電位差 V を測定し抵抗 R を求める手法である。二点間の電位を求めるポアソン方程式を解くことで得られる補正係数を F 、試料の厚さを t (m)とした時、探針間の距離に比べて試料が十分に大きい場合、 $F=\pi/\ln 2=4.532$ と近似できる。従って、試料のシート抵抗は以下の(1-3)式により与えられる。

$$R_s=4.532 \times \frac{V}{I} \quad (1-3)$$

本研究では用いた四探針のプロープ針には金合金の針を用いた。プロープ針の間隔は 300 μm であった。

1-3-5 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡(SEM)は、電子レンズを用いて電子線を収束し、電子プローブとして試料に照射することで試料から放出される二次電子、反射電子等を検出し試料表面を観察する顕微鏡である。二次電子の量は試料の組成や形状に依存するため、試料表面を走査し、走査軸を順次ずらして連続的に二次電子を検出することで、試料全体の2次元像を得ることができる。二次電子の発生効率は物質の組成や測定試料の検出器に対する傾きによって異なることにより観察像にコントラストが生じる。また使用する電子線の加速電圧により表面形状によるコントラスト、組成の変化によるコントラストが変調する。電子線源である電子銃には熱電子銃、電界放出電子銃、およびショットキー電子銃などがある。特に、電界放出型の電子銃は熱電子銃と比較して得られる像の解像度が高く高い倍率での観察が可能であり、さらにプローブ寿命が長い利点がある。

本研究では電界放出型電子銃を搭載した日立ハイテクノロジー社製 SU 8020 型 を用いた。また観察は加速電圧 1.0 kV で試料に対して垂直に電子線を照射して行った。

1-3-6 走査型透過電子顕微鏡 (STEM)

走査型透過電子顕微鏡(STEM)は、薄膜試料に対して高エネルギーの電子線を走査しながら照射することで試料内部を伝播し、散乱した透過電子を用いて結像することで高分解能の像が得られる顕微鏡である。STEM 像は明視野 STEM 像と散乱した電子をもとに結像した環状暗視野 STEM 像に大別される。

明視野 STEM 像 (BF-STEM 像)

透過した電子の内、散乱されずに透過した電子および微小角で散乱した電子をダイレクトに検出して結像した観察像であり、TEM による観察と同様の像が得られる。BF-STEM 像のコントラストは、試料の厚さ、傾き、結晶欠陥に起因しており、そのためにコントラストがどの要因を反映しているのかを区別することに注意が必要である。

環状暗視野 STEM 像 (ADF-STEM 像)

透過した電子の内、格子振動による熱散漫散乱により高角度に非弾性散乱した電子を円環状検出器により検出し結像するものであり、像の強度は原子番号のほぼ 2 乗に比例するとされており重元素ほど明るいコントラストで観察される。ADF-STEM 像では高角度に散乱した電子を用いるために散乱断面積が小さく多重散乱がない。さらには電子波の干渉効果がない非干渉像である。このため観察される像の解釈が容易であることが特徴である。

本研究での STEM 観察では日本電子社製の収差補正装置およびショットキー電界放出型電子銃を搭載した JEM-ARM200F を用いて、加速電圧 80.0 kV で観察を行った。

1-4 本研究の目的

単原子層という究極の薄さ、高キャリア移動度、高機械的強度、高熱伝導度など多くの魅力的な特徴を有するグラフェンは多くの分野への応用が期待されており、高品質かつ大面積での量産技術開発が求められている。これまでにグラフェンの製造方法として、グラファイトの機械的剥離、酸化グラフェンの還元、SiC の熱分解等、様々な方法が開発されてきたが、グラフェンの透明電極への応用を目指す上では大面積かつ高スループットでの合成方法の確立が必要不可欠である。現在、グラフェンの量産化に最も有望な製造法は遷移金属、特に銅箔基材を用いた CVD 法である。近年では熱 CVD 法により高品質かつ大面積なグラフェン形成技術が盛んに開発されており、今後グラフェンの工業利用を実現する為には、より高品質なグラフェンを大面積、高スループットで合成する技術開発が必要不可欠であり、その可能性の一つとして Roll-to-Roll(R2R)方式と熱 CVD 合成を組み合わせたグラフェン合成がある [54] [55]。2013 年に SONY によって提唱された銅箔基材に直接電流を流し加熱する通電加熱方式による熱 CVD 法と R2R 方式を用いた合成法では、銅箔基材の送り出し速度 1.5 mm/sec で基材を搬送しながら合成温度 950°C で連続的に合成を実施し、透過率 97.1%、シート抵抗 200 Ω (塩化金ドーピング後) と素晴らしい特性を有するグラフェンを合成した [55]。しかし、合成後の銅箔基材表面上のグラフェンの被覆率は 89%であったため、グラフェンを連続膜として利用するという工業的な要求を満たすものではなかった。R2R 方式による合成用基材を巻き取りながらの合成方法において基材へのグラフェン被覆率 100%を実現するためには巻き取り速度を大幅に超えたグラフェン成長速度が要求されるが、現状の熱 CVD 法においてはこれ以上の高速合成はたいへん困難である。この問題をブレイクスルーする可能性としてプラズマ援用による CVD の高速化が挙げられる。プラズマ CVD 法は成膜レイトの高さ、低温合成プロセスに適応可能であるなど量産技術に最適な特徴を有しているが、グラフェン合成においてはその成膜レイトの高さ故に結晶性や電気伝導性、層数制御性に課題があった [31] [45]。しかしこれらプラズマ CVD 法の課題を克服すれば、R2R 方式とプラズマ CVD 法を組み合わせることにより、これまでに類を見ない高スループットによる高品質グラフェンの量産技術の確立が可能であると考えられる。そこで本研究ではプラズマ CVD 法の課題である結晶性、電気特性の改善を図るとともに、量産化に向けてプラズマ CVD 法の優位性の解明、さらには R2R 方式を採用した際に生じるグラフェンへの歪みに関する評価を行った。

第2章：グラフェン合成用基材表面の清浄化およびグラフェン膜中への不純物混入の抑制

2-1 諸言

現在、CVD 法によるグラフェン合成では合成用基材として銅箔基材を用いるのが主流である。一般的には銅箔基材表面には大気中での表面酸化を防止するため、防錆剤等の加工が施してある。防錆処理が施してある場合でも、銅箔基材表面は薄い酸化銅で覆われている場合が多い。このような防錆剤や酸化銅が銅表面を覆うことで銅表面の触媒作用による原料ガスの分解が妨げられ、グラフェンの成長や合成されたグラフェンの結晶性に悪影響を及ぼす可能性が高い。熱 CVD 法によるグラフェン合成では銅箔基材の酸処理による防錆膜および酸化膜の除去後、1000℃程度の高温下で銅表面上を清浄化することが結晶性の向上や2次元成長の促進に効果的とされている。また酸処理後、電解研磨によって銅基材表面を平坦化処理することも非常に有効であるとされている [57] [58]。しかし、このような酸による銅箔基材の処理は湿式である為、酸処理後の CVD 反応炉までの輸送時の大気暴露による銅箔基材表面の再汚染が懸念される。従って、大気暴露による再汚染を防ぎ CVD 法とより相性の良い基材の前処理方法の開発が必要であると考えられる。

基材前処理方法の可能性の一つとしてプラズマを利用したドライエッチングによる基材の清浄化処理がある。プラズマを利用したプロセスでは反応ガス等を変えることで基材前処理およびグラフェン合成を同一 CVD 反応炉内部で大気暴露なく連続的に実施可能である。しかし、プラズマを用いた場合には、熱 CVD 法による基材前処理および合成時には見られない問題がある。プラズマを用いたプロセスではプラズマを安定に点灯、維持するために不活性ガスを添加することが多く、利用しやすい不活性ガスとしてアルゴンガス(Ar)が一般的に使用されている。しかし同時に、プラズマ中の Ar イオンのスパッタリングによりエッチングされた CVD 反応炉内部の構造物材料が、不純物として基材表面およびグラフェン膜中に混入する可能性がある。そこでスパッタリング収率の小さいガスを使用することでスパッタリングによる CVD 反応炉内部の部材のエッチングを抑制し基材表面およびグラフェン膜中への不純物の混入を防ぐことができると考えた [59] [60] [61]。本研究では Ar に代えて、不活性ガスとして原子量が最も小さくスパッタリング収率の小さいヘリウムガス(He)を用いて同一 CVD 反応炉内部で銅箔基材表面の清浄化処理、それに次いでグラフェン合成を連続して実施した。

2-2 実験方法

本研究に用いた表面波マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を図 6 に示す [62]。CVD 反応炉上蓋にマイクロ波伝播用導波管を接続し、導波管にはマイクロ波を放射するためのスロットが設けてある。2.45 GHz のマイクロ波は導波管に設けたスロットから放射され、石英窓を通して CVD 反応炉内に導入される。この時、CVD 反応炉内に導入したグラフェン合成用の原料ガスをマイクロ波によって励起しプラズマを形成する。誘電体である石英窓に沿って伝搬する表面波により、プラズマが形成される。2.45 GHz のマイクロ波によって励起される表面波プラズマは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であるためにマイクロ波は形成されたプラズマ中に侵入できない [31] [63] [64] [65] [66] [67]。そのためマイクロ波による銅箔基材の加熱は抑制され、基材を低温に保つことが可能である。一方、プラズマを利用したグラフェン合成においてはプラズマ照射時のイオン衝撃によるグラフェンの損傷が考えられる。そのため、グラフェン合成用の基材とプラズマ生成領域との距離を隔離することが重要である。

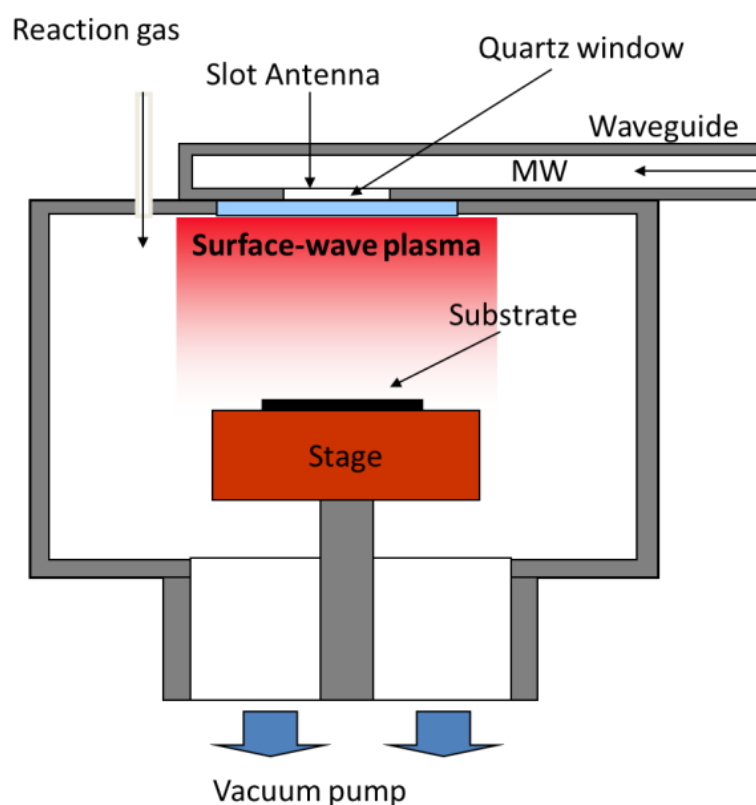


図 6：表面波マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図 [62]

グラフェン合成用基材として銅の純度 99.8%、厚さ 33.0 μm のタフピッチ圧延銅箔を使用した。銅箔基板のサイズは 20.0 mm×20.0 mm とした。プラズマを用いた前処理には Ar/H₂ 混合ガスと He/H₂ 混合ガスの 2 種類を使用しプラズマによる前処理の効果を比較した。銅箔基材と石英窓の距離は 50.0 mm とし、各プラズマによる前処理は 60 秒とした。同一 CVD 反応炉内部で銅箔基板のプラズマ前処理に引き続いて、プラズマ CVD 法によるグラフェンの合成を行った。グラフェン合成には炭化水素ガスとしてメタンガス(CH₄)を使用し Ar/H₂/CH₄ と He/H₂/CH₄ の 2 種類の混合ガスを使用した。銅箔基材と石英窓の距離は 50.0 mm とし、グラフェン合成時間は 20 分として合成を行った。銅箔基材の温度はマイクロ波およびプラズマ照射時による加熱のみであり、350-400℃であった [62]。

プラズマ前処理による銅箔表面の清浄化の効果を XPS により評価した。XPS 測定は銅箔基材をプラズマ前処理した後、CVD 反応炉内部から取り出して実施した。この際、プラズマ前処理した銅箔の大気暴露による再汚染は避けられない。そのため、全ての試料を同一条件で XPS 測定を実施し、スペクトルの比較を行うことでプラズマ前処理の効果を検証した。

プラズマ CVD 法にて合成したグラフェン膜は、合成後 CVD 反応炉内部から取り出し、XPS および EDS によりグラフェン膜中の不純物に関して評価を行った。また大気、室温下でのラマン分光法による測定(使用励起波長：638 nm、レーザースポット径：1.0 μm)、および透過電子顕微鏡(TEM)による断面観察により評価を行った。

2-3 実験結果と考察

2-3-1 XPS による未処理銅箔基材の評価

未処理のタフピッチ圧延銅箔基材の XPS スペクトルを図 7 に示す。Cu 3d、3p、3s、2p、2s そして Cu オーজেに起因するピークが観察される [68]。また同時に C 1s および O 1s が微弱な N 1s と Si 2p と共に観察される。銅箔表面には通常、大気汚染による酸化や錆を防ぐために防錆処理が施されていることが多い。そのため、N 1s および Si 2p に起因するピークは銅箔表面を大気汚染等から防ぐためにコーティングされている窒素を含む有機ケイ素化合物および炭化水素化合物に由来されるピークであると考えられる。また銅表面に防錆処理が施してある状態においても酸化物が形成されている場合が多く、O 1s ピークはその酸化物に由来するピークである可能性が高い。本研究では未処理の銅箔表面において観察される防錆剤等のコーティングと表面酸化物の除去をプラズマ前処理により試みた。

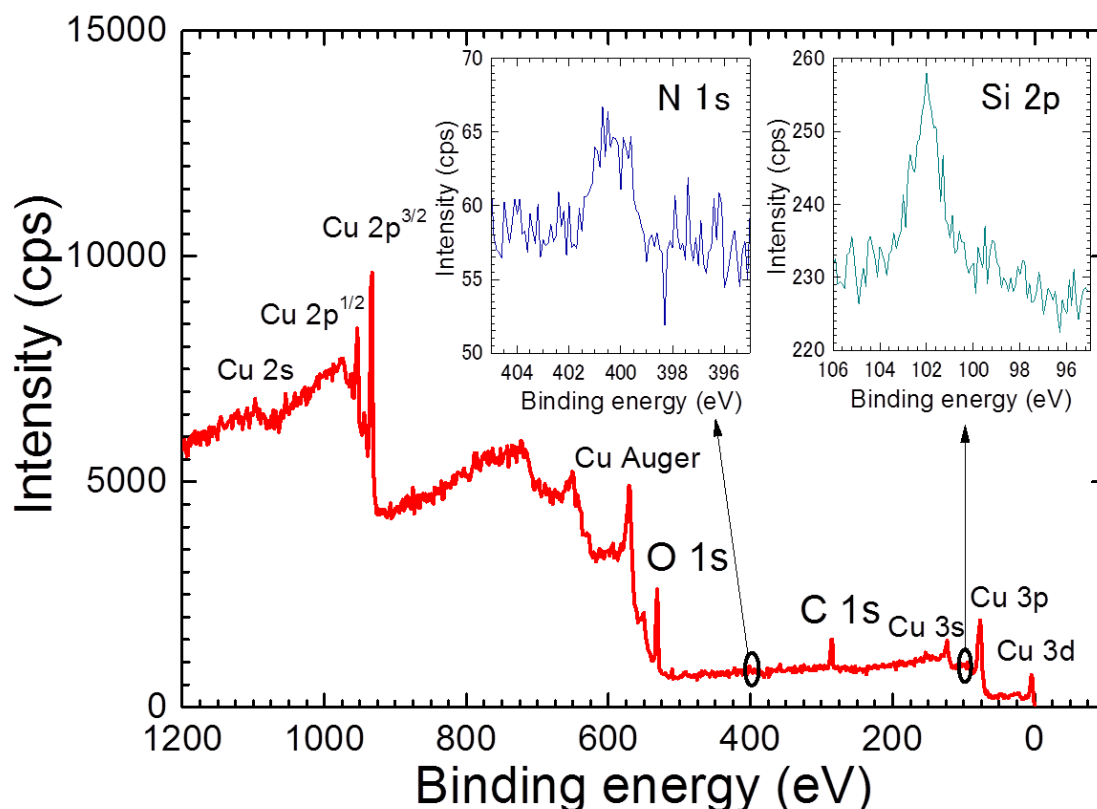


図 7：典型的な未処理の銅箔基材の XPS プロファイル [62]

本研究では Ar/H₂ と He/H₂ の 2 種類の混合ガスによるプラズマ処理した銅箔基材および未処理の銅箔基材において観察した高分解能 XPS スペクトルを基にプラズマ前処理の効果に関して評価を行った。

2-3-2 XPS によるプラズマ前処理後の銅表面の評価

銅箔表面の酸素に関して図 8 に示す O 1s 結合エネルギースペクトルを基に調べた。未処理の銅箔基材および Ar/H₂ プラズマ前処理後の銅箔基材には明瞭に O 1s ピークが確認される。Cu 2p^{3/2} ピーク強度と O 1s ピーク強度の比はそれぞれ、未処理の銅箔基材では $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{O } 1s}=2.7$ 、Ar/H₂ プラズマ前処理では $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{O } 1s}=2.9$ であった。このことから Ar/H₂ プラズマ前処理では銅表面の酸素は除去されていないことが分かる。また Ar/H₂ プラズマ前処理後の O 1s ピークは分離して観測される。このことは Ar/H₂ プラズマ前処理によって新たな酸化物が形成されたことを示唆している。一方、He/H₂ プラズマ前処理後の O 1s ピークは非常に微弱であり、 $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{O } 1s}$ ピーク強度比は 59.1 であった。従って He/H₂ プラズマ前処理後の銅箔表面の酸素量は大幅に低減されており、このことは He/H₂ プラズマ前処理により銅表面の酸素が効果的に除去できていることを示している。

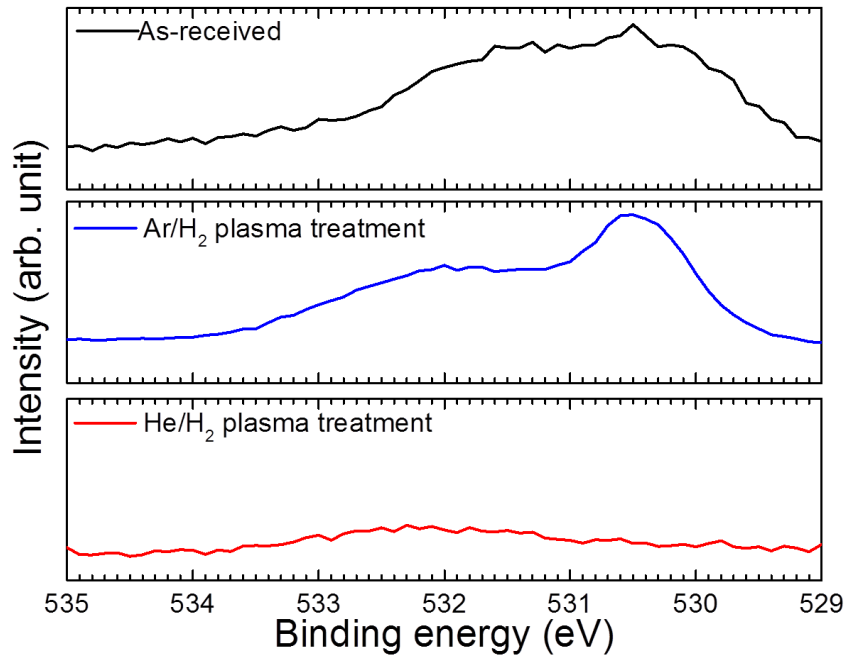


図 8 : O 1s 結合エネルギーの変化 [62]

次に Cu 2p の結合エネルギースペクトルを基に酸化銅に関して評価を行った。図 9 に Cu 2p 結合エネルギースペクトルを示す。未処理の銅箔ではスピン-軌道スプリッティングによる Cu 2p^{3/2} が 933 eV に、Cu 2p^{1/2} が 953 eV に観察され、さらに同時に二価の酸化銅 CuO に起因するサテライトピークが 942.5 eV および 963 eV に観察される [69] [70] [71] [72] [73]。また Cu 2p^{3/2} ピークの幅は高エネルギー側に広がりを持つ。これは二価の銅酸化物 Cu(OH)₂ および CuO 等に起因するものである。Ar/H₂ プラズマ前処理後では二価の銅酸化物に起因するサテライトピークと Cu 2p^{3/2} のショルダーピークは観察されない。しかし、932.5 eV と 952.5 eV 付近に一価の酸化銅 Cu₂O に起因する成分が観察され、Cu 2p^{3/2} とのピーク面積強度比 $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は Cu₂O (932.5 eV) において 1.5 であり、Cu₂O (952.5 eV) において 4.5 であった。未処理の銅箔基材において Cu 2p^{3/2} と各酸化銅のピークとのピーク面積強度比 $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{Cu}_2\text{O}}$ は一価の酸化銅 Cu₂O (932.5 eV) において 1.6 であり、Cu₂O (952.5 eV) は 4.3 であった。そのため、一価の酸化銅は完全には除去できていないことが示唆される。このことから、未処理の銅箔表面は二価の酸化銅が一価の酸化銅を覆った状態で存在し、Ar/H₂ プラズマ前処理によって二価の酸化銅は除去されたが一価の酸化銅は残留した状態であることを示している。それとは対照的に、He/H₂ プラズマ前処理後の場合では一価および二価の酸化銅に起因するサテライトピークとショルダーピークは観察されず Cu 2p^{1/2} と Cu 2p^{3/2} のピークのみが明瞭に観察された。以上、O 1s 結合エネルギーと Cu 2p 結合エネルギーのスペクトルの評価より He/H₂ プラズマ前処理は効果的に銅箔表面の酸化物の除去が可能であることを示している。

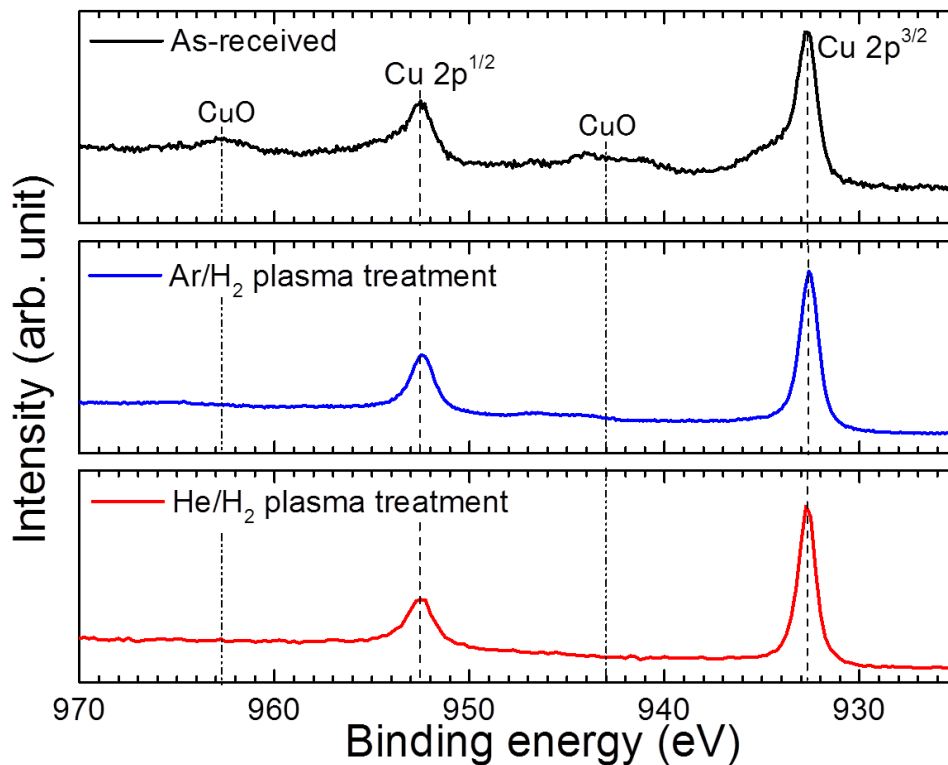


図 9 : Cu 2p 結合エネルギーの変化 [62]

次に、銅箔表面上のシリコン不純物の除去に関して評価する為に Si 2p 結合エネルギーの XPS 高分解能スペクトルを図 10 に示す。未処理の銅箔表面上では 102 eV に Si 2p のピークが明瞭に観察される。これは銅箔基材表面保護のためにシリコン等のシロキサン化合物に起因するものであると考えられる。未処理の銅箔基材上において Cu 2p^{3/2} ピークと Si 2p ピークのピーク強度比は $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{Si } 2p}=19.2$ であった。シリコン化合物の Si 2p の結合エネルギーはシロキシユニット [74] [75] とシリコン酸化物 [76] の酸化状態に依存されるため、シリコン原子に対して結合する酸素数が増加すると Si 2p の結合エネルギーが 101 eV から 103 eV にアップシフトする。本研究における未処理銅箔上の Si 2p は 102 eV に観察され、これはシリコン化合物ポリジメチルシロキサン(PDMS)に対応している [74] [75]。Ar/H₂ プラズマ前処理後においても Si 2p に起因するピークが観測され、このことから Ar/H₂ プラズマ処理後においても銅箔基材表面上にシリコン不純物が残留していることが示唆される。また Ar/H₂ プラズマ前処理後では 103 eV において Si 2p に起因するピーク観察される。この要因は 2 つ考えられる。一つは既存の保護膜である PDMS の酸化である。この場合、CH₃SiO₂ ユニット(PDMS)が酸化し酸素数が増加した CH₃SiO₃ の形成により高エネルギー側にシフトしたと考えられる。もう一つは Ar/H₂ プラズマ照射によって生じる CVD 反応炉内部の部材である石英窓のエッチングによるシリコン酸化物 SiO₂ が銅箔基材上に堆積し、SiO₂ に起因したピークが観察されたことが考えられる。さらに Cu 2p^{3/2} ピークと Si 2p ピークのピーク強度比は $I_{\text{Cu } 2p^{3/2}}/I_{\text{Si } 2p}=73.4$ で

あった。この結果は未処理の銅箔基材と比較して Si 量は 3 倍程度も多く、これは石英窓のエッチングによる SiO_2 が銅箔基材上に堆積したことに起因していると考えられる。一方、 He/H_2 プラズマ前処理の場合では、Si 2p のピークは全く観察されない。このことから He/H_2 プラズマ前処理では銅箔表面にコーティングされている保護膜の効果的な除去が可能であり、さらには原子量が小さくスパッタリング収率の小さな He を用いることで CVD 反応炉内部の部材のエッチングによる SiO_2 等の不純物の銅基材表面上への堆積を抑制できることを示している。

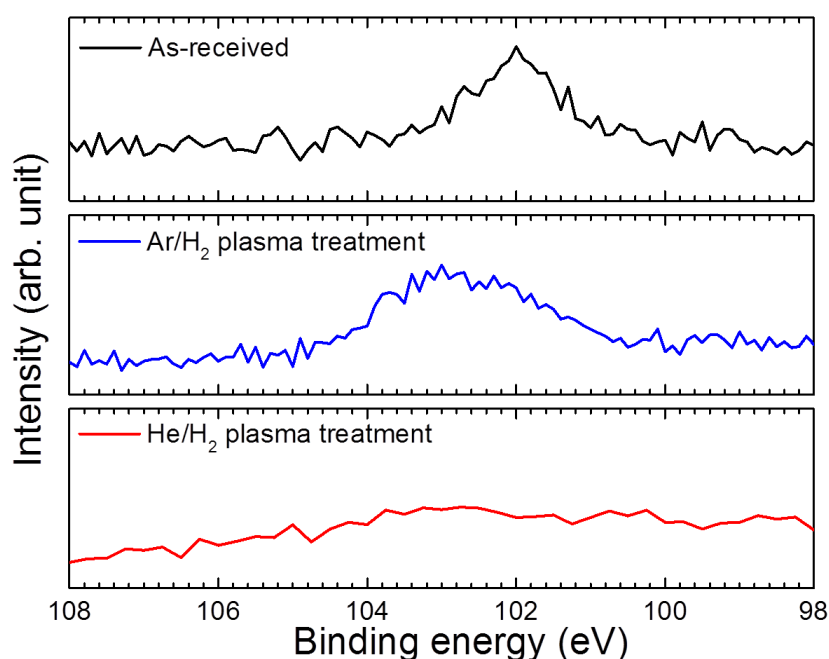


図 10: Si 2p 結合エネルギーの変化 [62]

さらに未処理の銅箔基材に対してコーティングされている保護膜の詳細を明らかとすべく、C 1s 結合エネルギーの評価を行った。図 11 に C 1s の高分解能 XPS スペクトルを示す。未処理の銅箔基材において観測した XPS スペクトルでは 285.0 eV に sp^3 混成状態の C-C、C-H 結合による強いピークが観察される [77]。また 286.5 eV と 288.6 eV にピークが観察される。286.5 eV に観測されるショルダーピークは C-O-C 結合に起因するものであり、288.6 eV に観測されるピークは O=C-O 結合によるものである [77]。本研究で用いた未処理の銅箔基材には図 7 の XPS サーベイスpektrumにおいて N 1s のピークが 400.2 eV に観測されている。このことは未処理の銅箔基材表面には PDMS によるシロキサン化合物の保護コーティングと共に C-C、C-H、C-O-C、O=C-O 基と窒素原子を含む他の保護膜処理が含施されていることを示唆している。銅表面保護の有効な防錆剤としてベンゾトリアゾール(BTAH: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) [78] [79]が挙げられる。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ は O=C-O や C-O-C 結合を有してはいない。しかし Finšgar らの報告では BTAH を含む NaCl 溶液中で銅を処理することで、XPS での C 1s の観測から炭素質種の酸化または、銅表面に酸化した炭素化合物が吸着したことを示唆している [79]。また彼らは角度分散 XPS 測定を用いて銅箔基材の最表面において 572.6 eV において Cu-BTAH

複合体のオージェ $\text{Cu-L}_{3.5}\text{M}_{4.5}\text{M}_{4.5}$ 領域のシグナルを観測した [79]。本研究で用いた XPS 測定は角度分散型ではないため、オージェ Cu 領域での Cu-BTAH のシグナルが観察できなかったが、Finšgar らが報告した C 1s 結合エネルギーのスペクトルと本研究の未処理の銅箔基材において観察された C 1s の結合エネルギーのスペクトルは大変似ていることから、未処理の銅箔基材には PDMS と BTAH による保護処理が施されていると考えられる。Ar/H₂ プラズマ前処理後では、未処理の銅箔基材に比べ C 1s のピークは鋭く観察された。さらには未処理の銅箔基材において 288.6 eV と 286.5 eV に観察されたピークは Ar/H₂ プラズマ処理後では観察されなかった。このことから Ar/H₂ プラズマ前処理によって BTAH は除去されたことを示唆している。また未処理の銅箔基材において 285.0 eV に観察された C 1s ピークは Ar/H₂ プラズマ前処理後では 284.5 eV にダウンシフトした。284.5 eV の結合エネルギーは、PDMS に対応している [75]。このことは Ar/H₂ プラズマ前処理後において PDMS は除去されず銅箔基材表面上に残留していることを示している。一方、He/H₂ プラズマ前処理後では、C 1s ピークは 284.1 eV で観察される。これは sp² 結合で構成される HOPG [80] [81] のエネルギーに対応しており、また未処理の銅箔において 288.6 eV と 286.5 eV に観察されたピークは He/H₂ プラズマ処理後どちらも観察されなかったことから、He/H₂ プラズマ前処理ではコーティングされた PDMS と BTAH の両保護膜を完全に除去できていると言える。

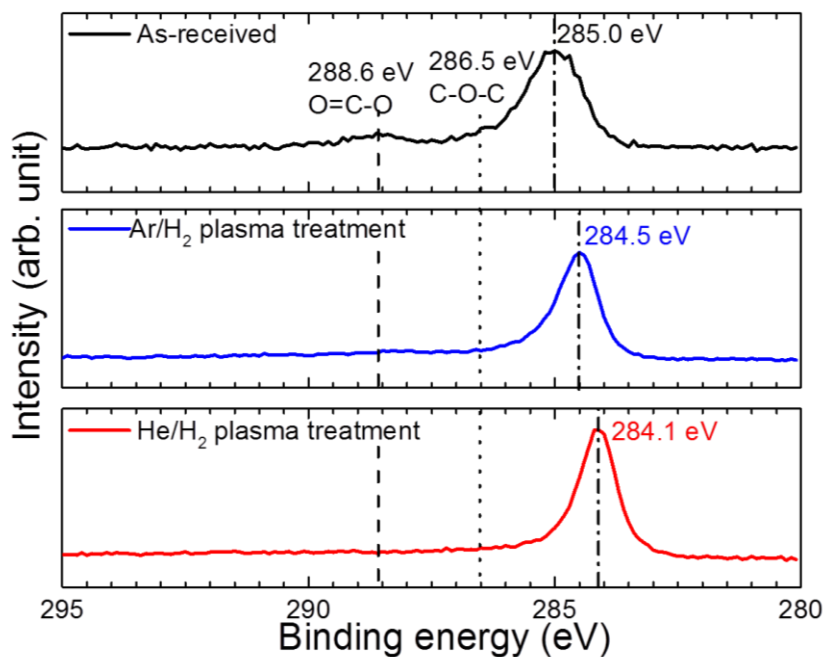


図 11 : C 1s 結合エネルギーの変化 [62]

He/H₂ プラズマ前処理と Ar/H₂ プラズマ前処理との効果において考えられる最も大きな差は、He、Ar による石英のスputter 率の違いである。表面波プラズマ CVD の場合、高密度プラズマが誘電体である石英窓の近傍に励起される。そのため、石英窓のスputter によるシリコンや酸素を含む不純物が基材上へ堆積する問題がある。Sigmund のスputter 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し、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(SiO_2)のスパッタリング収率はヘリウムより 2.5 から 3.8 倍も大きい [60]。He⁺、Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺ の SiO_2 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も報告されており、この報告では SiO_2 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 [61]。また、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 SiO_2 表面の原子にエネルギーを与えず、スパッタリング収率がほぼゼロであることを示した。それとは対照的に Ar イオンは SiO_2 を効果的にスパッタリングすることが報告されている [61]。したがって、He/ H_2 プラズマ前処理においては、石英窓のスパッタリングにより放出されるシリコンや酸素を含む不純物の銅箔基材上への堆積を抑制し、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本研究から明らかとなった。

2-3-3 グラフェン合成と XPS および EDS による不純物に関する評価

Ar/ H_2 と He/ H_2 混合ガスを用いてプラズマ前処理した銅箔基材に対して同一 CVD 反応炉内部で大気暴露なく連続してグラフェンの合成を行った。Ar/ H_2 と He/ H_2 プラズマを用いて前処理した銅箔基材にそれぞれ Ar/ H_2 / CH_4 および He/ H_2 / CH_4 混合ガスを用いてプラズマ CVD 法により合成したグラフェン膜中の不純物に関して XPS で評価を行った。図 12 に Si 2p 結合エネルギーの XPS 高分解能スペクトルを示す。Ar/ H_2 プラズマ前処理した銅箔基材上に Ar/ H_2 / CH_4 混合ガスでプラズマ CVD 法により合成したグラフェン膜では Si 2p (103.0 eV) が明瞭に観察される。一方 He/ H_2 プラズマ前処理した銅箔基材上に He/ H_2 / CH_4 混合ガスを用いて合成したグラフェン膜においては Si 2p は検出限界以下であり観察されなかった。

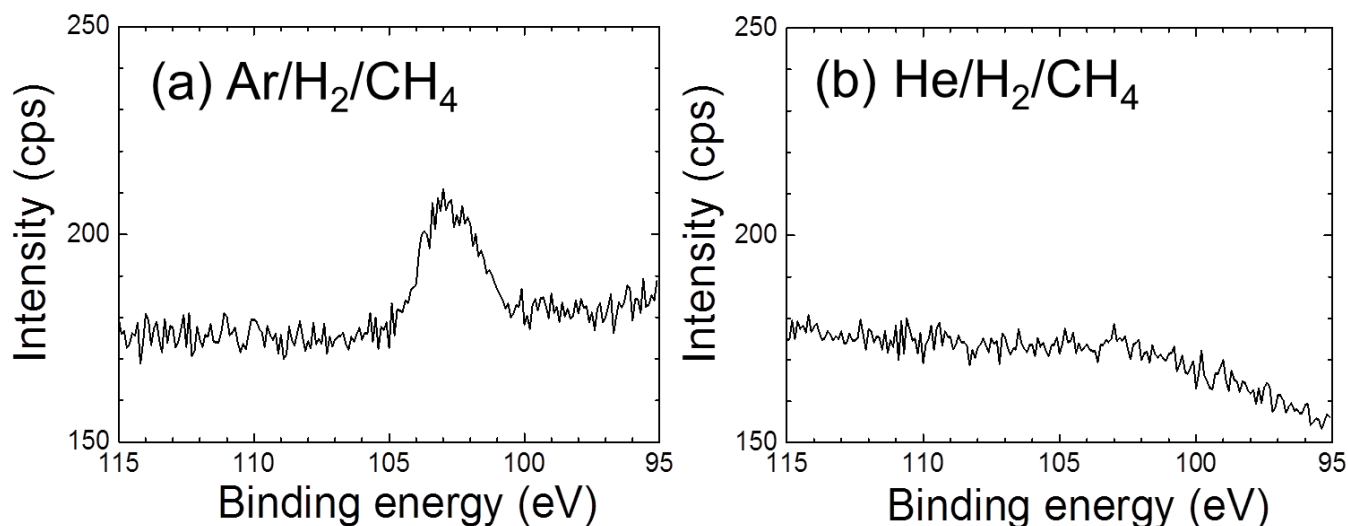


図 12 : XPS による Si 2p 結合エネルギーの評価 [62]

(a) Ar/ H_2 / CH_4 を用いて合成されたグラフェン、(b) He/ H_2 / CH_4 を用いて合成されたグラフェン

さらにグラフェン膜中の不純物に関して詳細に評価するために、EDS においてグラフェン 1 層または 2 層において表面元素分析を行った。EDS による表面分析の結果を図 13 に示す。Ar/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材上に Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いて合成したグラフェン膜ではシリコンが約 2% 検出された。それに対して、He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材上に He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いて合成したグラフェン膜中でのシリコンの検出は 0.8% 以下であった。(バックグラウンド信号強度以下)以上の XPS および EDS による分析結果より、シリコン化合物の混入はプラズマ CVD 法によるグラフェン合成時においても He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いることで Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いた場合よりも少ない。つまりグラフェン合成時においても石英窓からのシリコン不純物のグラフェン膜中への取り込みは He を用いることで抑制可能であることを示唆している。

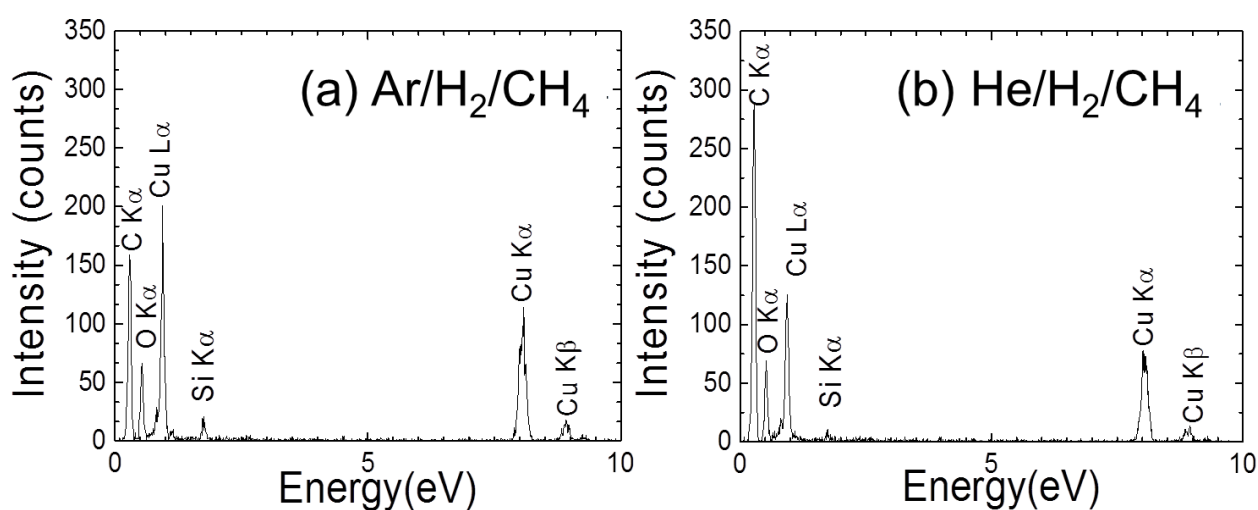


図 13 : EDS による評価 [62]

(a) Ar/H₂/CH₄ を用いて合成されたグラフェン、(b) He/H₂/CH₄ を用いて合成されたグラフェン

2-3-4 ラマンスペクトルによる結晶性の評価

図 14 に各処理を行った銅箔基材上にプラズマ CVD 法により合成したグラフェンのラマンスペクトルを示す。未処理の銅箔基材に対しては He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いたプラズマ CVD 法により合成を行った。G ピークが 1580 cm⁻¹ に欠陥由来である D* ピークと重なって観察される。さらには 1320 cm⁻¹ に非常に強く D ピークが見られるが 2D ピークは観察されなかった。I_D/I_G ピーク面積強度比は 2.7 であった。Ar/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材に対して連続して Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いてプラズマ CVD 法で合成した場合は、2D ピークが 2650 cm⁻¹ において G ピークの半分の強度で観察された。I_D/I_G ピーク面積強度は 3.5 であり、2D ピークは微弱であるが観察できるまでになったが結晶性の向上は見られなかった。一方、He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材に対して連続して He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いてプラズマ CVD 法で合成を行った場合は、2D ピークが 2651 cm⁻¹ にお

いて G ピークと同程度の強度で観察された。さらに I_D/I_G ピーク面積強度比は 1.9 であった。この結果からプラズマによる銅箔基材の前処理によって清浄化した基材を用いること、さらには前処理および合成時の不活性ガスを Ar に代えて He を用いることで結晶性が向上することを示唆している。結晶性が向上した要因は二つ考えられる。一つは He を用いて銅箔基材の前処理を行うことで CVD 反応炉内部の部材のエッチングによる酸素、シリコンを含む不純物の銅箔基材上への堆積を抑制し銅表面の防錆膜と酸化膜の双方が除去できたため、銅の触媒作用が十分に回復し機能したことである。もう一つは He を合成に用いることで図 12 と図 13 の XPS および EDS の結果が示すように合成時のグラフェン膜中への不純物の混入を抑制できたためだと考えられる。

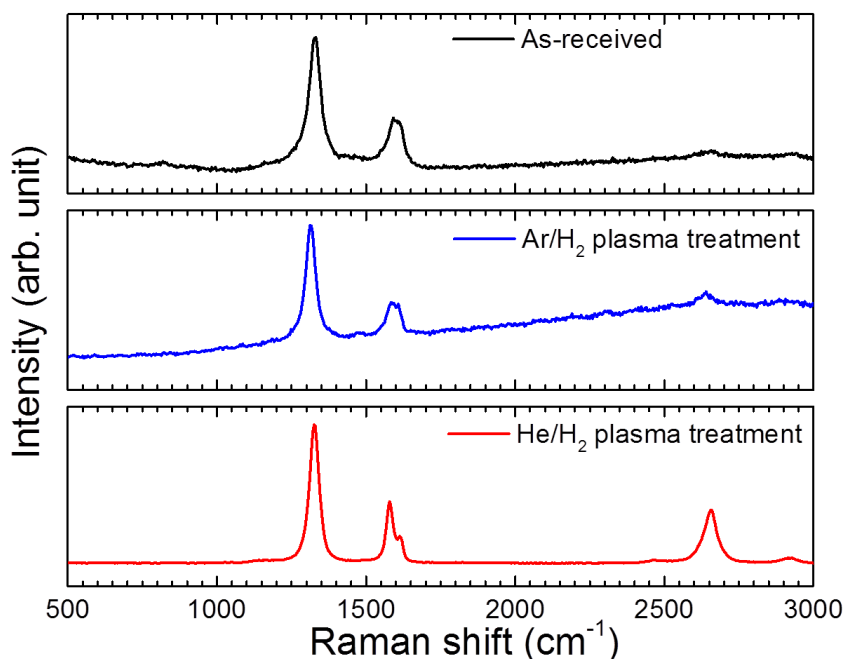


図 14：グラフェン合成後の銅箔上のラマンスペクトル [62]

2-3-5 断面 TEM による観察

プラズマ前処理およびプラズマ CVD 法によるグラフェン合成において Ar、He の利用によって結晶性に大きな違いが生じた。この差をさらに詳細に調べる為に断面 TEM 観察像を取得した。図 15(a)に Ar/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材上に Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いて合成したグラフェン膜、(b)に He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材上に He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いて合成したグラフェン膜を示す。銅箔基材のプラズマ前処理、プラズマ CVD 法による合成時に Ar を用いた場合では銅箔基材とグラフェンとの間に斜めに層状構造が確認される。断面 TEM 像よりこの層間隔を解析したところ、層間隔は 0.27-0.28 nm であった。この層間隔は CuO(110)の層間隔と一致する。この結果から Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いたプラズマ CVD 法によるグラフェン形成中に銅酸化物層が形成される

ことを示している。また銅酸化物層の表面に沿って層状構造が確認された。層間隔は 0.34-0.37 nm でありグラファイトの層間隔 0.335 nm より大きい。そのため、銅箔基材と同様に合成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。それに対し、He を用いた場合には、20 分間のプラズマ CVD 法により 20 層程度の多層グラフェン膜が銅箔基材上に直接合成された。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 nm であった。He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いた場合には、Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いた場合に形成した銅酸化物層は観察されない。また He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いたプラズマ CVD 法による合成では、合成されたグラフェン膜の層間隔が Ar/H₂/CH₄ 混合ガスを用いて合成されたグラフェンの層間隔に比べ小さく、グラフェン自体の酸化も小さいことを示している。

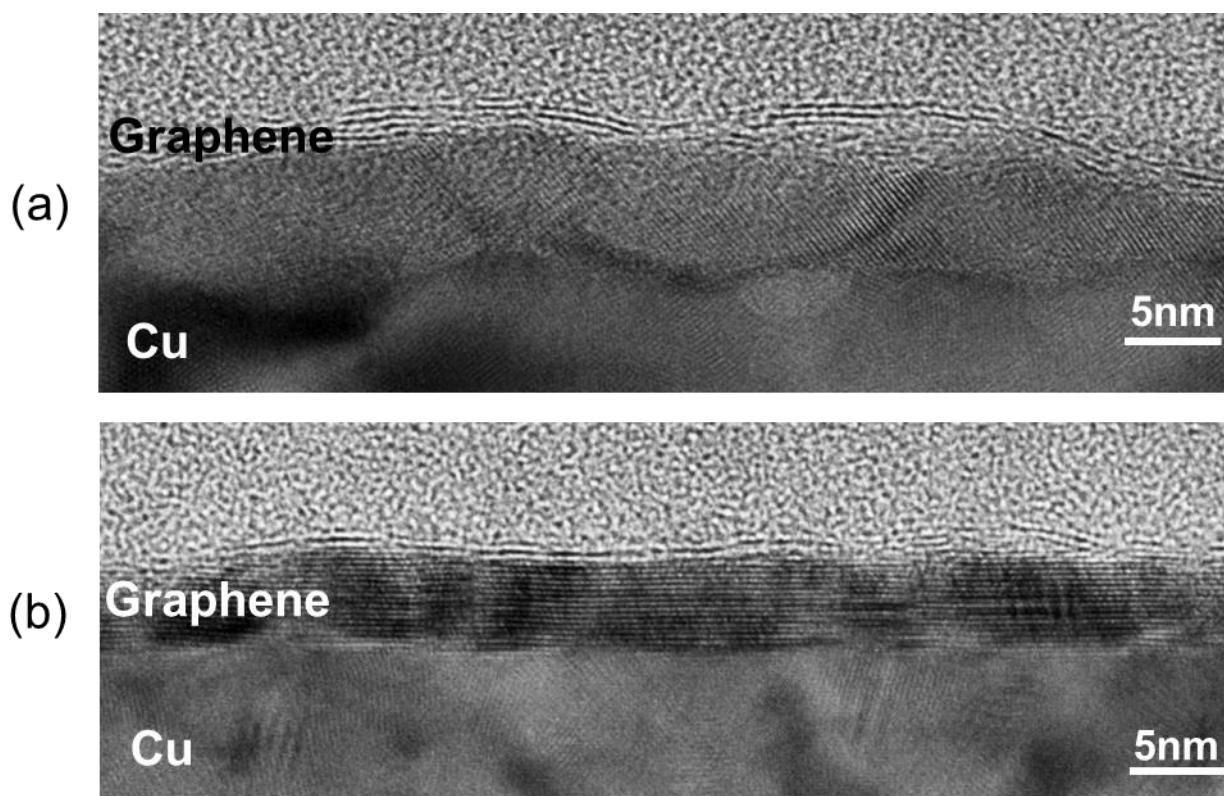


図 15：銅箔基材上のグラフェン断面 TEM 観察像 [62]

(a) Ar/H₂/CH₄ を用いて合成されたグラフェン、(b) He/H₂/CH₄ を用いて合成されたグラフェン

2-4 まとめ

- グラフェン合成用銅箔基材の清浄化処理法として Ar/H₂ プラズマおよび He/H₂ プラズマを用いて銅箔基材の前処理を行い、プラズマ前処理後の銅箔基材に関して XPS により評価を行った。

➤ Ar/H₂ プラズマ前処理

プラズマ前処理に Ar を用いた場合では、O 1s ピークまたは Cu₂O に起因するショルダーピークが観察されることから銅表面には酸化物・酸化銅が Ar/H₂ プラズマ処理後にも残留した状態であり、また Si 2p および C 1s の評価からプラズマ処理中に防錆処理されたシリコン不純物自体の酸化やプラズマエッチングによる新たなシリコン酸化物の形成が生じていることを明らかとした。

➤ He/H₂ プラズマ前処理

プラズマ前処理に He を用いた場合では、O 1s ピークまたは Cu 2p 近辺の銅酸化物のピークは観察されず、また Si 2p および C 1s の評価においても防錆剤に起因するピークは一切観察されないことから、プラズマ処理による新たな不純物の形成や酸化を抑制しながら効果的に基板の酸化膜、防錆膜を除去可能であることを明らかとした。

- Ar/H₂ プラズマおよび He/H₂ プラズマによる前処理した基材に対して同一 CVD 反応炉において Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、He/H₂/CH₄ 混合ガスを用いてプラズマ CVD 法にてグラフェンの合成を行い、XPS、EDS、ラマン分光法、断面 TEM 観察によりグラフェン膜の評価を行った。

➤ Ar/H₂ プラズマ前処理につづく Ar/H₂/CH₄ 混合ガスによるプラズマ CVD 合成

プラズマ前処理およびグラフェン合成に Ar を用いた場合では、XPS および EDS 測定から共にシリコンのピークが観察され、また断面 TEM 観察では CuO(110)と同等の層間を持つ層がグラフェンと銅箔基材の間に形成されており、合成されたグラフェン自体も酸化していることが分かった。ラマンスペクトルによる結晶性の評価では未処理の銅基材に対して合成したグラフェンと比較して結晶性の向上は見られなかった。

➤ He/H₂ プラズマ前処理につづく He/H₂/CH₄ 混合ガスによるプラズマ CVD 合成

プラズマ前処理およびグラフェン合成に He を用いた場合では、XPS および EDS 測定から共にシリコンのピークは観察されず、グラフェン合成時においてもプラズマエッチングによる不純物の堆積の抑制が可能であることが明らかとした。また断面 TEM 観察では合成されたグラフェンの酸化は Ar を用いた場合に比べて抑制されており、ラマンスペクトルによる結晶性の評価より未処理の銅基材を用いて合成されたグラフェンおよび Ar を用いて前処理および合成されたグラフェンと比較して結晶性が向上することを明らかとした。

以上から、不活性ガスにおいて最もスパッタリング収率の小さい He を銅箔基材の前処理に用いることで CVD 反応炉内部の部材のエッチングによる不純物の堆積を抑制することが可能であり、さらには不純物の堆積を抑制しながら銅表面の防錆膜、酸化膜を効果的に除去できることを見出した。また He/H₂ プラズマ前処理により表面を清浄化した銅箔基材を用いて、グラフェンの合成を行うことで結晶性が向上することを明らかとし、グラフェン合成時においても He を用いることでグラフェン膜中への CVD 反応炉内部の部材のエッチングによる不純物の堆積を抑制可能であることを見出した。

第3章：極低炭素源濃度を用いたプラズマ CVD 法による高品質グラフェン合成

3-1 諸言

グラフェン工業利用、特に透明導電膜への応用を考えた際には高品質かつ高スループットでの合成法の確立が必要である。現在の高性能グラフェンの指標の一つは Bae らにより報告された可視透過率 90% でシート抵抗 $30\ \Omega$ である [30]。グラフェンを透明導電膜に利用する際には可視透過率 90-93% が要求される。そのため、グラフェンの転写工程を減らすという観点から単層だけでなく数層のグラフェンを合成するような層数制御性の高い合成方法の開発も必要である。また透明導電膜の製造技術の観点から、遷移金属基板、特に銅基材上への CVD 法によるグラフェンの合成は、高品質かつ大面積で合成可能であり任意の基材に転写可能であるため、現在最も有望であり、層数の制御も可能な合成プロセスである [30] [43] [46]。CVD 法の中でもプラズマ CVD 法によるグラフェン合成は成長速度が速いという量産化に適した特長を有する。その特徴を生かし、銅箔基材の巻き取り速度 5-10 mm/sec の高スループットでの R2R 方式によるプラズマ CVD 合成がデモンストレーションされている [56]。しかし、その大きな成長速度故にプラズマ CVD 法でのグラフェン合成ではグラフェンの結晶核の形成が速くなりやすい。そのため、結晶核形成密度が増加し結晶核一つの 2 次元方向への成長が妨げられ積層方向への成長が進みやすくなり、数 nm 程度のグラフェンフレーク体が多層に積まれた集合体として形成される。その結果、グラフェンフレークの不連続性やフレーク同士の重なり、またそのフレーク自体の結晶性の悪さからキャリア輸送が制限され電気特性に影響していると考えられる。そのため、プラズマ CVD 法により合成されたグラフェンは結晶性、電気特性および層数制御性に関して課題があった [31] [45] [56]。

これらの課題の解決手段としては、グラフェン合成時に用いる炭素源の濃度を減少させ、グラフェンの結晶核形成密度を抑えることが有効であると考えられる。そこで本研究では究極の低炭素濃度としてグラフェン合成用基材である銅箔に含まれるごく微量の炭素および CVD 反応炉内部の環境下から供給されるコンタミネーションをグラフェン合成の原料とし、水素プラズマ処理によりグラフェンの合成を行った [82]。

3-2 実験方法

プラズマ CVD には第 2 章で記述したものと同様の装置を使用した。合成用銅箔基材の加熱装置として金属材で基材を挟み込み、基材に対して直接電流を流すことで加熱する直接通電加熱装置を CVD 反応炉内部に組み込んだ。この加熱方式により銅箔内部から均一に加熱処理が行うことができ、また加熱部が銅箔および銅箔固定の金属板だけに限定される為、加熱効率がよく、高温が得ら

れるという特徴がある。銅箔基材に掛かる電圧をモニタリングし、金属の抵抗率の温度依存性から基材の温度を見積もり、合成および加熱処理時には常に一定に保持した。

合成用銅箔基材として純度 99.8%、厚さ 6.3 μm の銅箔基材を用いた。銅箔のサイズは 100.0 mm \times 500.0 mm のものを使用し加熱領域を 6.0 mm \times 6.0 mm となるように切り出した。プラズマによる合成には反応ガスとしては水素を用いた。マイクロ波およびプラズマ照射による銅箔基材への加熱を最小限に抑制する為に石英窓と銅箔基材との距離は 240.0 mm とした。水素流量は 30 SCCM 圧力 5 Pa でプラズマパワーは 3.0 kW で処理時間は 30 秒としてグラフェンの合成を行った。

合成された銅箔上および石英上のグラフェン膜はラマン散乱分光法によって評価した。(使用励起波長：638 nm および 532 nm、レーザースポット径：1.0 μm)

グラフェンのシート抵抗および透過率測定のために、透明フィルム上にグラフェンを転写した。グラフェンの成長面に対し微粘着性フィルムを張り合わせ、過硫酸アンモニウム水溶液(0.50 mol/l)に浸し銅箔をエッチングした。その後、純水で数回洗浄し真空中で乾燥させることでグラフェン/微粘着フィルム構造を作製した。(使用した微粘着性フィルムの厚み 41.0-42.0 μm , 透過率 91.7%)

透明微粘着フィルムに転写を行ったグラフェン膜表面を塩化金水溶液(20.0 mol/l、溶媒:イソプロピルアルコール(IPA))に 2 分間浸した後、乾燥させることでドーピングを実施した。

大気中において作製したグラフェン/微粘着性フィルムのシート抵抗、透過率の測定を行った。シート抵抗の測定には四探針法を用いて測定した。プローブには金合金製の針を使用し、プローブ間隔は 300 μm とし測定間隔 1.0 mm で測定した。透過率測定においては中心波長 550 nm の光源を使用した。

ホール効果測定のために、合成したグラフェンを石英基板上に転写した。まず初めに、銅箔基板上のグラフェン膜に対して 3000 r.p.m.で 60 秒間スピコート法によってポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)保護膜をコーティングし、過硫酸アンモニウム水溶液(0.50 mol/l)に浸すことで銅箔をエッチングした。その後、石英基板上に PMMA 膜/グラフェン膜を転写し、アセトンに浸潤させることで PMMA 膜を除去した。van der Pauw 素子は、酸素プラズマにより、グラフェン膜をパターニングし金属電極(Au/Ti=200/50 nm)を形成することで作成した [83]。

ホール効果測定には AC 磁場法を採用した東陽テクニカ社製 ResiTest 8300 型計測器を用いた。印加した磁場は 0.35 T であり、大気中で van der Pauw 素子を用いて行った [83] [84]。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 極低炭素源濃度の実現

図16にCVD反応炉内部で水素雰囲気中において銅箔基材を通電加熱により加熱処理した後、室温及び大気中で波長638 nmを用いて測定した銅箔表面のラマンスペクトルを示す。300℃までの加熱処理では炭素に起因するピークは観察されないが400, 600, 800℃での加熱処理後ではアモルファスカーボンの形成を示すピークが観察された [85]。本実験ではCH₄等の炭素を含むガスの供給は行っていないため、これは銅箔製造過程で混入した微量の炭素及び反応炉内部の環境下より供給されるコンタミネーションが炭素源として銅箔表面に析出または堆積したものだと考えられる。温度をさらに上昇させた1000℃での加熱処理後においては炭素に起因するピークは観察されなかった。これは1000℃の加熱温度は銅の融点に近く銅箔基材自体の表面蒸発が誘発され、微量に銅表面上に供給された炭素原子が銅基材の蒸発と共に消失したためだと考えられる。以上から、CVD反応炉内部で銅箔基材を400℃以上1000℃以下で加熱することで銅箔表面上に炭素源が析出または堆積していることは明らかである。本実験では、CVD反応炉内部で水素雰囲気下において通電加熱処理することで得られた炭素源を極低炭素源濃度としてグラフェンの合成に利用した。

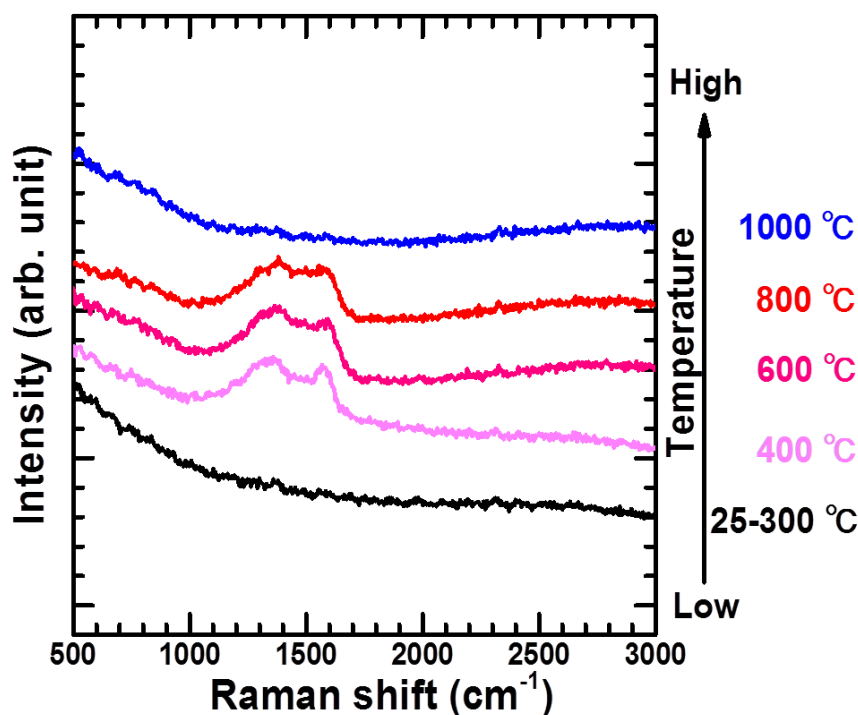


図 16：水素雰囲気下で加熱処理を行った後の銅箔基材上のラマンスペクトル [82]

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、5.0-31.0 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。燃焼法により調査した不純物炭素の最大量 31.0 ppm

が片方の表面にすべて析出し、1 層のグラフェンシートが形成されたとすると、銅箔に必要な厚さは 15.0 μm である。本実験で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 1 層のグラフェン形成に不足する。従って CVD 反応炉内部の環境下から主要、または付加的な炭素が供給されていると考えられる。

3-3-2 極低炭素源濃度を用いた水素プラズマによるグラフェン合成

図 17 (a)に加熱処理することなく 30 秒間水素プラズマ処理のみを行った銅箔のラマンスペクトルを示す。(使用励起波長 638 nm) この場合、グラフェン及びアモルファスカーボン等、炭素に起因するピークは観察されなかった。図 17 (c)に 1000 $^{\circ}\text{C}$ での加熱処理しながら 30 秒間水素プラズマ処理を行った銅箔上のラマンスペクトルを示す。非常に微弱な G ピーク及び D ピークが観察されたが 2D ピークは観察されなかった。一方、850 $^{\circ}\text{C}$ での加熱処理及び 30 秒間の水素プラズマ処理後では図 17 (b)に示す 2 つの代表的なスペクトルが観察された [82]。両スペクトルにおいて明瞭な G ピーク、2D ピークそして非常に微弱な D ピークが観察され、グラフェンが形成されていることが分かる。この結果は図 16 の結果と整合しており、炭素源の析出または堆積する温度帯でしかグラフェンが形成されないことを示している。

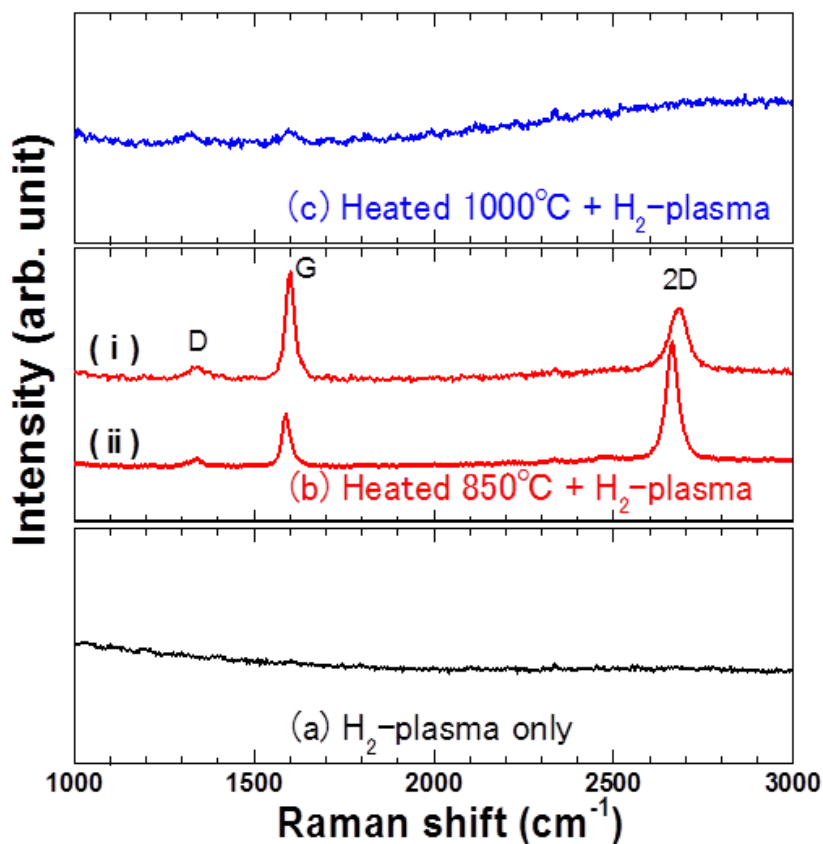


図 17：各温度で水素プラズマ処理を行った後の銅箔基材上のラマンスペクトル [82]

(a)室温での水素プラズマ処理、(b) 銅箔基材温度 850 $^{\circ}\text{C}$ での水素プラズマ処理

(c) 銅箔基材温度 1000 $^{\circ}\text{C}$ での水素プラズマ処理

3-3-3 低炭素源濃度を用いた加熱処理のみによるグラフェン合成

850℃の加熱及び水素プラズマ処理によるグラフェン形成が加熱処理によるものなのか水素プラズマ照射の効果なのかを調べる為、同一水素流量、圧力下($H_2=30$ SCCM、5Pa)において 850℃で 30 分の通電加熱処理のみによる合成を行った。加熱処理後の銅箔基材上で測定したラマンスペクトルの結果を図 18 に示す。図 18 に示す通り、850℃の加熱処理のみによる合成では D ピークと G ピークが分離することなく観察され、また 2D ピークは観察することはできなかった。従って加熱処理のみではアモルファスカーボンの形成に留まりグラフェンは形成されないことが確認される。

水素雰囲気下で炭素源の供給がなく熱処理のみによる合成では、供給される炭素源が少ない為にグラフェンの結晶成長時に結晶配列の一部に水素等の炭素以外の原子が取り込まれやすくなる。そのため、結晶配列が乱れることでアモルファス化してしまうと考えられる。これに対してプラズマ CVD 法ではプラズマ中でコンタミネーションであるハイドロカーボンおよび水素が解離することで活性炭炭素種の供給や脱水素化が促進される。そのため、グラフェン形成が行われたのではないかと考えられる。

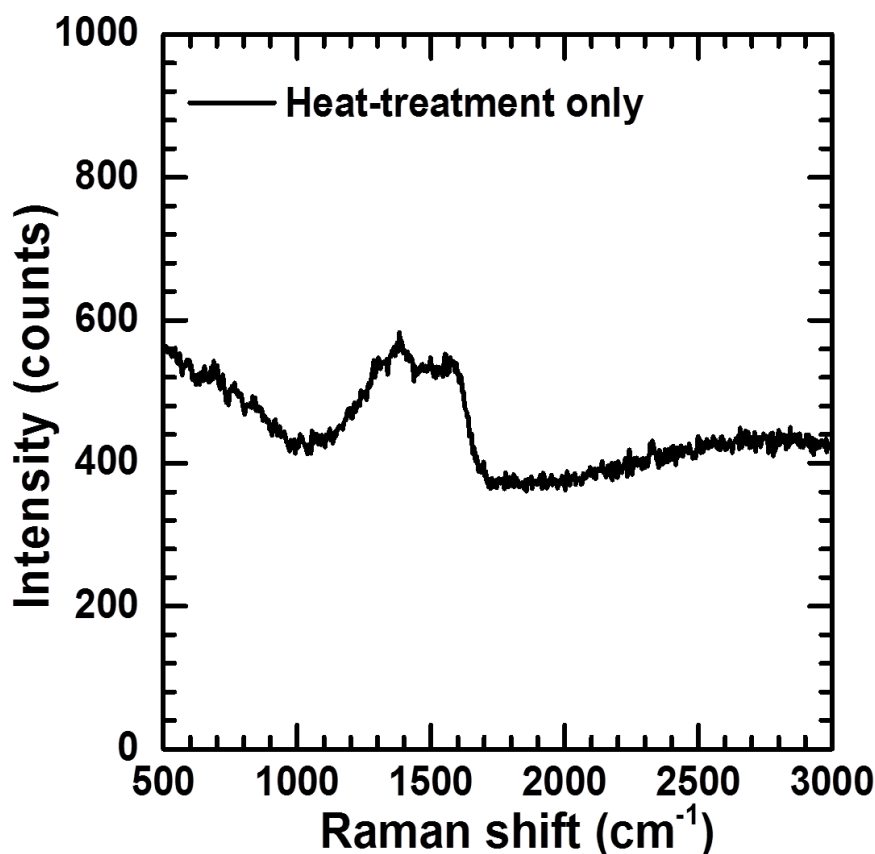


図 18：水素雰囲気下で基材温度 850℃、30 分間加熱処理後の銅箔基材上のラマンスペクトル

3-3-4 AB 積層 2 層グラフェンと乱層積層 2 層グラフェンの同定

図 17 (b)において(i)及び(ii)のように 2D ピークの形状が 2 種類の異なった線幅と強度分布を持つことから、2D ピークの半値全幅と I_{2D}/I_G ピーク面積強度比に関して解析を行った [52] [53] [86]。(i)の場合は図 19(a)に示すように 4 つのローレンツ曲線の和でフィッティングが可能であり、半値全幅は 54.8 cm^{-1} であり、 I_{2D}/I_G ピーク面積強度比が 0.6 であった。以上の結果から(i)に観察されるラマンスペクトルは AB 積層構造の 2 層グラフェンであることが示唆される。一方、(ii)の場合は図 19(b)に示すように左右対称な単一のローレンツ曲線でフィッティングが可能であり、2D の半値全幅は 38.3 cm^{-1} であった。これは単層グラフェンの 2D ピークの幅に比べわずかに広い。また I_{2D}/I_G ピーク面積強度比が 1.8 であることから乱層積層構造の 2 層グラフェンであることが示唆される。2 種類の 2 層グラフェンが合成されることは、過去の報告において 1050°C の熱 CVD 法で H_2 と CH_4 を原料として高い H_2 ガス比の条件下で合成された 2 層グラフェンと同様である [87]。

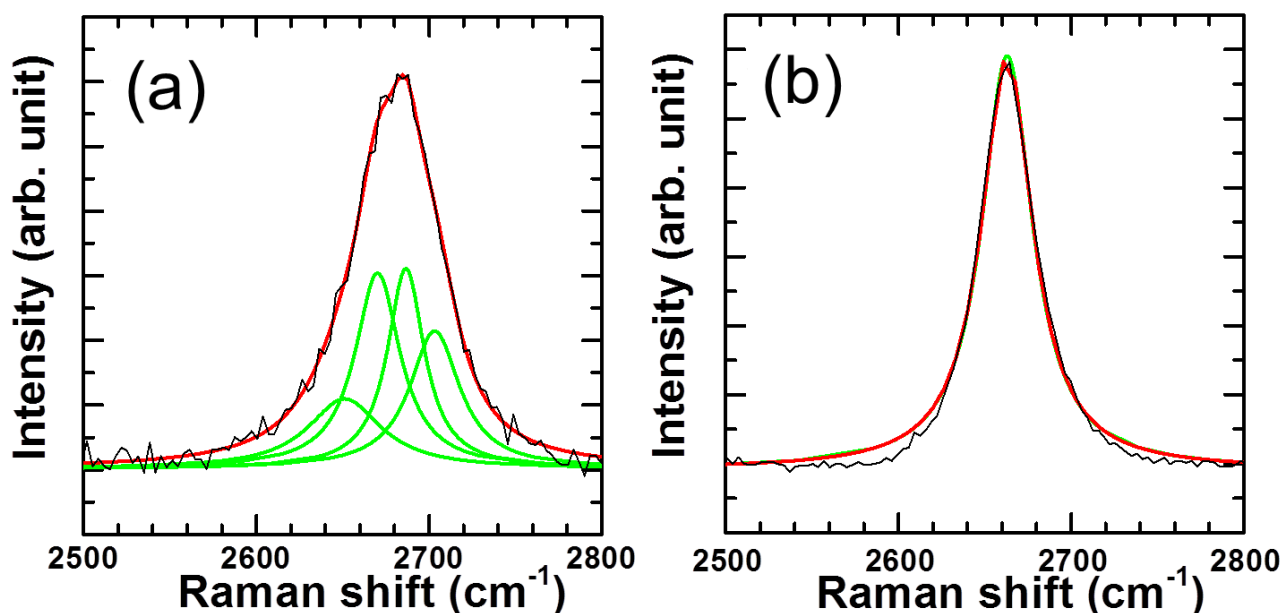


図 19 : グラフェンのラマンスペクトル 2D ピーク [82]

(a) AB 積層構造の 2 層グラフェン(4 つのローレンツ曲線でフィッティングされる)

(b)乱層積層構造 2 層グラフェン(単一のローレンツ曲線でフィッティングされる)

本研究の合成条件により得られる 2 層グラフェンの AB 積層構造および乱層積層構造に関する収率を調べるために同合成条件にて 12 個のサンプルを合成し 46 点の測定点にて 2D ピークの半値全幅および I_{2D}/I_G ピーク面積強度比に関して評価するためローレンツ曲線を用いてフィッティングによる解析を行った。図 20 に 2D ピークのピーク幅(a)、 I_{2D}/I_G ピーク面積強度比(b)のヒストグラムを示す [82]。赤のブロックラインは 2D ピークが 4 つのローレンツ曲線にてフィッティング可能である AB 積層構造の 2 層グラフェン、青は 2D ピークが左右対称な単一のローレンツ曲線でフィッ

ティング可能である乱層積層構造の2層グラフェンを示している。これらの解析結果から銅箔基材上に850℃の加熱処理と30秒の水素プラズマ処理によって合成されるグラフェンの60%はAB積層構造の2層グラフェンであり、40%が乱層積層構造の2層グラフェンであることが分かった。本研究で得られた2D半値全幅は 36.0 cm^{-1} から 59.5 cm^{-1} の範囲にあり、また I_{2D}/I_G ピーク面積強度比は0.7-5.1の範囲であった。本手法のラマン分光法による層数および積層構造の同定においては、2Dピークの半値全幅において $24\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ の単層グラフェンに相当する半値全幅 [52]、あるいは 60 cm^{-1} 以上の3層グラフェン [88] [89]に相当するものは観測されなかった。このことからラマン分光法による解析結果は本実験におけるグラフェン合成条件ではすべての観測点において2層グラフェンであることを示唆している。

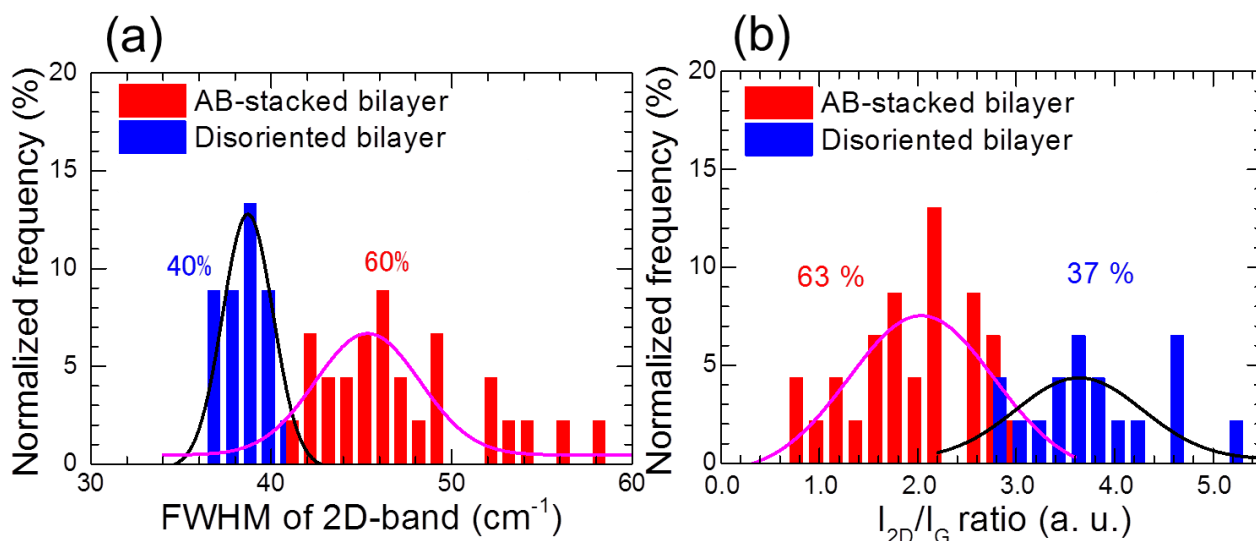


図 20：ラマンスペクトル解析から求めたヒストグラム [82]

(a)2D ピークの半値全幅、(b) I_{2D}/I_G ピーク面積強度比

赤：AB 積層構造の2層グラフェン、青：乱層積層構造の2層グラフェン

3-3-5 分光光度計による光透過率測定

本研究により合成したグラフェン膜の光透過率測定のために、分光光度計を用いて測定した光透過スペクトルを図 21 に示す。図 21(a)はグラフェン/透明微粘着性樹脂フィルム、(b)は透明微粘着性樹脂フィルムのみの光透過スペクトルを示している。また(c)は(a)グラフェン/透明微粘着性樹脂フィルムを(b)透明微粘着性樹脂フィルムの光透過スペクトルで割り算することで算出したグラフェンのみの光透過スペクトルである。すべてのスペクトルにおいて観られる干渉縞線は本研究で用いた透明微粘着フィルムが $41.0\text{-}42.0\text{ }\mu\text{m}$ と大変薄いことに起因している。グラフェン1層当たりの光吸収は2.3%と報告されており、その光吸収は積層枚数と比例関係にある [8]。そのため2層グラフェンの光吸収は4.6%であり光透過率は95.4%に相当する。本研究において合成されたグラフェンの

光透過率は波長 550 nm において 94.5%であった。そのため、本実験で得られたグラフェンの光透過率はおよそ 2 層グラフェンの光透過率に相当する。従って、ラマンスペクトルの解析結果および分光光度計による光透過スペクトルの解析の双方から本研究で得られたグラフェンは 2 層であることを示している。

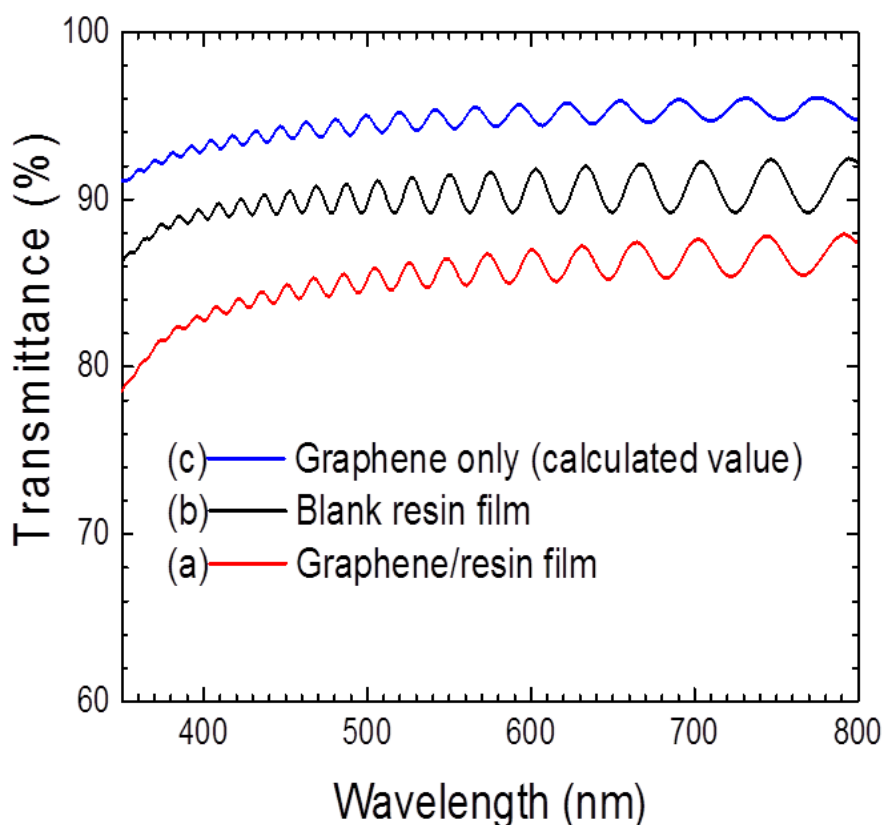


図 21：光透過スペクトル [82]

(a) グラフェン/透明微粘着フィルム、(b) 透明微粘着フィルム、(c) グラフェン(計算値)

3-3-6 2 層グラフェンの電気特性

また大気、室温下で作製した透明な微粘着樹脂フィルム上のグラフェン膜に対して四探針法により測定した平均のシート抵抗は 951Ω であった。本研究で合成したグラフェンを用いて塩化金によるドーピングを行った後のシート抵抗マッピングを図 22 に示す [82]。本研究でグラフェンの $6.0 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm}$ のシート抵抗の平均値は $130 \pm 27 \Omega$ であり非常に均一な膜質であることを示している。また最も低いシート抵抗では 97Ω であった。この結果は Lee らにより報告された合成温度 1000°C および合成時間 15 分で CH_4 を炭素源として用いて行われた熱 CVD 法の 2 層グラフェンのシート抵抗と比較して同程度またはそれ以上に低抵抗である [90]。本研究において 2 層グラフェンの合成は合成温度 850°C 、合成時間 30 秒で行っており、本研究の結果からプラズマ CVD 法では熱 CVD 法

に比べ格段に早く、低温で熱 CVD 法と同程度もしくはそれ以上に高性能な 2 層グラフェンを合成することが可能であることを示している。

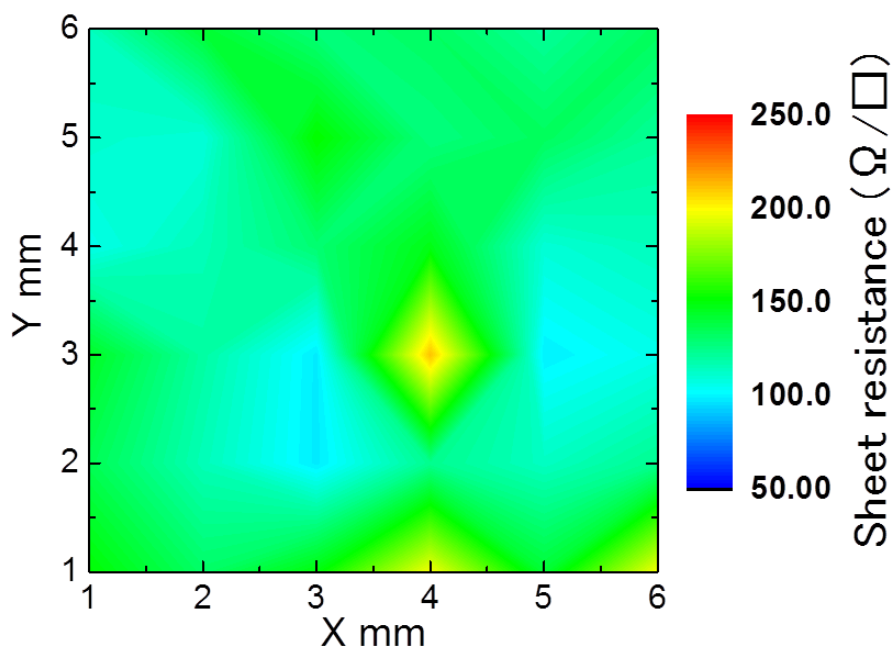


図 22 : 塩化金ドーピング後のシート抵抗マップ [82]

本実験により得たグラフェン膜を用いてホール効果測定を行い、ホール移動度を測定した。ホール移動度を測定した van der Pauw 素子に対して励起波長 532 nm を用いて測定したグラフェンのラマンスペクトルの I_D/I_G ピーク強度比とホール移動度の関係性を図 23 に示す [83]。丸のシンボルが本研究にて合成したグラフェンを示している。また比較として CH_4/H_2 混合ガスを用いて低温のプラズマ CVD 法によって合成されたグラフェンを矩形のシンボルで示す [91]。グラフェンのラマンスペクトルの I_D/I_G ピーク強度比からはグラフェンの結晶子サイズを見積もることが可能である [51]。 CH_4 を用いた低温のプラズマ CVD 法によって合成されたグラフェンの結晶子サイズは 17 nm 程度であるのに対し [91]、本実験で合成されたグラフェンの結晶子サイズは 170 nm 程であり、結晶子サイズはおよそ 10 倍にまで拡大することに成功した。また同様にホール移動度においても CH_4 を用いた低温のプラズマ CVD 法によって合成されたグラフェンでは最大で $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [91]なのに対して本実験で合成されたグラフェンでは $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで向上させることに成功した。この結果は低炭素源濃度を用いることで核形成密度を低減させ単一の結晶サイズを拡大でき、また結晶サイズの拡大に伴い電気特性が向上したことを示している。

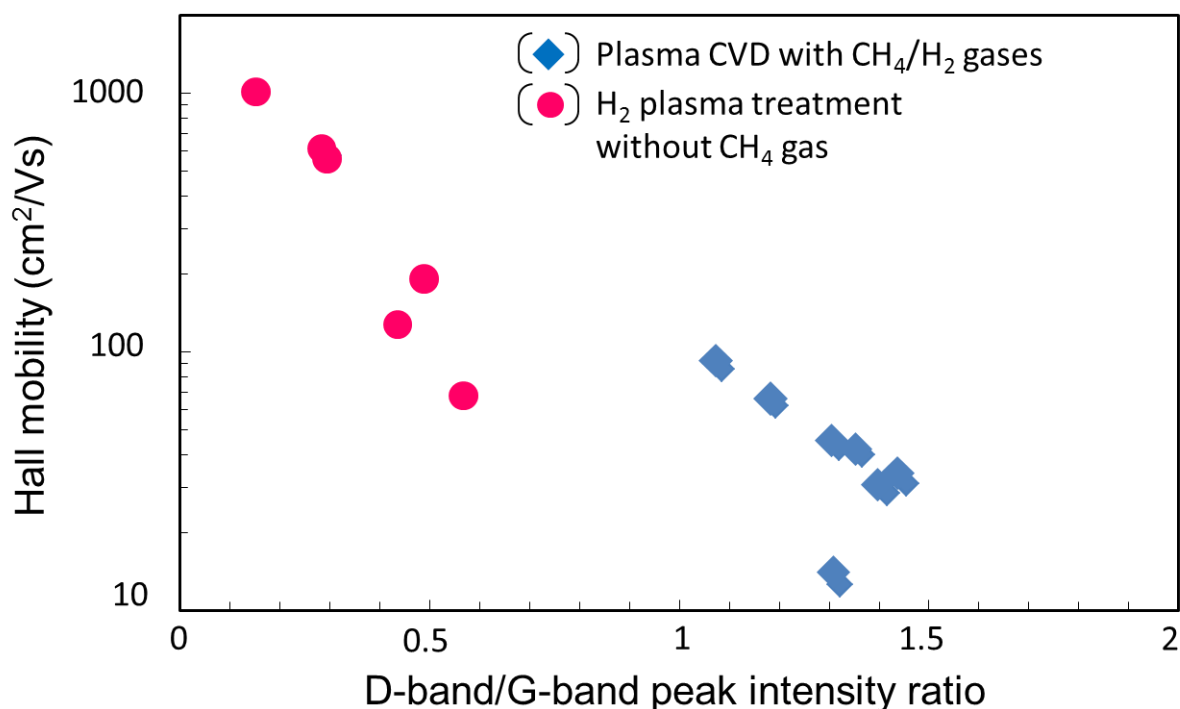


図 23 : ホール移動度とラマンスペクトル I_D/I_G ピーク強度比 [83]

3-3-7 プラズマ CVD と熱 CVD 法により合成された 2 層グラフェンの特性の比較

これまでに報告された銅箔を用いて熱 CVD 法により合成された 2 層グラフェンに関して、移動度、AB 積層構造と乱層積層構造の収率、合成温度、そして AB 積層構造の 2 層グラフェンのラマンスペクトルの 2D ピークの半値全幅の比較を表 1 に示す。本実験における合成温度は 850℃であり、これまで報告された熱 CVD 法による 2 層グラフェンの合成条件と比較して合成温度は低い、室温でのキャリア移動度は 1000 cm²/Vs であり、熱 CVD 法の報告の一部と比較して同程度またはそれ以上の特性を示している [89] [92]。このことからプラズマ CVD 法は熱 CVD 法に比べ、低温かつ 30 秒と短時間で熱 CVD 法に匹敵する電気特性を有した 2 層グラフェンを合成することが可能である。本研究で得られた移動度よりも高い移動度を有する 2 層グラフェンは L. Liu らによる報告 1500-4400 cm²/Vs [87]、および W. Liu らによる報告 3845 cm²/Vs である [93]。この 2 つの熱 CVD 法によるグラフェン合成の報告では合成温度は本実験の 850 °C よりもより高い合成温度 1050 °C [87] または 920°C [93] において行われた合成である。そのため、プラズマ CVD 法における 2 層グラフェンの合成においても合成温度の高温化や合成基材の選択によっては AB 積層構造の収率や移動度をさらに向上できる可能性があると考えられる。

表 1 2 層グラフェンの合成条件、移動度、2D ピークの半値全幅、積層構造の収率 [82]

合成プロセス (基材&温度)	移動度 (cm^2/Vs)	2D ピーク 半値全幅 (cm^{-1})	AB 積層構造の収率(%) [乱層積層構造の収率(%)]	参考文献
Cu(25 μm), 1050°C	1500-4400	47.5-62.0	90 [10]	[87]
Cu(25 μm), 1000°C	350-400	—	67 *(1)	[92]
Cu(25 μm), 1000°C	580	45.0-53.0	99 *(2)	[90]
Cu(1200 nm)-Ni(400 nm) 920°C	3485	38.0-50.0	98 >*(3)	[93]
Cu(25 μm), 980°C	—	—	70 [30]	[94]
Cu(6.3 μm), 850°C	1000	41.0-59.5	60 [40]	本研究 [82]

*(1) : 3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) : 3層グラフェンは全体の1%。

3-4 まとめ

- プラズマ CVD 法によるグラフェン合成で課題であった。結晶サイズ、結晶性、電気特性を改善するために、銅箔基材にごく微量に含有する炭素および CVD 反応炉内部の環境下から供給されるコンタミネーションを極低炭素源として用いて水素プラズマ処理によりグラフェン合成を行った。
- CVD 反応炉内部で通電加熱により銅箔基材を水素雰囲気下において 400℃以上 1000℃以下で加熱することで銅箔内部に含有する炭素または CVD 反応炉内部の環境下から供給するコンタミネーションが炭素源となり銅箔表面にアモルファスカーボンとして析出・堆積することを見出し、本研究のグラフェン合成に極低炭素源として用いた。
- 水素雰囲気下(30 SCCM、5 Pa)、銅箔基板温度 850℃で加熱処理を行いながら 30 秒間の水素プラズマ処理を行うことでグラフェン合成を行った。水素プラズマ処理後の銅箔基材上のラマン測定の結果、明瞭に G ピークおよび 2D ピークが観察されたことから銅箔内部に含有する炭素または CVD 反応炉内部の環境下から供給するコンタミネーションを原料にグラフェンの合成に成功した。
- 極低炭素源濃度を用いて銅箔基材温度 850℃、30 秒間の水素プラズマ処理によって合成されたグラフェンの層数を調べるために、ラマン分光法の解析および分光光度計による光透過率測定を行った。ラマン分光法の詳細な解析結果から 60%の AB 積層構造の 2 層グラフェンと 40%の乱層積層構造の 2 層グラフェンから成る、完全なる 2 層グラフェンであることを明らかとした。また同合成条件により合成したグラフェンを透明基板上に転写し、分光光度計によって測定した光透過率の結果においても波長 550 nm において 94.5%の光透過を示しており、光透過率からも同様に 2 層グラフェンであることを明らかとした。
- 極低炭素源濃度を用いて合成したグラフェンの結晶サイズをラマンスペクトル I_D/I_G 面積強度比により算出し、 CH_4/H_2 混合ガスを原料としてプラズマ CVD 法により合成したグラフェンと比較した結果、 CH_4/H_2 混合ガスを原料としてプラズマ CVD 法により合成したグラフェンは 17 nm 程度なのに対して本研究で得られたグラフェンの結晶サイズは 170 nm でありおよそ 10 倍も大きくすることに成功した。
- 電気特性の評価としてホール移動度を測定し CH_4/H_2 混合ガスを原料としてプラズマ CVD 法により合成したグラフェンと比較した結果、混合ガスを原料としてプラズマ CVD 法により合成

したグラフェンは最大で $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であったのに対して本研究で得られたグラフェンのホール移動度は最大で $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、電気特性に関してもおよそ 10 倍と劇的に向上させることに成功した。

第4章：量産に向けたプラズマ CVD グラフェンの形成初期過程観察

4-1 諸言

今後グラフェンの工業利用を実現する合成方法の可能性の一つとして R2R 方式と CVD 合成を組み合わせたグラフェン合成がある [45] [54] [55]。2013 年に Kobayashi らによって提唱された銅箔基材に直接電流を流し加熱する通電加熱方式による熱 CVD 法と R2R 方式を用いた合成法 [55]では、銅箔基材の送り出し速度 1.5 mm/sec で基材を搬送しながら合成温度 950°C で連続的に合成を実施し、透過率 97.1%、シート抵抗 200 Ω (塩化金ドーピング後) と素晴らしい特性を有するグラフェンを合成した。しかし、合成後の銅箔基材表面上のグラフェンの被覆率は 89%であったため、グラフェンを連続膜として利用するという工業的な要求を満たすものではなかった。R2R 方式による合成用基材を巻き取りながらの合成方法では基材へのグラフェン被覆率 100%を実現するためには巻き取り速度を大幅に超えたグラフェン成長速度が要求されるが、報告されたグラフェンの合成条件は合成温度 950-980°C、合成圧力 1000 Pa、高炭素源濃度($\text{PH}_2/\text{PCH}_4=0.11$)であり、熱 CVD 法における高成長速度の合成条件である [95]。そのため熱 CVD 法において、高結晶性を有したグラフェンをこれ以上の高スループットで合成することはたいへん困難であり、この課題をブレイクスルーする合成方法の検討が必要とされている。熱 CVD 法と同様に、これまで合成温度の低温化と合成時間の短縮化の観点からプラズマにより生成された活性反応種を利用したプラズマ CVD 法による合成プロセスの研究も行われてきた [82] [96] [97] [98]。しかし、これまでのプラズマ CVD 法におけるグラフェン合成では結晶性に問題があった [31] [45] [56]。しかし第2章および第3章で述べたように合成用基材の清浄化や合成時の炭素源の制御を行うことによりプラズマ CVD 法によって合成したグラフェンの結晶性を熱 CVD 法で合成したグラフェンと同等まで向上させることに成功した [62] [82]。この章では供給する炭素源濃度およびプラズマパワーなどの合成条件を厳密に制御しプラズマ CVD 法によるグラフェン形成初期過程観察を行うことで、プラズマ CVD 法と熱 CVD 法のグラフェン核の形成密度と2次元成長速度の違いを明らかにし、プラズマ CVD 法によるグラフェンの高スループット合成の可能性について議論する。

4-2 実験方法

図 24 に本実験で用いた、誘導結合型プラズマ (ICP) 源を備えた ICP-プラズマ CVD 装置の概略図を示す [99]。本装置内に設置されたアンテナユニットは Setuhara らによって開発された U 字型の低インダクタンスアンテナ導体が誘電体で覆われた構造をしている [100] [101]。導電板アンテナに 13.56 MHz の高周波電流を流すことで、導電板アンテナの周囲に高周波電界が誘起され、プラズマが形成される。ICP プラズマでは、マイクロ波に比べ省電力での合成が可能であり、放電時のプ

ラズマ照射による基材の加熱を制御しやすく、再現性のとれた実験が可能である。また広い範囲でプラズマパワーを制御可能であり、様々なガス種、ガス量の制御により、高品質かつ高均一なためのグラフェン合成条件を模索可能である [99]。

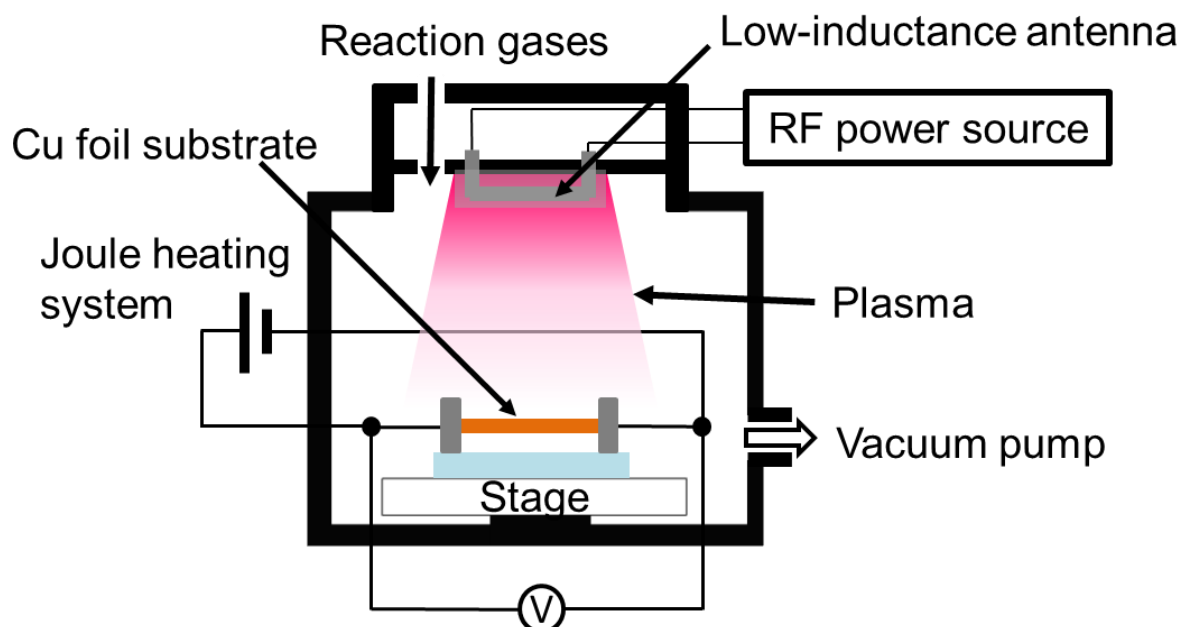


図 24 : ICP プラズマ源を搭載したプラズマ CVD 装置の概略図 [99]

グラフェン合成用基材として純度 99.8%、厚さ 6.3 μm の圧延銅箔を用いた。銅箔のサイズは 200.0 mm \times 500.0 mm で、加熱領域を 16.0 mm \times 16.0 mm になるように切り出した。銅箔の加熱処理及び、プラズマ CVD 法によるグラフェン合成時の銅箔基材加熱には第 3 章と同様に通電加熱方式を用いた。まず初めに、銅箔表面の防錆処理の除去のために大気、室温下で 5wt% の希硫酸に 1 分間浸すことで洗浄処理を行った。次に CVD 反応炉内部に銅箔基材を設置した。本実験では銅箔基材を水素雰囲気中(H_2 :100 SCCM、5.0 Pa)で 650 $^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱処理を行うことで銅箔表面の酸化物除去を実施した。次に同水素雰囲気下で 750 $^\circ\text{C}$ から 950 $^\circ\text{C}$ まで 50 $^\circ\text{C}$ ごとに温度を上昇させ、各温度で $\text{H}_2/\text{CH}_4=100/0.2$ SCCM、5 Pa の混合ガス下でプラズマ CVD 法によりグラフェン合成を行った。グラフェンの合成時間は全ての実験において 150 秒とした。また、プラズマ放電時の銅基板の温度上昇を極力抑制する為に、銅箔基板とアンテナ間距離を 240.0 mm とし、高周波出力を 600 W に設定した [99]。

プラズマ CVD 中での発光スペクトルの測定には Ocean Optics 社製 USB2000 Fiber Optical Spectrophotometer を用いた。

銅箔上に合成したグラフェンの結晶性および層数の評価はラマン分光法および SEM により行った。

4-3 実験結果と考察

4-3-1 銅箔上グラフェンの SEM 観察

図25に750℃から950℃まで各温度でプラズマCVD法により銅箔基材上に合成されたグラフェンのSEM観察像を示す。750℃から950℃までのすべての温度でグラフェンが合成されていることが確認される。またグラフェン結晶は多くの場合で孤立した状態であるが、幾つかのグラフェン同士が融合して成長しているグラフェン結晶も観察される。また結晶形に関しては特に800℃および850℃の温度において六角形で成長しているグラフェンも確認される。グラフェンのドメインサイズは750℃から950℃までの合成温度の上昇に伴って大きくなっている。これは銅箔基板の温度上昇に伴い、過剰な核形成が抑制され、2次元成長を促進するのに有効な活性炭素種の供給量が多くなったためだと考えられる。900℃、950℃でのグラフェンの結晶形は800℃、850℃時に観察された六角形での成長形ではなく異方な成長形で観察される。この要因は2つ考えられる。一つは成長速度の変化である。本実験では合成時に供給するCH₄量は変動させていないが、銅箔基材の温度上昇に伴い、CH₄の銅箔基材上での熱分解による解離量は増加する。したがって、基材温度に依存しないプラズマ中でのCH₄の解離に加えさらに熱分解によるCH₄の解離量の増加によって成長に寄与する炭素量が増加し成長速度が大きくなることが考えられる。もう一つは銅の結晶のファセット面による成長方向および成長速度の違いに起因するものであると考えられる [102] [103]。

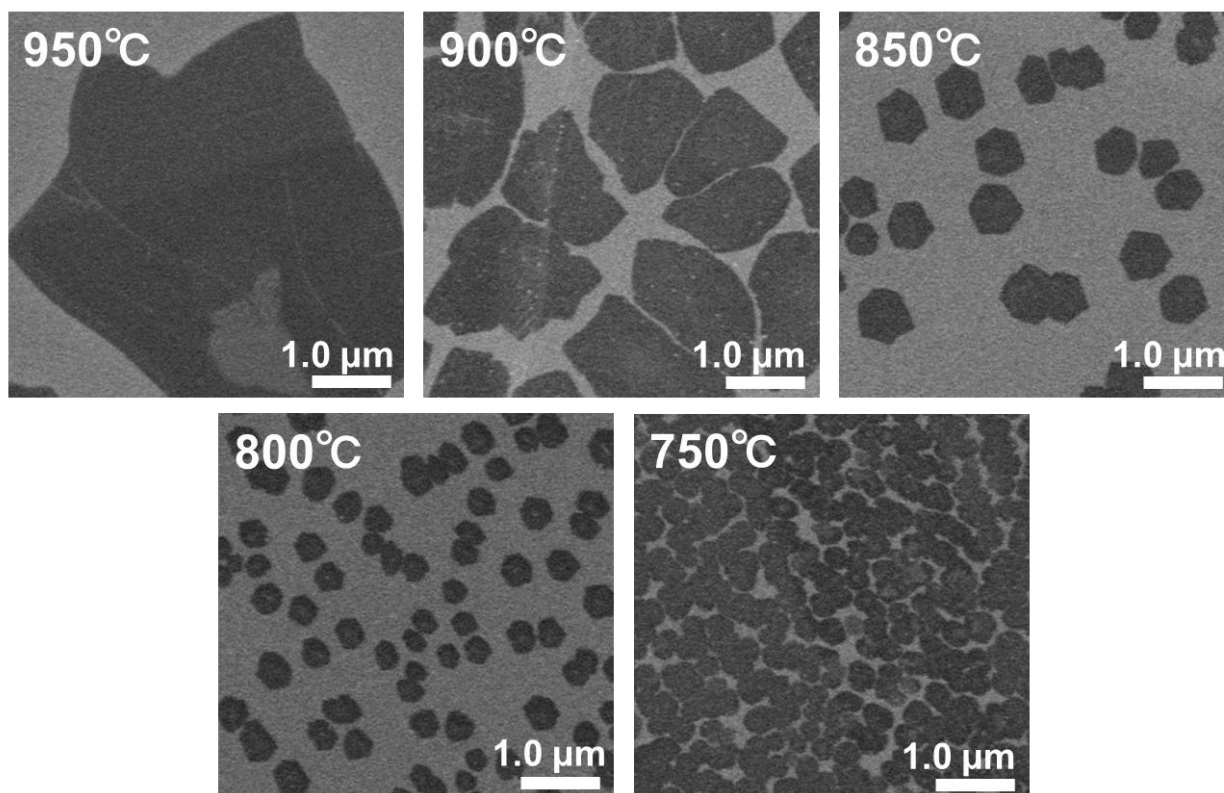


図 25 : 各温度でプラズマ CVD 法により銅箔基材上に合成したグラフェンの SEM 観察像 [99]

4-3-2 ラマンスペクトルによるグラフェン評価

銅箔基材温度900℃でプラズマCVD法により合成したグラフェンのラマンスペクトルを図26に示す。Gピークと2Dピークが非常に明瞭に観察される。さらに欠陥に起因するDピークは非常に微弱である。2Dピークは単一のローレンツ曲線によりフィッティングが可能であり、2Dピークの半値全幅は 27.4cm^{-1} であった。さらに I_{2D}/I_G ピーク面積強度比は2.4であることから合成されたグラフェンは単層グラフェンであることが示唆される [52] [88]。

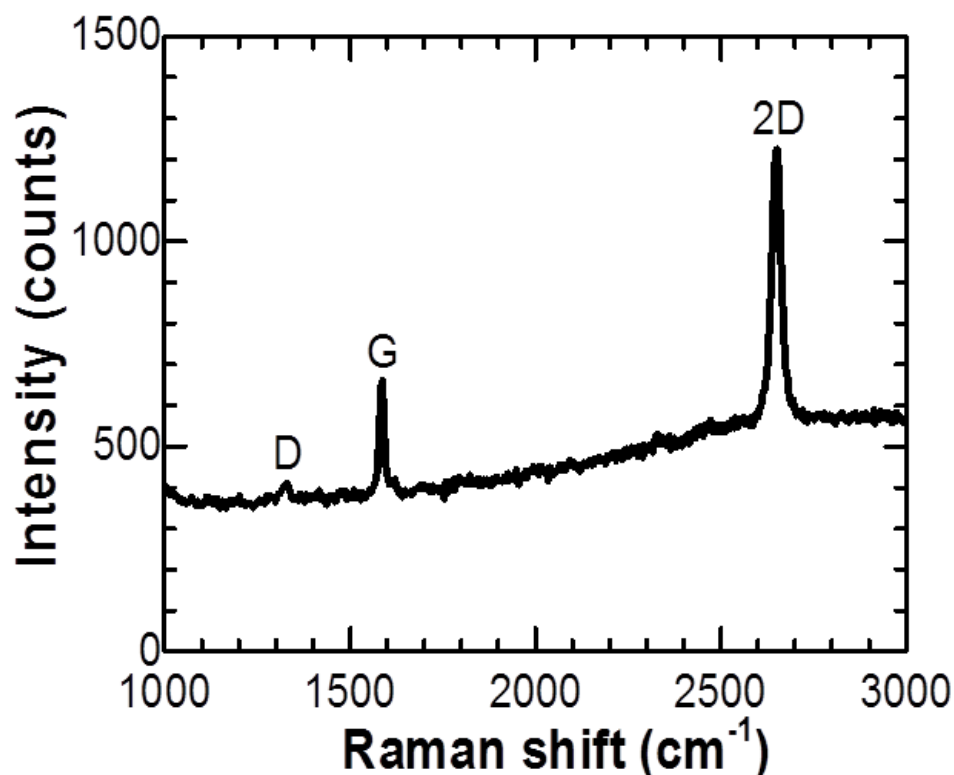


図 26 : 銅箔基板温度 900℃で合成したグラフェンのラマンスペクトル [99]

4-3-3 プラズマ中での CH_4 の解離

合成時に供給する CH_4 や H_2 がプラズマ中でどのように解離しているのかを調べるために合成時のプラズマ発光測定を行った。発光スペクトルはプラズマが励起されるRFアンテナ近傍において観測した。 H_2/CH_4 混合ガスプラズマにおいて観測した波長領域250 nmから850 nmの発光スペクトルを図27に示す。図27において波長600 nmから650 nmにおいて水素分子のFulcher α 帯が明瞭に観察される。さらに詳細に600 nmから650 nmの波長域において解析を行うと、図27中に示すように水素分子のFulcher α 帯のQ枝(0, 0), (1, 1), (2, 2), および(3, 3)の振電準位の遷移までが観察される [104]。これ以上の遷移が観察できなかったのは、水素分子のH (1s) とH (2s)への解離の限界は振電準位3および4の間にあり、解離限界以上にある(4, 4)の振電準位の遷移は強度が弱く検出限界以下のために観察には

至らなかったと考えられる [104]。図27においては同時に水素のバルマー系列H α 線 (656 nm)およびH β 線 (486 nm)が非常に顕著に観察される。本実験において使用しているガスはH₂およびCH₄である為、H α 線およびH β 線が観察されるのはH₂およびCH₄からの解離である。H α 線およびH β 線がH₂からの解離である場合、それぞれ16.6 eVおよび17.2 eV以上の閾値が必要である。また、CH₄からの解離である場合はそれぞれ21.3 eVおよび21.9 eVの閾値が必要である [105]。本研究で用いたグラフェンの合成のガス比はH₂=100 SCCMに対してCH₄=0.2 SCCMであり、水素量の方が500倍と圧倒的に多い合成条件である。そのため、H α 線およびH β 線が観察されるのはプラズマ中での電子およびイオン衝撃によるH₂の解離によるものであると考えられる。加えて、Abdel-Fattahらによる60 mTorrの水素雰囲気下で13.56 MHzの高周波電力により励起したRFプラズマの電子エネルギー確率関数では0 eVから18 eVの間で二つのピークを有するbi-Maxwellian分布であることが報告されており、二つのピークの内、一つが15 eV付近に存在する [106]。本実験で形成されたICPプラズマはH₂から解離したと考えられるH β 線が観察されることと、過去の報告から少なくとも17.2 eV以上の電子エネルギーを有していることが示唆される [105]。

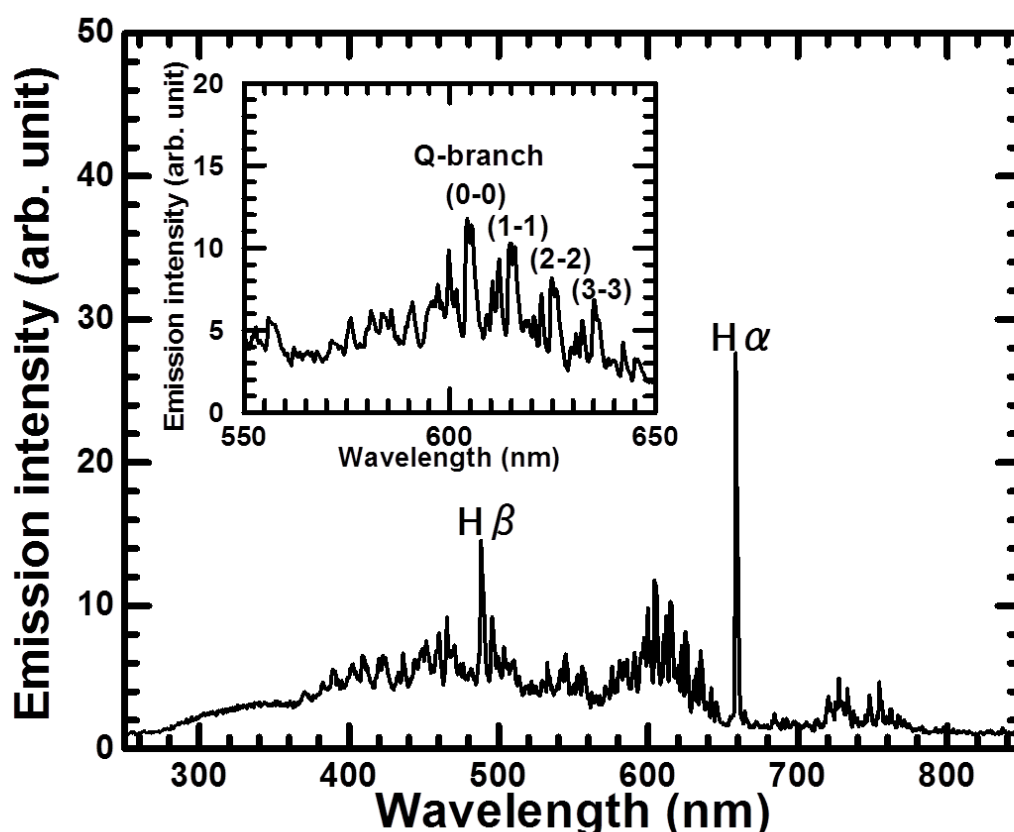


図 27 : H₂/CH₄ 混合ガスプラズマの発光スペクトル [99]

本実験で形成させたプラズマ中でのCH₄の解離を評価する為に、H₂/CH₄混合ガスプラズマおよびH₂プラズマの発光スペクトルを観測した。図28にH₂/CH₄混合ガスプラズマの発光スペクトルとH₂

プラズマの発光スペクトルとの割り算スペクトルを示す。 $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ の遷移に帰属するCHラジカルが431 nmに明瞭に確認される。しかし、 $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ に帰属するCH発光帯(387.1 nm)および $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ に帰属するCH発光帯(314.4 nm)は観察されなかった [107]。また519 nm および561 nmにおいて見られる C_2 ラジカルにおいても検出限界以下であり確認できなかった。熱による CH_4 の解離の場合では、一つの炭素原子と四つの水素原子を得る為に CH_3 、 CH_2 、 CH のように段階的な解離が必要である。それに対して、プラズマ中での電子衝撃による CH_4 の解離では CH_4 の解離反応が必ずしも段階的であるとは限らない。特に閾値12.2 eV以上の高い電子エネルギーを有した電子衝撃による CH_4 の解離の場合では、 CH_4 からCHに一段階の反応で解離することが報告されている [108]。本実験でのプラズマの電子エネルギーは少なくとも17.2 eV以上であることから CH_4 の解離が一階の解離でCHまで進み、CHラジカル量が大きくなったことで発光スペクトルにおいてCHラジカル(431 nm)が観測されたのだと考えられる。以上のことから、CHラジカル量は熱CVD法よりもプラズマCVD法のほうが多くなると考えられる。

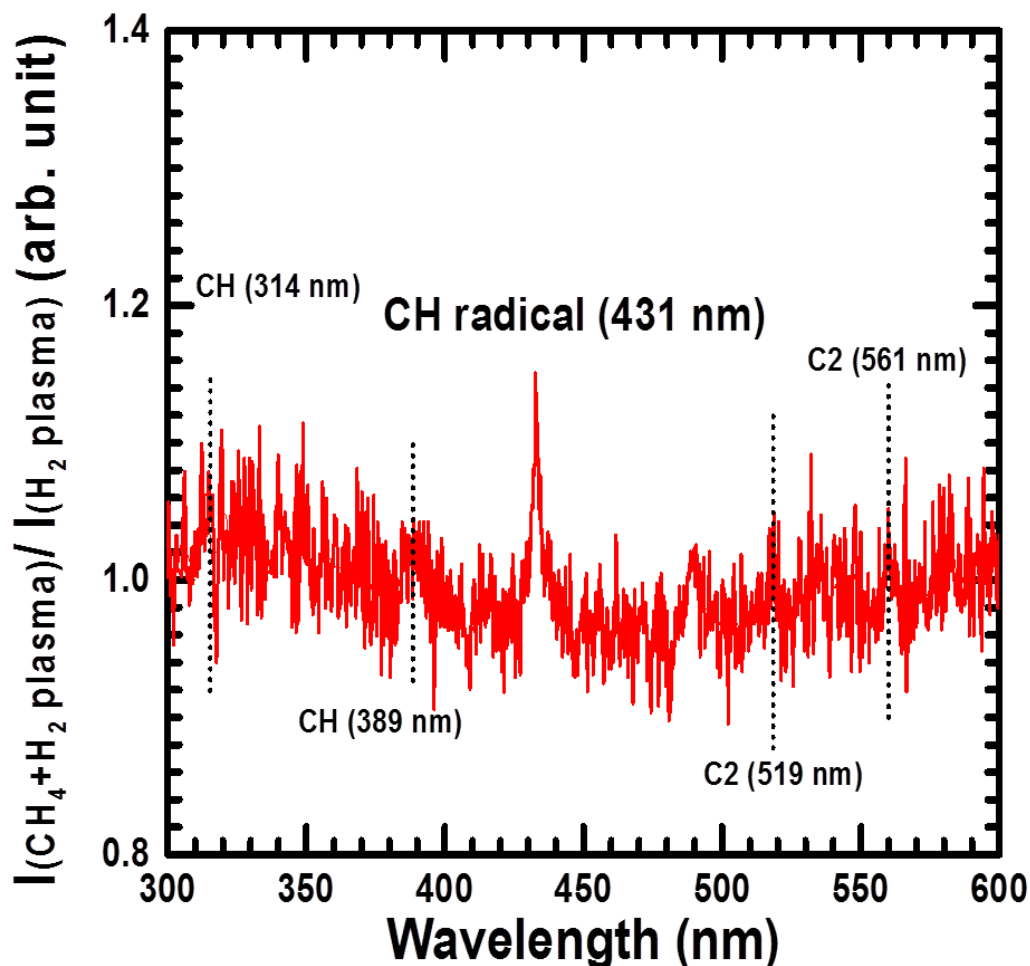


図 28 : H_2/CH_4 プラズマの発光スペクトルと H_2 プラズマの発光スペクトルの割り算スペクトル [99]

4-3-4 グラフェン核形成数の温度依存性

SEMによるプラズマCVDグラフェンの形成初期過程観察を基に、プラズマCVD法によるグラフェン核形成数および2次元成長に関して評価を行った。図29にグラフェン核形成数の温度依存性を示す。本実験で得たプラズマCVD法による結果を、Kimら [109]およびVlassioulら [110]の銅箔基材と原料ガスとしてCH₄を用いた熱CVD法によるグラフェン形成初期過程の研究報告と比較した。表2に本研究で行った結果と比較に用いた熱CVD法の合成方法およびグラフェン核形成の活性化エネルギーを示す。図29に示すように、銅箔基材を用いたプラズマCVD法および熱CVD法によるグラフェン合成において相違なく基材温度の高温化に伴い、グラフェン核形成数が低下していることが確認できる。この要因として以下に示す三つが考えられる。

I. 銅基材最表面の蒸発・昇華の割合

II. 銅の自己拡散の度合い

III. 銅表面上の活性炭素種自体の拡散

一般に、銅の基材温度が上昇し融点温度に近づくことに伴って、銅最表面の蒸発・昇華する割合は大きくなる。そのため、グラフェンの核形成において銅箔基材表面に吸着した活性炭素種が銅表面の蒸発により銅と共に消失する割合が増えることは核形成に寄与する活性炭素種が少なくなることにつながると思われる。また銅基材温度の上昇は銅表面自体の拡散を活性にする [111] [112]。Bonzelらにより報告された630-1030℃の温度領域で水素雰囲気下において測定された銅の表面自己拡散係数の温度依存性は以下の(4-1)、(4-2)式に示すように910℃を境に大きく異なっている [112]。

$$1030^{\circ}\text{C} \geq T > 910^{\circ}\text{C} : D_s = 3.4 \times 10^2 \exp\left(-\frac{38200 \text{ cal/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (4-1)$$

$$800^{\circ}\text{C} < T \leq 910^{\circ}\text{C} : D_s = 1.6 \times 10^2 \exp\left(-\frac{38200 \text{ cal/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (4-2)$$

また、基材温度の上昇による拡散は銅の表面自己拡散だけでなく活性炭素種の拡散も大きくする。熱分解により活性炭素種に与えられる運動エネルギーを次式(4-3)に表す。

$$E = kT \quad (k: \text{ボルツマン係数、} T: \text{気体の熱力学温度}) \quad (4-3)$$

(4-3)式から熱分解時に活性炭素種に与えられる運動エネルギーは基板温度の上昇によって大きくなる。そのために銅基板の温度上昇によって銅の表面自己拡散や活性炭素種自体の拡散が活発に起こることにより核形成に寄与する数が減少することが考えられる。

表2 合成方法、合成圧力、およびグラフェン核形成に関わる活性化エネルギー [99]

シンボル	合成方法	活性化エネルギー (eV)	参考文献
□	低圧熱CVD法 (410 Pa)	3.0 (870-1000°C)、1.0 (725-870°C)	[109]
◇	低圧熱CVD法 (667 Pa)	4.0±1.0	[110]
△	低圧熱CVD法 (27 Pa)	4.0±1.0	[110]
○	大気圧熱CVD法	9.0	[110]
●	プラズマCVD法 (5 Pa)	4.3(850-950°C)、2.1 (750-850°C)	本研究 [99]

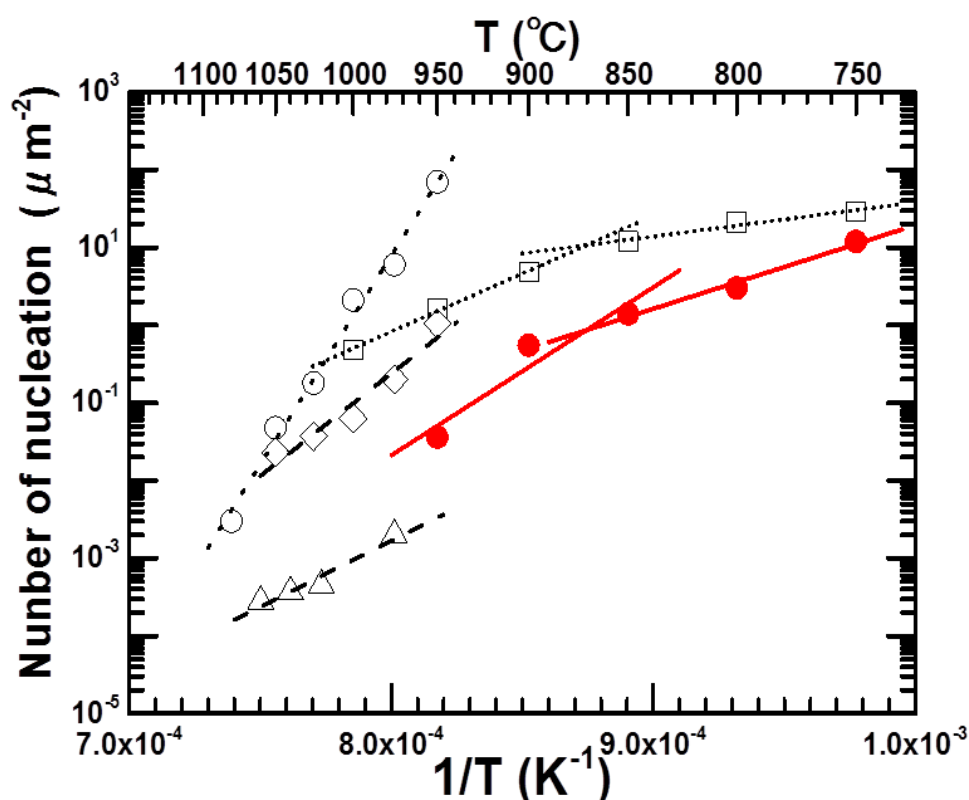


図 29：グラフェン核形成数の温度依存性 [99]

図29に示すように、Kimら [109]により報告された熱CVD法のグラフェン形成数の温度依存性では、基板温度870°Cを境に傾きの違う2つのアレニウス型の温度依存性を示す。この直線により求められた活性化エネルギーは870-1000°Cの高温領域で3.0 eV、725-870°Cの低温領域では1.0 eVである。活性化エネルギーが大きく変わっている要因は銅基材の温度上昇により、銅基材最表面の蒸発・昇華の度合いおよび銅の表面自己拡散の大きさが変化する為であると考えられる [112]。本研究においても合成に使用した基材は銅箔基材であり、銅最表面の蒸発・昇華および銅の自己拡散の大きさの変化は同程度の温度で起こっていると考えられるため、850°Cを起点に850-950°Cの高温領域と

750-850℃の低温領域の2つの領域において活性化エネルギーを求めた。本研究で得られた850-950℃の高温領域の活性化エネルギーは4.3 eVであった。これはVlassioug ら [110]の950-1050℃の温度領域で合成圧力27 Paおよび667 Paで銅箔基材を用いて行われた低圧熱CVD法の結果に近い。本研究において得られた活性化エネルギー4.3 eVおよびVlassiougらの実験により得られた活性化エネルギー(4.0±1eV [110])はKimらの結果3.0 eVよりも大きい。しかしどちらの結果においても銅の昇華熱3.5 eVに近いため [113]、高温領域においてグラフェンの核形成に支配的な要因はプラズマCVD法および低圧熱CVD法どちらにおいても銅表面の蒸発・昇華に伴う活性炭素種の基板表面からの脱離であると考えられる。

銅の蒸発・昇華が抑制された低温領域においても核形成に関する活性化エネルギーに違いがみられる。本研究で得られた750-850℃の低温領域での活性化エネルギーは2.1 eVであり、この結果はButrymowiczらにより報告された水素雰囲気中の銅表面の自己拡散の活性化エネルギー1.7-2.2 eVに非常に近い [111]。そのため、プラズマCVD法において核形成に支配的な要因は銅表面の自己拡散によるものであると考えられる。また、Kimらによる熱CVD法での725-870℃の低温領域での活性化エネルギーは1.0 eVであり、核形成速度の律速段階は炭素原子が拡散することによる超臨界核への炭素原子の取り込みであると提唱されている [109]。従って、低温領域においてグラフェンの核形成に支配的な要因はプラズマCVD法および低圧熱CVD法どちらにおいても活性炭素種拡散自体の拡散および銅表面の自己拡散であると考えられる。本研究の全ガス圧およびKimらの熱CVD法における全ガス圧はそれぞれ5 Paと410 Paであった。このため、活性化エネルギーの違いは合成圧力の差による水素雰囲気中での銅表面の自己拡散および昇華の度合い、銅表面の粗さ、結晶配向に起因しているのではないかと考えられる。

高温領域および低温領域ともにグラフェンの核形成は銅表面の振る舞いが支配的であり、グラフェンの核形成数の温度依存性のプロットから求められる核形成に関わる活性化エネルギーは、高温領域では銅最表面の蒸発・昇華の活性化エネルギー、低温領域では銅表面の自己拡散または活性炭素種自体の拡散のための活性化エネルギーを反映している。これら銅の蒸発・昇華や自己拡散のプロセスの熱活性化がグラフェンの核形成を抑制していると考えられる。

4-3-5 グラフェン 2 次元成長速度の温度依存性

プラズマCVD法の最大の優位性は2次元成長速度である。図30に合成時のCH₄分圧で規格化した銅箔上のグラフェン2次元成長速度の温度依存性を示す。グラフェンの形成数の温度依存性の評価と同様に本実験で得たプラズマCVD法による結果を、Kimら [109]およびVlassiougら [110]の銅箔基材およびCH₄を用いた熱CVD法によるグラフェン形成過程の研究報告と比較した。表3に本研究で得られたグラフェン2次元成長速度の活性化エネルギーと熱CVD法によって合成されたグラフェンの2次元成長速度の活性化エネルギーを比較する。図30に示す通り、同じ基材温度950 ℃において

プラズマCVD法では熱CVD法に比べ100倍も2次元成長速度が大きいことがわかる。またプラズマCVD法と熱CVD法におけるグラフェンの2次元成長速度の差は基材温度の低温化でさらに顕著になり、基材温度750℃ではプラズマCVD法は熱CVD法に比べ1000倍も2次元成長速度が大きいことが本実験で明らかとなった。図30に観られるようにプラズマCVD法では850℃を境に、成長速度が大きく変化している。この結果は図24のSEM観察においても同様の結果であり、これは基板温度の上昇に伴って、熱によるCH₄の解離量が大きくなり、プラズマでのCH₄の解離量に上乘せされるため、2次元成長に寄与する活性炭素種が増加したためだと考えられる。この結果は同じ基材温度においてプラズマCVD法では熱CVD法に比べ、合成時に供給されるCH₄をたいへん効率よくグラフェン形成に用いることができていることを示唆している。この成長速度の違いには二つの要因があると考えている。一つはプラズマCVD法におけるCH₄の分解作用が銅箔基材上での熱分解とプラズマ中でのイオンや電子衝撃による分解の二系統が存在することである。これにより同じ基材温度においてプラズマCVD法では合成に寄与する活性炭素種が熱CVD法に比べ多くなる。またプラズマ中でのイオンや電子衝撃によるCH₄の分解は銅触媒の面積や温度に依存しないため、常に断続的に活性炭素種を供給できることが挙げられる。もう一つは銅箔上に吸着した活性炭素種の拡散である。プラズマ中でのCH₄の分解ではイオンや電子衝撃による分解時に活性炭素種に運動エネルギーが与えられる。この運動エネルギーが銅箔基材上に吸着した炭素の拡散を促進させていると考えられる。熱分解により活性炭素種に与えられる運動エネルギーは温度によって決まり基材温度を1000℃であるとするを与えられる運動エネルギーは(4-3)式より0.1 eV程度である。一方、Weiらの電子衝撃によるCH₄の解離過程の報告によれば20 eVの電子エネルギーでのCH₄の解離によって活性炭素種(CH⁺)は0.2 eV程度の運動エネルギーが与えられるとされている [114]。従ってプラズマによる解離で与えられる運動エネルギーは熱分解により与えられる運動エネルギーよりも2倍程度大きいことが示唆される。この運動エネルギーの違いが銅箔基板表面での活性炭素種の拡散の度合いを大きくし、グラフェン核の2次元成長を効果的に促進させることで高い成長速度をもたらすと考えられる。

表3 合成方法、合成圧力、およびグラフェン二次元成長の活性化エネルギー [99]

シンボル	合成方法	活性化エネルギー (eV)	参考文献
□	低圧熱CVD法 (410 Pa)	2.6 ± 0.5	[109]
◇	低圧熱CVD法 (667 Pa)	2.0 ± 0.5	[110]
△	低圧熱CVD法 (27 Pa)	2.0 ± 0.5	[110]
○	大気圧熱CVD法	5.0	[110]
●	プラズマCVD法 (5 Pa)	2.8 (850-950°C)、0.4 (750-850°C)	本研究 [99]

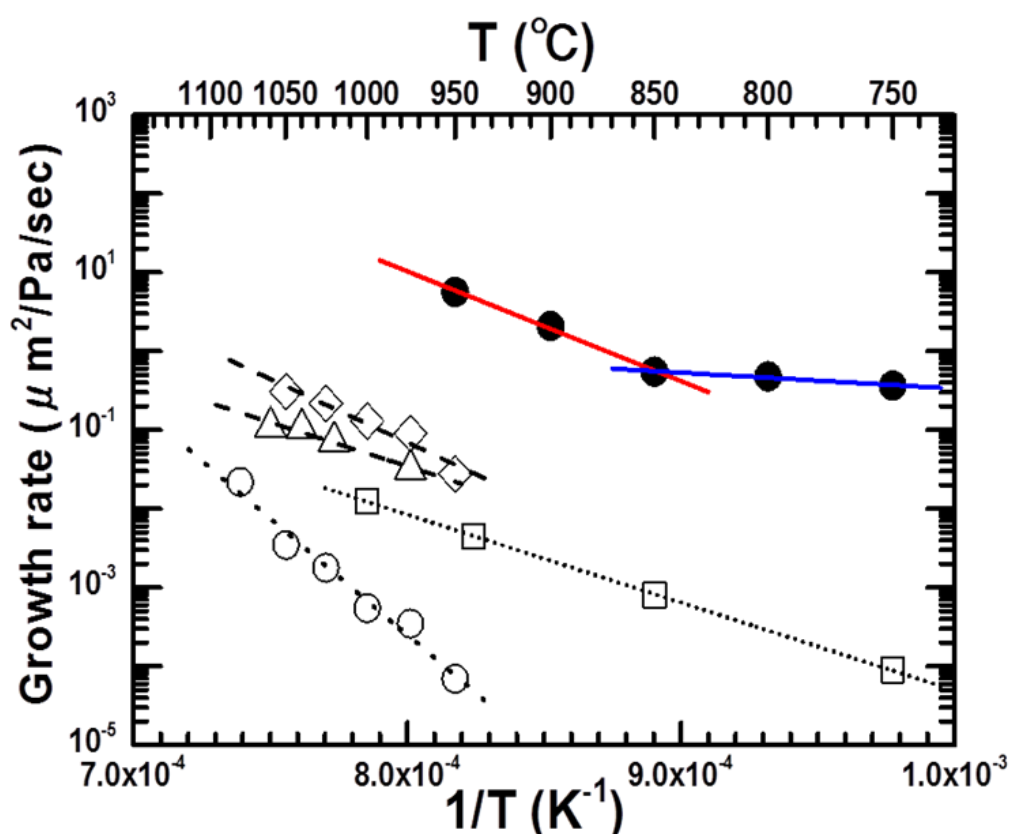


図 30：合成時の CH_4 分圧で規格化したグラフェンの二次元成長速度の温度依存性 [99]

同じ基材温度での合成においてプラズマCVD法により合成されたグラフェンと低圧熱CVD法により合成されたグラフェンの結晶性を比較すると、プラズマCVD法により合成されたグラフェンは図26の900°Cの基材温度で合成したグラフェンのラマンスペクトルに示すようにDピークが非常に微弱であり、 I_D/I_G ピーク面積強度比は0.12であった。この結果はKimら [109]の基材温度1000°Cでの熱CVD法により合成されたグラフェンの結晶性と同程度またはそれ以上に高結晶性である。従ってプラズマCVD法におけるグラフェン合成では熱CVD法と比較して基材温度950°Cで100倍以上の高速成長が可能であり、さらには1000°Cの低圧熱CVD法と同等またはそれ以上の高品質なグラフェン

の形成が行えることを示している。さらにはプラズマCVDによるグラフェン合成では基材温度を下げて高い結晶性を有したグラフェンの形成が可能であることを示している。

4-3-6 プラズマ CVD グラフェンの低活性化エネルギーによる成長プロセス

2次元成長速度においてはプラズマCVD法では熱CVD法には見られない以下の特徴が確認された。低圧熱CVD法におけるグラフェンの2次元成長速度は図30に示すように750°Cから1050°Cの広い温度領域において単調な直線関係を示す。これはグラフェンに寄与する活性炭素種の生成が熱分解のみで行われるためであると考えられる。グラフェンの2次元成長速度は温度に対してアレニウス型の温度依存性を示しており、直線の傾きから活性化エネルギーを見積もると低圧熱CVD法によるグラフェン2次元成長の活性化エネルギーはKimらの報告では 2.6 ± 0.5 eV [109]、Vlassiougらの報告では 2.0 ± 0.5 eVであった [110]。活性化エネルギーは最大エネルギー障壁を有する律速段階に帰属することからKimらおよびVlassiougらは低圧熱CVD法によるグラフェン成長に支配的な要因はグラフェン核のエッジに活性炭素種が付着するエッジ成長プロセスであると提唱している [109]。一方、プラズマCVD法によるグラフェン合成においては850°Cを境に、高温領域と低温領域で2つの傾きの違う直線関係を持つことが確認される。そのため、850°Cを境に活性化エネルギーが大きく変化しており成長メカニズムが異なることを示唆している。本実験で得られたプラズマCVD法の850-950°Cの高温領域での活性化エネルギーは2.8 eVであり、低圧熱CVD法と非常に近い。そのため、850-950°Cの高温領域でのプラズマCVD法におけるグラフェンの2次元成長の律速段階は低圧熱CVD法と同じグラフェン核へのエッジ成長プロセスであると考えられる。一方、図30の750-850°Cの低温領域では、全く異なった結果を示している。グラフェンの2次元成長の活性化エネルギーは750-850°Cの低温領域では、低圧熱CVD法よりもはるかに小さい0.4 eVであった。この結果は750-850°Cの低温領域でプラズマCVD法のグラフェン2次元成長の律速段階が低圧熱CVD法とは全く異なっていることを示唆している。一般にCH₄を用いた熱CVD法では金属触媒との反応によりCH₄が解離する。そのため、グラフェン成長の第一段階として金属触媒表面上への解離吸着エネルギーを必要とする。例えばCu(111)表面上へCH₄が解離吸着する際に必要なエネルギーは第一原理計算より1.7-1.9 eV必要であるとされている [115] [116]。その後、活性炭素種の金属触媒上の拡散、グラフェン核への吸着を経てグラフェンが2次元成長すると考えられる。従って第一段階である金属触媒上への解離吸着に必要なエネルギー以下での成長は不可能である。それに対して、プラズマCVD法の場合ではCH₄はプラズマ中の電子およびイオンの衝撃によって解離する。特に本実験では図27、28の発光スペクトルに示すようにCHラジカルとHラジカルが明瞭に観察されている。従ってプラズマCVD法におけるグラフェンの2次元成長の場合においてはCH₄の解離吸着によるプロセスには制限されない。750-850°Cの低温領域でのプラズマCVD法におけるグラフェンの2次元成長は3つの過程を経て進行すると考えられる。

- ① CHラジカルの銅表面上への吸着
- ② 活性炭素種CH単量体またはC₂、(CH)₂二量体としての銅表面上の拡散
- ③ 水素の脱離

本実験結果の図27、28に示すようにCHラジカルはプラズマ中の電子およびイオン衝撃によるCH₄の解離により生成されている。既報されている第一原理熱力学計算の結果ではCHラジカル活性炭素種はCu(111)面上に吸着する際に0.3 eVの吸着エネルギーが必要であるとされている [115]。またこれまでに低温プラズマCVD法によって行われたカーボンナノチューブの形成過程の報告においてカーボンナノチューブの成長における活性化エネルギーは0.06-0.07 eVであると報告されており、カーボンナノチューブの成長の律速段階はプラズマ中で解離した炭素原子の拡散であるとされている [117] [118]。炭素原子やCHラジカルは銅表面上でC₂二量体、(CH)₂二量体として安定化されやすく [115]、この時、炭素二量体として銅表面を拡散する場合には0.27-0.5 eVのエネルギーが必要であるとされており [117] [118]、特に本研究において750-850℃の低温領域で得られた2次元成長の活性化エネルギー0.4 eVは(CH)₂二量体としての銅表面の拡散に必要なエネルギー0.37 eVに非常に近い [119]。さらにWuらはCu(111)上での炭素の二量体の拡散エネルギーは0.49 eVであり、グラフェン核のジグザグ端への炭素の二量体の取り込みの障壁エネルギーは0.58 eVであると第一原理計算より報告している [120]。従って、低温プラズマCVD法によってナノサイズの金属触媒上に形成されたカーボンナノチューブの成長機構およびこれまでに報告された第一原理計算の結果を基に類推するに [119] [120] [121] [122] [123]、低温領域でのプラズマCVD法によるグラフェンの2次元成長速度はプラズマ中で電子およびイオン衝撃によって生成した活性炭素種の拡散が成長の律速段階であり、低温領域では低活性化エネルギーでグラフェンが成長すると考えられる。そして、グラフェン核に拡散することで吸着したCHまたは(CH)₂の脱水素化は、プラズマ中で解離した十分量の原子状水素によって容易に生じ、グラフェンの核が2次元成長するのではないかと考えられる。

4-4 まとめ

- プラズマ CVD 法によるグラフェン合成において合成条件を厳密に制御し、プラズマ CVD 法によるグラフェン形成初期過程観察を行った。形成初期過程観察の結果を基にグラフェンの核形成および 2 次元成長に関して熱 CVD 法によるグラフェンの形成初期過程の先行研究と比較を行うことでプラズマ CVD 法によるグラフェン形成の優位性を示した。
- 本研究で用いた H_2/CH_4 混合プラズマの発光スペクトルの測定および解析結果より、プラズマが励起されるアンテナ近傍においては 17.2 eV 以上の電子エネルギーを有したプラズマが形成されており、さらに $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$ の遷移に帰属する CH ラジカルのみが顕著に観察された。
- プラズマ CVD 法と熱 CVD 法との銅箔基材上グラフェンの核形成密度の比較において、プラズマ CVD 法および熱 CVD 法双方とも銅箔基材の温度による蒸発・昇華の割合の変化、銅の表面自己拡散の変化がグラフェンの核形成に密に関係していることを明らかとした。高温領域において核形成に支配的な要因は銅表面の蒸発・昇華に伴う活性炭素種の基板表面からの脱離であり、低温領域では銅表面の自己拡散および活性炭素種自体の拡散が核形成に支配的であると考えられる。
- プラズマ CVD 法と熱 CVD 法との銅箔基板上グラフェンの 2 次元成長速度の比較において、プラズマ CVD 法では基板温度 1000°C の熱 CVD 法により合成されたグラフェンと同程度の結晶性を有するグラフェンを低温かつ圧倒的に高速で合成することが可能であり、プラズマ CVD 法では基板温度 950°C において熱 CVD 法と比較して 100 倍も成長速度が大きく、さらに 750°C では 1000 倍も成長速度が大きいことを明らかとした。プラズマ CVD 法によるグラフェンの高速成長の要因は CH_4 の解離がプラズマと熱による二系統存在することと解離時に与えられる活性炭素種への運動エネルギーの大きさに起因していると考えられる。
- プラズマ中での CH_4 の解離では多くの CH ラジカルが生成されており、銅基板上で C_2 または $(\text{CH})_2$ 二量体を形成し、その二量体の基板上での拡散によってプラズマ CVD 法では CH_4 の銅基板上での解離吸着エネルギーよりも小さいエネルギーで 2 次元成長していることを明らかとした。これは銅基板で CH_4 の解離吸着を行う熱 CVD 法には見られない特長であることを本研究で得られた低温領域のプラズマ CVD 法の 2 次元成長速度の活性化エネルギーを基に示した。

第5章：Roll-to-Roll プラズマ CVD 合成に向けたグラフェンの歪み解析

5-1 諸言

今後グラフェンの工業利用に向けてグラフェンのさらなる品質の向上には合成時に印加されるグラフェンへの歪みを抑制させる必要がある。特に銅箔基材を用いたグラフェンの CVD 合成において、銅箔基材に対して加熱を必要とする合成プロセスではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いにより、銅箔基材の加熱及び冷却時に熱膨張及び熱収縮によりグラフェン面内に歪みが生じる [124]。さらに量産に向けた R2R 方式による CVD 合成では基材の連続搬送の為に基材に対して引っ張り張力をかけながら合成を行う必要があり、グラフェンに対して更なる歪みを生じさせる可能性が高い。グラフェン歪みは構造変化や電気特性に大きく影響するとされている [125]。そのため、今後の量産技術の確立に向けて合成時に誘起されるグラフェンの歪みが結晶構造や電気特性にどのように影響するのかを調査することは大変重要であり、今後の量産技術開発にとって欠かすことのできないものと考えられる。またグラフェンの量産化に伴い、信頼ある歪みの解析を広範囲に渡り簡易的に評価する技術を確立することも重要である。これまでにラマン分光法によるグラフェンの歪みに関する研究が多く行われてきた [126] [127] [128] [129] [130] [131] [132]。しかし、これらラマン分光法によるグラフェンの歪みの解析結果はラマンスペクトルを用いた間接的な結果である。一方、(走査型)透過電子顕微鏡による観察は歪みに関する情報を直接見ることができる手法の一つである [133] [134] [135] [136]。従って、ラマン分光法による歪みの間接的解析と透過電子顕微鏡観察による歪みの直接観察による解析を合わせて調査し双方の解析において矛盾があるのかを知ることが、今後グラフェンの歪み解析を広範囲で行う上で非常に重要であると考えられる。

本研究では、今後の量産技術確立に向けた開発を念頭に、合成用基材への応力、及び、成長速度が合成されるグラフェンに及ぼす影響をラマンスペクトルによる解析、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による結晶構造解析、および電気特性の測定を通して評価を行った。

5-2 実験方法

グラフェンの合成には銅箔基材(純度：99.8%、厚さ：6.3 μm) を用いた。合成用の CVD 反応炉には第 4 章で記述した誘導結合プラズマ源が搭載された反応炉と通電加熱による加熱装置を用いた。グラフェンの合成には以下に示すように合成速度及び銅箔基材への応力を大きく変化させた2つの合成条件により合成を行った。

(1) 高成長速度および基材への張力印加有り

基材である銅箔を2つの電極間にはさみ銅基材の両端を引っ張ることで断面積当たり 2.9 N/mm^2 の荷重を基材に印加しながら 950°C まで基材を加熱した。次に同温度において $\text{H}_2=1200 \text{ SCCM}$, CH_4

=24 SCCM の混合ガスを用いて圧力 11 Pa 下で高周波出力 3.0 kW において 10 秒間のプラズマ処理にて合成を行った。本実験条件は R2R 方式を模擬した合成条件である [137]。

(2) 低成長速度および基材への張力の印加無し

銅箔を電極間にはさみ、950℃まで基材を加熱し、同温度において $H_2=200$ SCCM $CH_4=0.2$ SCCM の混合ガスを用いて圧力 5Pa 下で高周波出力 800 W にて 20 分のプラズマ処理にて合成を行った。この時、意図的に成長速度を下げる為にプラズマが直に照射しないように金属板を基材とアンテナ間に設けた [137]。

合成された銅箔基材上のグラフェンに対してラマン分光法により評価を行った。(使用励起波長：638 nm、レーザースポット径：1.0 μ m)

得られたグラフェンの電気特性を評価する為に透明微粘着樹脂シートへの転写を行った。PET シートへの転写プロセスとして銅箔上グラフェンを微粘着 PET シートに貼り付けた後、銅箔基板を過硫酸アンモニウム溶液に浸すことで銅箔基板をエッチングにより取り除き、純水にて洗浄した後、窒素雰囲気中で乾燥させた。

STEM 観察用サポートグリッドへの転写プロセスとして、得られた 2 つのサンプルに対して保護膜として PMMA をスピコート法により塗布した。スピコートは 3000 r.p.m. の回転数で 60 秒間行った。次に HCl 水溶液にて銅箔のエッチングを行った後に、純水により洗浄した後、PMMA 膜/グラフェン膜を STEM 観察用サポートグリッドに乗せ真空乾燥させた。真空乾燥させたサンプルをアセトンに浸潤させることで PMMA 保護膜を除去し、グラフェン膜を得た。STEM 観察用サポートグリッドには 50.0 nm の厚さの SiN で $500.0 \times 500.0 \mu$ m のウィンドウの中に 2.0 μ m のマイクロポアがポアピッチ 1:1 で形成されているグリッドを使用した (アライアンバイシステムズ社製)。

グラフェンの構造解析には走査型透過電子顕微鏡により得られた STEM-ADF 像(ADF 像)により評価を行った。加速電圧はグラフェンへのノックオンダメージをできるだけ低減する為にすべての観察において 80kV で行った。グラフェンの観察はグラフェンの表面を清純に保ち、観察中の電子線照射により生じるコンタミネーションによる汚染を最小限に抑える為に顕微鏡内でサポートグリッドの温度を 500℃まで上げて行った。すべての像はスキャンレート 116 us/pixel で取得した。取得した ADF 像の解析の為に、逆フーリエ変換(IFFT: Inverse Fast Fourier Transform)及び、C-C 結合の可視化増強の為に、階調補正処理を行った。また IFFT および階調補正処理した像から原子位置を特定し、結合長の解析および原子カラム位置を特定した IFFT 処理後の ADF 像より Avogadro ソフトウェアにより universal force field [138]を用いてバンダリー部分の構造モデルを構成した。

5-3 実験結果と考察

5-3-1 ラマン分光法によるグラフェンの歪み解析

図31(a)にプラズマCVD法によって合成した銅箔上の単層グラフェンのラマンスペクトルのGピークと2Dピークのピーク位置の関係を示す。測定点は各合成条件につき20点である。測定にはそれぞれ同一条件にて合成した4つのグラフェンサンプルを用いて各5点ずつ測定を行った。図31(a)において赤のシンボルが合成時に銅箔基板に対して引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェン、青のシンボルが銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンを示している。図31(b)にGピークの強度で規格化した典型的なグラフェンのラマンスペクトルを示す。図31(a)中の番号と図31(b)中の番号がそれぞれ対応している。すべてのスペクトルにおいてGピーク、2Dピーク、そして微弱なDピークが観察される。グラフェンに対して歪みが掛かっている場合でもDピークの強度は変わらず、結晶性は悪化していないことが示唆される。グラフェン合成時の成長速度による残留歪みの影響を明らかにするために、比較として合成時に銅箔基材への引っ張り張力の印加をせず高成長速度で合成したグラフェンのラマンスペクトルのGピークおよび2Dピークのピーク位置の分布を図31(a)中に緑のシンボルにて示す。図31(a)に示すように、Gピークおよび2Dピークのピーク位置はグラフェン合成における成長速度に依存せず、ほとんど同位置に分布している。この結果から、Gピークおよび2Dピークのシフトの要因は主に合成時の銅箔基材への引っ張り張力の印加に起因するものであることを示唆している。

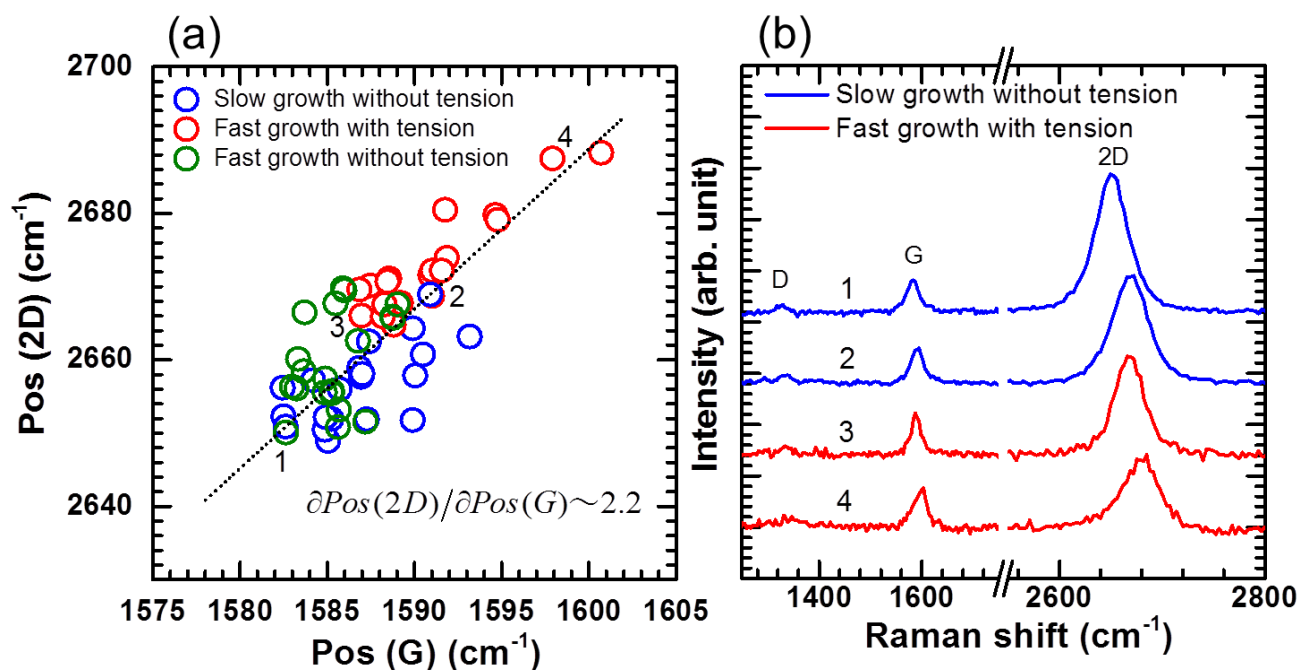


図 31 : (a)単層グラフェンのラマンスペクトル G ピークと 2D ピークのピーク位置の関係性
(b)G ピーク強度で規格化したグラフェンのラマンスペクトル [137]

銅箔基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンのGピークおよび2Dピークは共に銅箔基材へ張力を印加せずに高成長速度または低成長速度で合成したグラフェンに比べ高波数側にシフトしている。この結果はグラフェン合成時に銅箔基材へ引っ張り張力を印加することで合成されたグラフェンに対して圧縮歪みが印加されていることを示唆している。これは合成時の銅箔基材に対して印加した引っ張り張力と銅箔基材の通電加熱による熱膨張によって伸長した銅箔基材表面上にグラフェンが形成され、室温までの冷却過程で銅箔基材の収縮によって引き起こるものだと考えられる。

グラフェンの残留歪みに関して、まず初めにGピークを用いて解析を行った。Gピークはラマン測定時に使用するレーザーの励起波長に対する依存が無い [139]。本研究ではGピークシフトの解析を行う上で、歪みの無い基準点としてグラファイトから機械的剥離したグラフェンを用いて測定されたGピーク位置 1580 cm^{-1} を使用する [52]。銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいて観測されたGピーク位置の最も低波数位置で観測されたのは 1582.4 cm^{-1} であり、これは基準点 1580 cm^{-1} と比較してわずかに高波数側にアップシフトしている。Gピークのラマン振動数は励起波長への依存性はないが残留歪みおよび荷電不純物に強く影響を受け、グラフェンに対して荷電不純物がドーピングされることでGピークが高波数側にアップシフトすることが報告されている [129] [140]。本研究において観測されるピークシフトの主要因を確認するため、Gピークと2Dピークのピークシフトの相間を分析した。図31(a)のすべてのデータの線形近似から求めた勾配は $(\partial\text{Pos}(2D))/(\partial\text{Pos}(G))\sim 2.2$ であった。Leeら [129]によって報告された残留歪みと荷電不純物の影響を分離する方法を基に荷電不純物濃度を算出すると、本実験で得られたGピークと2Dピークのピークシフトの相間からは荷電不純物の濃度は $5.0\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 以下であると推定される。これらの結果は、銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンのGピークが示す高波数側へのアップシフト（ 1582 cm^{-1} から 1593 cm^{-1} の間に分布）がグラフェンの残留歪みに起因しているとすることを支持している [130] [131] [132]。

Mohiuddinらによって報告された第一原理計算および実験的結果ではGピークのシフト量と歪みとの関係性は一軸性の歪み、または二軸性の歪みで変化する [126]。一軸性の歪みにおいて、Gピークは外部から印加される応力に対して垂直方向(G^+)と平行方向(G^-)に区別される。したがってある一定以上の一軸性の歪みがグラフェンに印加されるとGピークは G^+ ピークと G^- ピークの2つのサブピークに分離する。この時のGピークのシフト量と歪み量との相関は $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon=-10.3\text{ cm}^{-1}/\%$ 、 $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon=-31.7\text{ cm}^{-1}/\%$ であることが報告されている [126]。また二軸性の歪みにおいては $\partial\omega_G/\partial\epsilon=-58\text{ cm}^{-1}/\%$ の関係性があると報告されている [126]。この報告を基に本研究で得られたラマンスpekトルのピークシフトの解析を行った。本研究では、銅箔基板への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンにおいて最も高波数側に観測されたGピーク位置は 1600.7 cm^{-1} であった。本実験において銅箔基材への引っ張り張力は銅箔基材の両端を引っ張ることで張力を印加したため、基材およびグラフェンに印加される歪みは一軸性の歪みであると仮定した。この

場合、合成時にグラフェンに対して蓄積される歪みは0.68%の圧縮歪みが印加されていることになる。グラフェンに対して0.61%(引っ張り歪み) [126]および0.41%(圧縮歪み) [127]以上の一軸性の歪みが印加された際にはGピークは G^+ ピークと G^- ピークの2つのサブピークに分離すると報告されているが、図31(b)に示すように本研究で得られたグラフェンのラマンスペクトルにおいてはGピークの分離は確認できなかった。この結果は本研究においてグラフェン合成時に蓄積される圧縮歪みは二軸性の歪みであることを示唆している。この場合、グラフェンに対して蓄積される二軸の圧縮歪みは、 $\partial\omega_G/\partial\epsilon=-58\text{ cm}^{-1}/\%$ [126]を用いて算出すると銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては0.04-0.22%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは0.12-0.36%であった。次に2Dピークを用いてグラフェンの歪みを推定する為に歪みの無い基準点を 2644.5 cm^{-1} とした [52] [141]。この場合、グラフェンの二軸性の歪みは、銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンにおいては0.04-0.19%であり、引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンでは0.16-0.34%であった。Gピークと2Dピークを用いた解析結果は非常によく一致しており、これはピークシフトがグラフェン合成中に生じる歪みに起因することを示している。合成時に蓄積されるグラフェンに対する圧縮歪みは、銅箔基材を用いて加熱を必要とする合成方法ではグラフェンと銅との熱膨張係数の違いと銅箔基材への張力に起因していることを示唆している。銅箔基材への引っ張り張力は一軸性であるがグラフェンへかかる圧縮歪みは銅基材の熱膨張に起因する為、二軸性になると考えられる [124]。

5-3-2 グラフェン結晶粒界の STEM 観察

多結晶の銅箔基材上にCVD法によって合成したグラフェンの多くは多結晶体であるため、必然的に結晶粒界を有する。C-C結合が最も強く歪みの影響を受けるのは結晶粒界近辺であると考えられている [135] [142] [143]。そのため、本実験においてSTEMを用いて結晶粒界を観察し、その近辺のC-C結合長を測定した。図32(a)と(d)に銅箔基材に引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成した単層グラフェンおよび基材に引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成した単層グラフェンの未処理のADF像をそれぞれに示す。図32(b)と(e)は、(a)および(d)からIFFT処理と原子位置とC-C結合の可視化のために階調補正処理を行ったIFFT-ADF像を示す。図32(a)および(d)に示すように、異なる成長方向に成長した二つの結晶と一つの結晶粒界を有することが観察できる。また図32(a)および(d)の図中に示すFFTパターンの解析からも同様に、回転が異なる2組の結晶の存在を示すパターンが観察される。銅箔基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は約 30° であり、基材へ引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの2組の結晶間の回転角度は 28° であった。図32(c)と(f)に両合成条件で得られたグラフェンの結晶粒界の構成モデルをそれぞれ示す。基材への引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成

したグラフェンの結晶粒界は5員環、6員環、および7員環により構成されている。それに対して、基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは図32(f)に示すように5員環、6員環、7員環、そして8員環によって構成されている。また結晶粒界は6員環および8員環を介して5員環と7員環が交互に各々の曲率を相殺するように配列して構成されている。銅箔基材への引っ張り張力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンの粒界においては基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの結晶粒界に比べて6員環および8員環を介する頻度が高い。この結果は結晶粒界の各構成が結晶粒界の曲率に影響をもたらす可能性があり、図32(e)に観察されるように結晶粒界を跨いで左右の結晶構造のフォーカスにズレが生じていることがこの曲率の相殺度合に起因していると考えられる。結晶粒界の組成や配列については若干の変化があったが、ひずみの影響を最も受けやすい結晶粒界においては、断裂や破損などの構造変化は見られなかった。

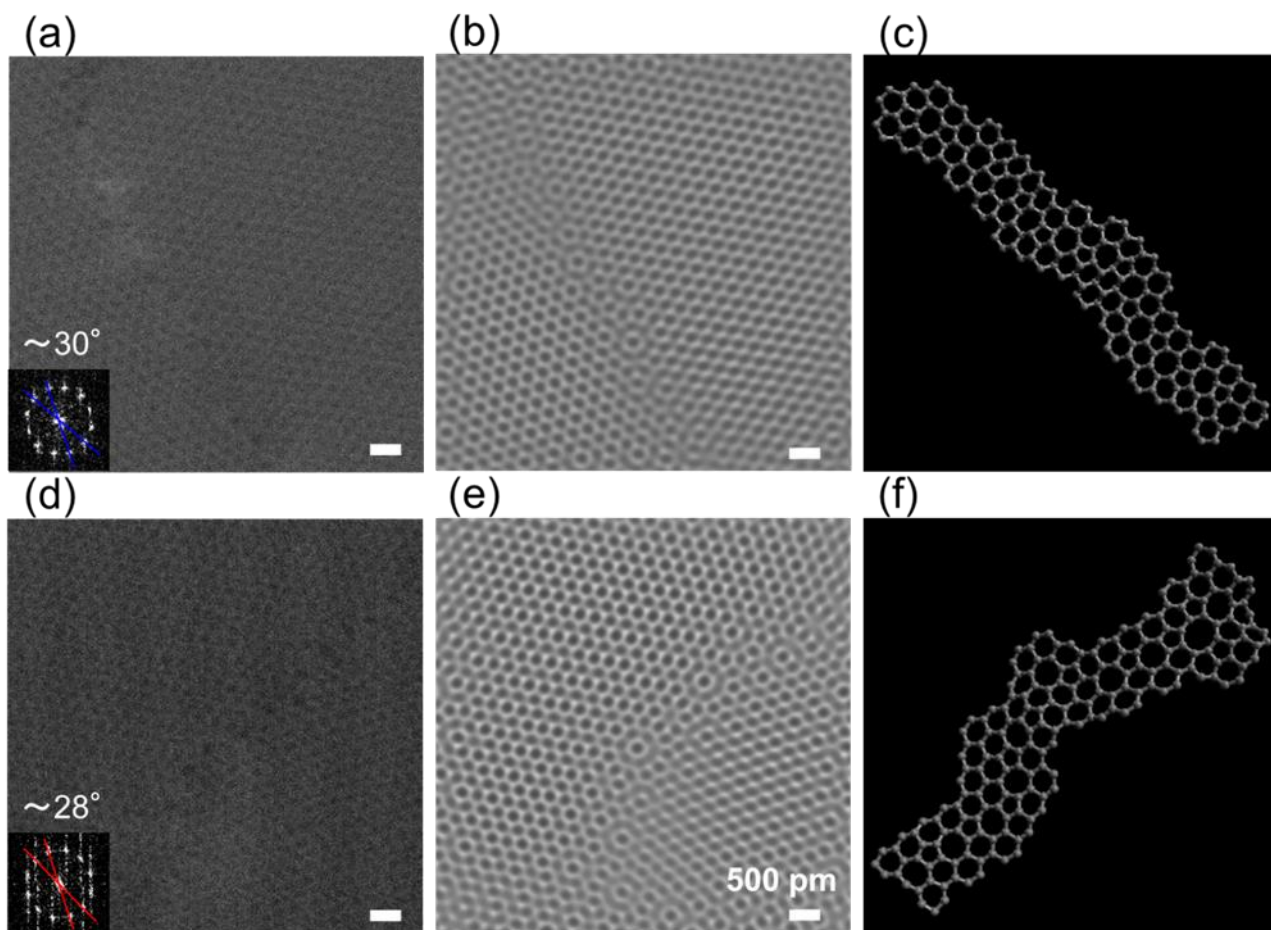


図 32：グラフェン結晶粒界の STEM 観察像 [137]

- (a)、(b)、(c)：低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン
 (d)、(e)、(f)：高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン
 (a)、(d)：ADF 像、(b)、(e)：階調補正処理した IFFT-ADF 像、(c)、(f)：結晶粒界の構造モデル

5-3-3 STEM 観察による C-C 結合距離の解析

図 33(a)は階調補正処理した IFFT-ADF 像であり、6 員環の C-C 結合距離解析のための画像コントラストプロファイルを得るために引いた 6 つのラインを示している。また図 33(b)は図 33(a)の画像コントラストのラインプロファイルに沿った信号強度を示しており、図 33(a)中に示したライン番号および色がそれぞれ対応している。本研究における原子位置と原子間距離は、これら画像コントラスト強度のラインプロファイルを基に特定を行った。図 33(c)に各成長条件で合成したグラフェンの結晶粒界近辺の 6 員環を用いて測定した C-C 結合距離のヒストグラムを示す。測定数は各々 400 本である。銅箔基材に対して引っ張り張力を印加せずに低成長速度で合成したグラフェンの C-C 結合距離の平均は 141.7 pm であり、基材に対して引っ張り応力を印加しながら高成長速度で合成したグラフェンは 141.5 pm であった。STEM 観察および C-C 結合距離の解析における分解能はおよそ 1.0 pm である。また、別領域での結晶粒界の観察による C-C 結合距離においてもほぼ同じプロファイルが確認されている。グラフェンにおける 6 員環の C-C 結合距離の基準を 142 pm とした時、両合成条件において合成したグラフェンの C-C 結合距離の変化は分解能内において顕著な差を見出すことはできなかった。本研究においてラマンスペクトルのピーク位置の解析結果では最大圧縮応力は 0.36% であり、これは C-C 結合距離では 0.5 pm に相当する結果である。従って STEM 観察による C-C 結合距離の解析結果はラマンスペクトルを用いたグラフェンに蓄積する歪みの解析結果と矛盾しない。このことから今後、グラフェンの量産技術開発と合わせて広範囲においてグラフェンの歪み解析にラマン分光法が用いることが可能であることを示している。また最も歪みが蓄積されるとされている結晶粒界においてもラマンスペクトルから解析された歪み量を超えるような大きな歪みが蓄積させていないことが明らかとなった。

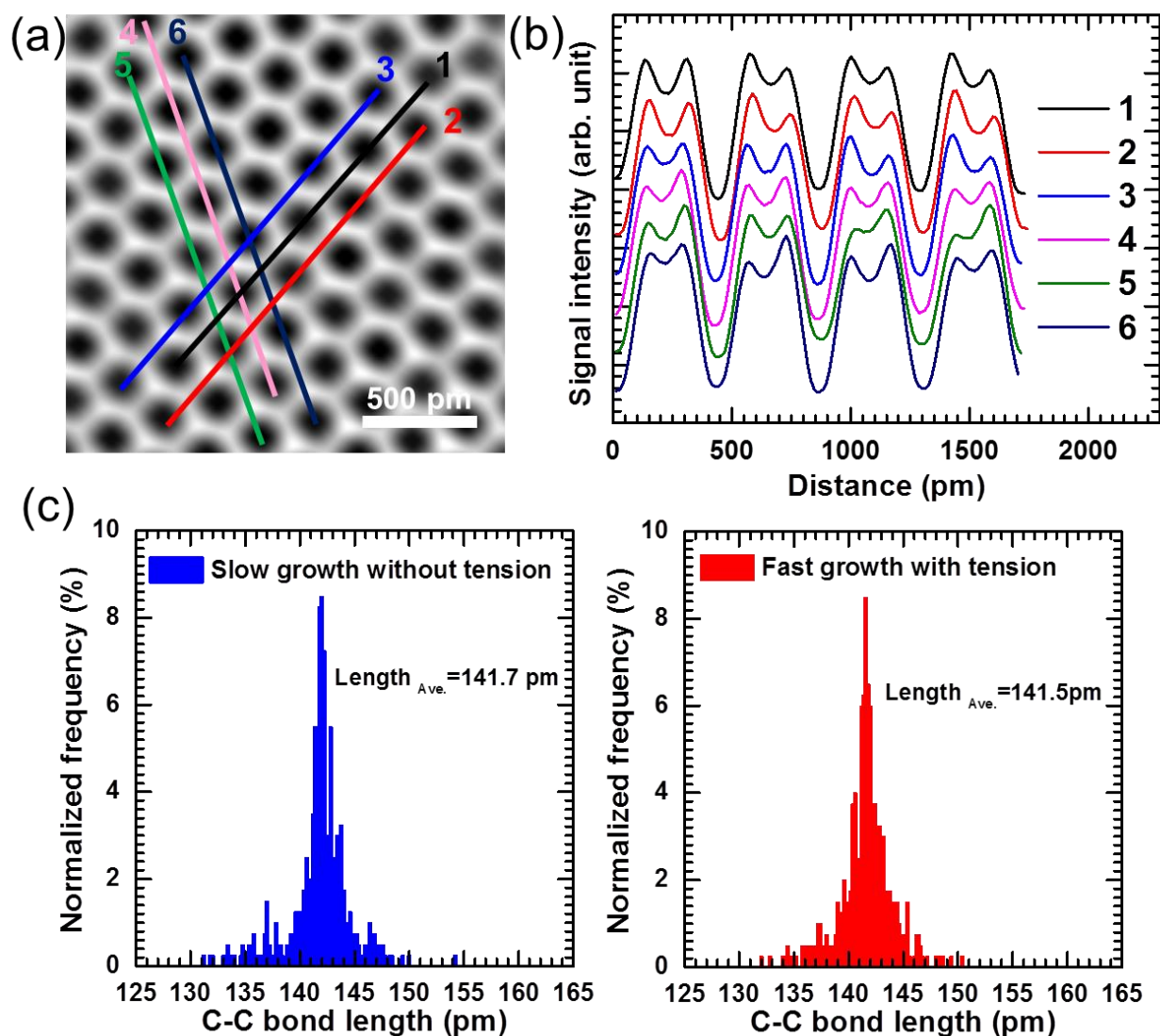


図 33 : STEM 観察像の C-C 結合長解析 [137]

(a) 階調補正した IFFT-ADF 像

(b) 画像コントラストのラインプロファイル((a)のライン番号と色にそれぞれ対応している)

(c) C-C 結合距離のヒストグラム

(青：低成長速度および銅箔基材への張力印加無しで合成したグラフェン)

(赤：高成長速度および銅箔基材への張力印加有りで合成したグラフェン)

5-3-4 グラフェンに残留する歪みとシート抵抗の関係性

ラマン分光から推定されたグラフェンに蓄積されたひずみとグラフェンのシート抵抗との関係を図34(a)、(b)に示す。図34(a)および(b)の横軸は、それぞれGピークおよび2Dピークポジションを基に推定されたグラフェンに蓄積した歪み量であり、歪みとシート抵抗の間には線形関係が確認される。これはグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの圧縮歪みがその電気的特性に影響することを示唆している。グラフェンの結晶粒界と同様に、多結晶CVDグラフェンでは、成長中に生成されたシワもまた電気的特性に重要に関連している [144]。成長中に蓄積する圧縮歪みは、しわなどの静的欠陥の形成に影響を与え、電気特性を劣化させる可能性がある [145]。高温でのグラフェン成長では銅基材の熱膨張に起因した成長中に蓄積する圧縮歪みがより深刻になるため、グラフェンの電気的特性の向上のためには、より低温での合成法の開発が必要であると考えられる。

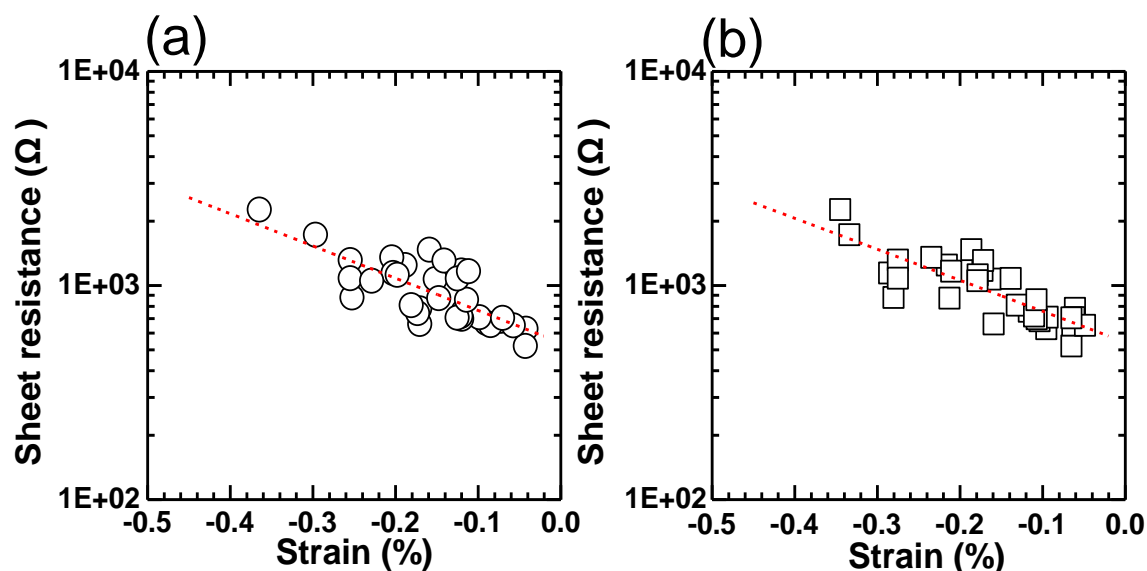


図 34 : ラマンスペクトルから解析したグラフェンの歪みとシート抵抗の関係性 [137]

(a) G ピーク位置より算出した歪み、(b) 2D ピーク位置より算出した歪み

5-4 まとめ

- グラフェンの工業利用を念頭に合成速度および基材への張力を変化させた2つの合成条件によりグラフェンの合成を行い、ラマン分光法およびSTEMによる結晶粒界の観察により合成時に蓄積するグラフェンの歪みに関して評価を行った。
- 得られたラマンスペクトルのピーク位置を用いた歪みの解析から、銅箔基材に対して一軸性の張力を印加してもグラフェンへ蓄積される歪みは銅とグラフェンの熱膨張率の違いに起因する二軸性の歪みであり、また銅箔基材へ張力を印加することでグラフェンへ蓄積される二軸性の歪みが増加することを明らかとした。
- STEMによる結晶粒界の観察結果において、最も歪みが蓄積されると考えられる結晶粒界においてもラマン分光で解析した歪み量を超えるような歪みはないことを明らかとし、ラマン分光法による間接的な歪み解析とSTEMによる直接観察の結果に矛盾がないことを示した。
- グラフェンに蓄積した歪みとシート抵抗とは明らかな線形関係が確認された。このことからグラフェン成長中に蓄積されたグラフェンの歪みが電気特性に影響していることを明らかとした。合成時に蓄積される歪みは銅の熱膨張および基材への応力に起因するため、合成温度の低温化、基材への応力の制御によりグラフェンのさらなる電気特性の向上に期待できることを示した。

第 6 章：本研究の総括および今後の展望

本研究ではプラズマ CVD 法によるグラフェン合成の量産技術の確立を目的に以下の研究を行った。

- 合成用基板の清浄化処理法の開発
- 極低炭素源濃度を用いた水素プラズマ処理による高品質グラフェン合成法の開発
- グラフェン形成初期過程観察によるグラフェン合成におけるプラズマ CVD 法の優位性の解明
- R2R 方式によるプラズマ CVD 合成に向けた合成時に生じるグラフェンの歪み解析

合成用銅箔基材の清浄化処理法の開発においてはスパッタリング収率の小さい He を用いることで、He/H₂ プラズマによる基材の前処理では銅基材表面を覆う酸化膜や防錆処理を効果的に除去可能であり、さらにはスパッタリングにより CVD 反応炉内部の部材がエッチングされることで生じるシリコン、酸素を含む不純物の混入を抑制できることを明らかとした。また、He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材を用いたグラフェン合成において銅表面の清浄化により触媒機能が回復したことで合成したグラフェンの結晶性が向上することを見出した。

プラズマ CVD 法によるグラフェン合成において課題であった結晶サイズの小ささ、結晶性の悪さ、層数制御性を改善するために、合成時に供給する炭素源を極限まで低減させ核形成密度を抑制しグラフェン合成を行った。供給する炭素源を使用する銅箔基材を加熱処理することで銅箔含有炭素源および CVD 反応炉内部の環境下から供給されるコンタミネーションが炭素源となり銅箔基材表面上に堆積することを見出し、水素プラズマ処理を行うことでグラフェンの合成を実施した。本手法により、プラズマ CVD 法によるグラフェンの合成の課題であった結晶サイズ、結晶性、および層数制御性を劇的に改善することに成功した。

合成条件の厳密な制御によりプラズマ CVD グラフェンの形成初期過程観察を行うことでグラフェンの核形成および 2 次元成長速度の観点でプラズマ CVD 法と熱 CVD 法によるグラフェン形成に関して比較を行った。グラフェンの核形成においてはプラズマ CVD 法、熱 CVD 法双方ともに銅表面状態の振る舞いが支配的であることを示した。またプラズマ CVD 法の優位性は 2 次元成長速度に顕著に表れ、プラズマ CVD 法では熱 CVD 法と比べて同程度または、より結晶性の高いグラフェンを格段に早く、低温で合成可能であることを本研究で明らかとした。さらに低温域でのプラズマ CVD 法によるグラフェン 2 次元成長では熱 CVD 法には見られない特長があり、プラズマ CVD 法ではプラズマ中で CH₄ が解離することに起因して低活性化エネルギーでの成長が行われていることを明らかとした。

量産合成の目標である R2R 方式の合成を見据えて、問題点である合成用基材へ応力を掛けることによる合成時に生じるグラフェンへの歪みの影響を明らかにするため、ラマン分光法による歪み解析、STEM 観察による結晶構造、グラフェン歪みとシート抵抗の関係性に関して評価を行った。STEM による結晶粒界の観察結果はラマン分光法によるグラフェンの歪みの解析結果と矛盾せず、今後広範囲での歪みの解析にラマン分光法を用いることができることを示した。さらにラマン分光

法で解析した歪みとシート抵抗には密接な関係があり、この結果から今後合成温度のさらなる低温化や基材への応力の緩和により電気特性が向上すると期待される。特に合成温度の低温化はプラズマ CVD 法を用いるにあたり最も有望な特長の一つであるため、今後、合成温度の低温化も含めさらなる高スループットかつ高品質グラフェンの量産技術の開発が望まれる。

以上、本研究によって今後のグラフェン産業の発展に貢献する重要な知見が得られた。

引用文献

- [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**, (2004) 666-669.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.* **6**, (2007) 183-191.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene”, *Nature* **318**, (1985) 162-163.
- [4] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, (1991) 56-58.
- [5] P. R. Wallace, “The band theory of graphite”, *Phys. Rev.* **71**, (1947) 622-634.
- [6] J. W. McClure, “Diamagnetism of Graphite”, *Phys. Rev.* **104**, (1956) 666-671.
- [7] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, “Band structure of graphite”, *Phys. Rev.* **109**, (1958) 272-279.
- [8] 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* **302**, (2008) 1308.
- [9] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂”, *Nat. Nanotechnol.* **3**, (2008) 206-209.
- [10] A. Akturk and N. Goldsman, “Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene”, *J. Appl. Phys.* **103**, (2008) 053702-1-8.
- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano Lett.* **8**, (2008) 902-907.
- [12] K. Saito, J. Nakamura, and A. Natori, “Ballistic thermal conductance of a graphene sheet”, *Phys. Rev. B* **76**, (2007) 115409-1-4.
- [13] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, and R. S. Ruoff, “Thermal conductivity of isotopically modified graphene”, *Nat. Mater.* **11**, (2012) 203-207.
- [14] C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, and L. Niu, “Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene”, *Anal. Chem.* **81**, (2009) 2378-2382.
- [15] M. Zhou, Y. Zhai, and S. Dong, “Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide”, *Anal. Chem.* **81**, (2009) 5603-5613.
- [16] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science* **321**, (2008) 385-388.
- [17] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, “Mechanical properties of suspended graphene sheets”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, (2007) 2588-2561.

- [18] F. Schwierz, “Graphene transistors”, *Nat. Nanotechnol.* **5**, (2010) 487-496.
- [19] X. Liang, Z. Fu, and S. Y. Chou, “Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer”, *Nano. Lett.* **7**, (2007) 3840-3844.
- [20] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, “100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene”, *Science* **327**, (2010) 662.
- [21] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, and X. Duan, “High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate”, *Nature* **467**, (2010) 305-308.
- [22] Y. J. Park, S.-K. Lee, M.-S. Kim, H. Kim, and J.-H. Ahn, “Graphene-based conformal devices”, *ACS Nano* **8**, (2014) 7655-7662.
- [23] S. Alwarappan, C. Liu, A. Kumar, and C.-Z. Li, “Enzyme-doped graphene nanosheets for enhanced glucose biosensing”, *J. Phys. Chem. C* **114**, (2010) 12920-12924.
- [24] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai, “Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors”, *Langmuir* **26**, (2010) 6158-6160.
- [25] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells”, *Nano Lett.* **8**, (2008) 323-327.
- [26] L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. Zhou, “Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics”, *ACS Nano* **4**, (2010) 2865-2873.
- [27] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, “High efficiency graphene solar cells by chemical doping”, *Nano Lett.* **12**, (2012) 2745-2750.
- [28] 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**, (2012) 105-110.
- [29] N. Li, S. Oida, G. S. Tulevski, S.-J. Han, J. B. Hannon, D. K. Sadana, and T.-C. Chen, “Efficient and bright organic light-emitting diodes on single-layer graphene electrodes”, *Nat. Commun.* **4**, (2013) 2294-1-7.
- [30] 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”, *Nat. Nanotechnol.* **5**, (2010) 574-578.
- [31] 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**, (2011) 091502-1-3.

- [32] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J. S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S. J. Kim, G. H. Ryu, H.-A.-S. Shi, Z. Lee, B. H. Hong, and S. Cho, “Fast synthesis of high-performance graphene films by hydrogen-free rapid thermal chemical vapor deposition”, *ACS Nano* **8**, (2014) 950-956.
- [33] B. W. An, B. G. Hyun, S.-Y. Kim, M. Kim, M.-S. Lee, K. Lee, J. B. Koo, H. Y. Chu, B.-S. Bae, and J. -U. Park, “Stretchable and transparent electrodes using hybrid structures of graphene-metal nanotrough networks with high performances and ultimate uniformity”, *Nano Lett.* **14**, (2014) 6322-6328.
- [34] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene”, *Nature* **490**, (2012) 192-200.
- [35] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”, *Nat. Nanotechnol.* **3**, (2008) 270-274.
- [36] V. Eswaraiyah, S. S. J. Aravinda and S. Ramaprabhu, “Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation”, *J. Mater. Chem.* **21**, (2011) 6800-6803.
- [37] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez, “Epitaxial graphene”, *Solid State Commun.* **143**, (2007) 92-100.
- [38] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide”, *Nat. Matter.* **8**, (2009) 203-207.
- [39] E. Rollings, G. H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. deHeer, and A. Lanzara, “Synthesis and characterization of atomically thin graphene films on a silicon carbide substrate”, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, (2006) 2172-2177.
- [40] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, “Epitaxial graphene on Cu(111)”, *Nano Lett.* **10**, (2010) 3512-3516.
- [41] P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium”, *Nat. Matter.* **7**, (2008) 406-411.
- [42] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. S. Pei, “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008) 113103-1-3.
- [43] A. N. Obraztsov, “Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale”, *Nat. Nanotechnol.* **4**, (2009) 212-213.

- [44] B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, and S. Mizuno, “Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD”, *Carbon* **50**, (2012) 57-65.
- [45] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara, and M. Hasegawa , “Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, (2013) 063001-1-8.
- [46] 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**, (2009) 1312-1314.
- [47] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, “Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction”, *Phys. Rev. B* **80**, (2009) 245411-1-10.
- [48] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy”, *Nano Lett.* **10**, (2010) 751-758.
- [49] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Phys. Rep.* **409**, (2005) 47-99.
- [50] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite”, *Phys. Rev. B* **78**, (2008) 081406(R)-1-4.
- [51] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, (2007) 1276-1290.
- [52] 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**, (2006) 187401-1-4.
- [53] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene”, *Phys. Rep.* **473**, (2009) 51-87.
- [54] T. Hesjedal, “Continuous roll-to-roll growth of graphene films by chemical vapor”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011) 133106-1-3.
- [55] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umez, 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**, (2013) 023112-1-4.
- [56] 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**, (2012) 2615-2619.

- [57] 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**, (2011) 1441-1447.
- [58] G. H. Han, F. Güneş, 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**, (2011) 4144-4148.
- [59] M. L. Hartenstein, S. J. Cristopher, and 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**, (1999) 1039-1045.
- [60] P. Sigmund, “Theory of sputtering. I. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*”, *Phys. Rev.* **184**, (1969) 383-416.
- [61] 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**, (2007) 71-77.
- [62] R. Kato, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara, M. Hasegawa, “Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, (2014) 015505-1-6.
- [63] H. Sugai, I. Ghanashev, and M. Nagatsu, “High-density flat plasma production based on surface waves”, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, (1998) 192-205.
- [64] H. Sugai, I. Ghanashev, and K. Mizuno, “Transition of electron heating mode in a planar microwave discharge at low pressures”, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000) 3523-3525.
- [65] 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**, (2006) 337-346.
- [66] 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. B* **82**, (2010) 125460-1-8.
- [67] 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**, (2011) 833-838.
- [68] 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* **37**, (2004) 81-85.
- [69] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, and M. T. Czyzyk, “Electrical structure of Cu_2O and CuO ”, *Phys. Rev. B* **38**, (1988) 11322-11330.
- [70] 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**, (1999) 2806-2808.
- [71] S. K. Chawla, N. Sankarraman, and J. H. Payer, “Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu O S H compounds”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **61**, (1992) 1-18.
- [72] B. Balamurugan, B. R. Mehta, and S. M. Shivaprasad, “Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu_2O ”, *Appl. Phys. Lett.* **79**, (2001) 3176-3178.
- [73] 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**, (2005) 9506-9511.
- [74] 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**, (2003) 1067-1071.
- [75] 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. Interface Anal.* **39**, (2007) 926-936.
- [76] 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**, (2013) 031603-1-5.
- [77] 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**, (2011) 3242-3249.
- [78] 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**, (1996) 161-165.
- [79] 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**, (2010) C52-C60.
- [80] 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**, (1999) 49-59.
- [81] T. Terasawa and K. Saiki, “Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Carbon* **50**, (2012) 869-874.

- [82] R. Kato, K. Tsugawa, Y. Okigawa, M. Ishihara, T. Yamada, M. Hasegawa, “Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas”, *Carbon* **77**, (2014) 823-828.
- [83] 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**, (2015) 60-66.
- [84] L. J. van der Pauw, “Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape”, *Philips Res. Repts.* **13**, (1958) 1-9.
- [85] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science and Engineering: R: Reports.* **37**, (2002) 129-281.
- [86] 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”, *Phys. Rev. B* **77**, (2008) 245408-1-9.
- [87] 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**, (2012) 8241-8249.
- [88] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition”, *Nano Lett.* **9**, (2009) 30-35.
- [89] S. Lee, K. Lee, and Z. Zhong, “Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition”, *Nano Lett.* **10**, (2010) 4702-4707.
- [90] S. Lee, K. Lee, C.-H. Liu, and Z. Zhong, “Homogeneous bilayer graphene film based flexible transparent conductor”, *Nanoscale* **4**, (2012) 639-644.
- [91] 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**, (2013) 153106-1-4.
- [92] K. Yan, H. Peng, Y. Zhou, H. Li, and Z. Liu, “Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition”, *Nano Lett.* **11**, (2011) 1106-1110.
- [93] W. Liu, S. Kraemer, D. Sarkar, H. Li, P. M. Ajayan, K. Banerjee, “Controllable and Rapid Synthesis of High-quality and large-area bernal stacked bilayer graphene using chemical vapor deposition”, *Chem. Mater.* **26**, (2014) 907-915.
- [94] L. Brown, R. Hovden, P. Huang, M. Wojcik, D. A. Muller, and J. Park, “Twinning and twisting of tri-

and bilayer graphene”, *Nano Lett.* **12**, (2012) 1609-1615.

- [95] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. M. Vogel, E. Voelk, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process”, *Nano Lett.* **10**, (2010) 4328-4334.
- [96] J. Heo, H. J. Chung, S.-H. Lee, H. Yang, D. H. Seo, J. K. Shin, U-In Chung, S. Seo, E. H. Hwang, and S. D. Sarma, “Nonmonotonic temperature dependent transport in graphene grown by chemical vapor deposition”, *Phys. Rev. B* **84**, (2011) 035421(1)-035421(7).
- [97] Y. S. Kim, J. H. Lee, Y. D. Kim, S.-K. Jerng, K. Joo, E. Kim, J. Jung, E. Yoon, Y. D. Park, S. Seo, and S.-H. Chun, “Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Nanoscale* **5**, (2013) 1221-1226.
- [98] Y. S. Woo, D. H. Seo, D.-H. Yeon, J. Heo, H.-J. Chung, A. Benayad, J.-G. Chung, H. Han, H.-S. Lee, S. Seo, and J.-Y. Choi, “Low temperature growth of complete monolayer graphene films on Ni-doped copper and gold catalysts by a self-limiting surface reaction”, *Carbon* **64**, (2013) 315-323.
- [99] 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**, (2016) 1008-1013.
- [100] Y. Setuhara, T. Shoji, A. Ebe, S. Baba, N. Yamamoto, K. Takahashi, K. Ono, and S. Miyake, “Development of internal-antenna- driven large-area RF plasma sources using multiple low-inductance antenna units”, *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, (2003) 33-39.
- [101] K. Takenaka, Y. Setsuhara, K. Nishisaka, A. Ebe, S. Sugiura, K. Takahashi, and K. Ono, “Characterization of inductively-coupled RF plasma sources with multiple low inductance antenna units”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, (2006) 8046-8049.
- [102] M. Ishihara, Y. Koga, J. Kim, K. Tsugawa, and M. Hasegawa, “Direct evidence of advantage of Cu(111) for graphene synthesis by using Raman mapping and electron backscatter diffraction”, *Mater. Lett.* **65**, (2011) 2864-2867.
- [103] A.T. Murdock, A. Koos, T. B. Britton, L. Houben, T. Batten, T. Zhang, A. J. Wilkinson, R. E. Dunin-Borkowski, C. E. Lekka, and N. Grobert, “Controlling the orientation, edge geometry, and thickness of chemical vapor deposition graphene”, *ASC Nano* **7**, (2013) 1351-1359.
- [104] D. Yamasaki, S. Kado, B. Xiao, Y. Iida, S. Kajita, and S. Tanaka, “Experimental evaluation of predissociation rate in v.4 state usable for analysis H₂ Fulcher-a band emission”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, (2006) 044501-1-5.
- [105] F. Tochikubo, T. Makabe, S. Kakuta, and A. Suzuki, “Study of the structure of radio frequency glow discharges in CH₄ and H₂ by spatiotemporal optical emission”, *J. Appl. Phys.* **71**, (1992) 2143-2150.

- [106] E. Abdel-Fattah, and H. Sugai , “Combined effects of gas pressure and exciting frequency on electron energy distribution functions in hydrogen capacitively coupled plasmas”, *Phys. Plasmas* **20**, (2013) 023501-1-9.
- [107] C. Gomez-Aleixandre, O. Sanchez, A. Castro, and J. M. Albella , “Optical emission characterization of CH₄ + H₂ discharges for diamond deposition”, *J. Appl. Phys.* **74**, (1993) 3752-3757.
- [108] A. Pastol, and Y. Catherine, “Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH₄ plasma used for a-C: H deposition”, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **23**, (1990) 799-805.
- [109] H. Kim, C. Mattevi, M. R. Calvo, J. C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C. F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, and E. Saiz, “Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu”, *ACS Nano* **6**, (2012) 3614-3623.
- [110] I. Vlassioug, S. Smirnov, M. Regmi, S.P. Surwade, N. Srivastava, R. Feenstra, G. Eres, C. Parish, N. Lavrik, P. Datskos, S. Dai, and P. Fulvio, “Graphene nucleation density on copper: fundamental role of background pressure”, *J. Phys. Chem. C* **117**, (2013) 18919-18926.
- [111] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, “Diffusion in copper and copper alloys Part I. Volume and surface self-diffusion in copper”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (2), (1973) 643-655.
- [112] H. P. Bonzel, and N. A. Gjostein, “Surface self-diffusion measurements on copper”, *Phys. Stat. Sol.* **25**, (1968) 209-222.
- [113] H. N. Hersh, “The vapor pressure of copper”, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, (1953) 1529-1531.
- [114] B. Wei, Z. Chen, X. Wang, D. Lu, S. Lin, R. Hutton, and Y. Zou, “The relative cross section and kinetic energy distribution of dissociation processes of methane by electron impact”, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **46**, (2013) 215205-1-6.
- [115] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, and J. Yang, “First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces”, *J. Phys. Chem.* **115**, (2011) 17782-17787.
- [116] G. Gajewski, and C.-W. Pao, “Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface”, *J. Chem. Phys.* **135**, (2011) 064707-1-9.
- [117] O. V. Yazyev, and A. Pasquarello, “Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008) 156102-1-4.
- [118] P. Wu, W. Zhang, Z. Li, J. Yang, and J. G. Hou, “Communication: coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: emergence of a stable bridging-metal structure motif”, *J. Chem. Phys.* **133**, (2010) 071101-1-4.
- [119] K. Hayashi, S. Sato, M. Ikeda, C. Kaneta, and N. Yokoyama, “Selective graphene formation on copper twin crystals”, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, (2012) 12492-12498.

- [120] P. Wu, Y. Zhang, P. Cui, Z. Li, J. Yang, and Z. Zhang, “Carbon dimers as the dominant feeding species in epitaxial growth and morphological phase transition of graphene on different Cu Substrate”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, (2015) 216102-1-5.
- [121] P. Gaillard, T. Chanier, L. Henrard, P. Moskovkin, and S. Lucas, “Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper”, *Surf. Sci.* **637-638**, (2015) 11-18.
- [122] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, and B. Kleinsorge, “Low-temperature of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 135-137.
- [123] S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson, “Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth”, *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005) 036101-1-4.
- [124] L. Meng, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R.-F. Dou, J.-C. Nie, and L. He, “Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, (2013) 251610-1-4.
- [125] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang, “Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors”, *ACS Nano* **5**, (2011) 3645-3650.
- [126] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation”, *Phys. Rev. B* **79**, (2009) 205433-1-8.
- [127] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, “Compression behavior of single-layer graphenes”, *ACS Nano* **4**, (2010) 3131-3138.
- [128] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, “Stretchable graphene: A close look at fundamental parameters through biaxial straining”, *Nano Lett.* **10**, (2010) 3453-3458.
- [129] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene”, *Nat. Commun.* **3**, (2012) 1024-1-8.
- [130] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, “Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: Bubbles and balloons”, *Nano Lett.* **12**, (2012) 617-621.
- [131] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac, “Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation”, *Carbon* **68**, (2014) 440-451.
- [132] C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S.V. Rotkin, and C. Stampfer, “Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene”, *Nat. Commun.* **6**, (2015) 8429-1-7.

- [133] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth , “The structure of suspended graphene sheets”, *Nature* **446**, (2007) 60-63.
- [134] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. A. Muller, “Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts”, *Nature* **469**, (2011) 389-392 .
- [135] H. I. Rasool, C. Ophus, W. S. Klug, A. Zettl, and J. K. Gimzewski, “Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene”, *Nat. Commun.* **4**, (2013) 2811-1-7.
- [136] Z. Liu, Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, P.-W. Chiu, S. Iijima, and K. Suenaga, “In situ observation of step-edge in-plane growth of graphene in a STEM”, *Nat. Commun.* **5**, (2014) 4055-1-7.
- [137] R. Kato, Y. Koga, K. Matsuishi, and M. Hasegawa, “Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to-roll production by scanning transmission electron microscopy and Raman spectroscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys. Rapid Communications.* **56**, (2017) 030307-1-4.
- [138] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations”, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992) 10024-10035.
- [139] R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr, “Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites”, *Solid State Commun.* **39**, (1981) 341-344.
- [140] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, “Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, (2007) 166802-1-4.
- [141] Y. Li, “Probing the response of Two-dimensional crystal by optical spectroscopy”, *Springer Theses*, Switzerland (2016) p 9-18.
- [142] A. Shekhawat and R. O. Ritchie, “Toughness and strength of nanocrystalline graphene”, *Nat. Commun.* **7**, (2016) 10546-1-8.
- [143] Z. Song, V. I. Artyukhov, B. I. Yakobson, and Z. Xu, “Pseudo Hall–petch strength reduction in polycrystalline graphene”, *Nano Lett.* **13**, (2013) 1829-1833.
- [144] B. Vasić, A. Zurutuza, and R. Gajić, “Spatial variation of wear and electrical properties across wrinkles in chemical vapour deposition graphene”, *Carbon* **102**, (2016) 304-310.
- [145] Z. Pan, N. Liu, L. Fu, and Z. Liu, “Wrinkle engineering: A new approach to massive graphene nanoribbon arrays”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, (2011) 17578-17581.

謝辞

本学位論文の執筆にあたり多くの貴重なご指導、ご教授を賜りました、筑波大学大学院数理物質科学研究科教授 松石清人博士に心より感謝申し上げます。松石清人教授には学部生時代にご指導いただき、また博士後期課程に進学するにあたり指導教官を快く引き受けて頂いたことに心より感謝申し上げます。学位論文の審査にあたり、ご多忙の中、副査を務めていただき貴重なご指導とご助言をいただきました筑波大学大学院数理物質科学研究科、中村潤児教授、木塚徳志教授、近藤剛弘准教授に深く感謝いたします。

また博士課程後期進学という貴重な機会を与えていただき、日々の研究全般にわたる多大なご支援、ご指導を賜りました産業技術総合研究所炭素系薄膜材料グループ長兼単層 CNT 融合新材料研究開発機構(TASC)グラフェン事業部本部長 長谷川雅考博士に深く感謝いたします。長谷川博士の日々の温かいご指導、ご教授を通じて、研究の醍醐味、基礎研究の重要性など多くのことを学ばせていただけたことは今後の人生の糧になるものであります。心より感謝申し上げます。また日々の研究だけでなく、日常の生活においても多くのご支援、ご指導を賜りました単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)グラフェン事業部 古賀義紀博士に深く感謝いたします。古賀博士のご指導、ご教授を通じて研究の意義や理解を深めることに加え、新しいことを成し遂げる難しさ、楽しさを改めて知ることができました。心より感謝申し上げます。また、研究の遂行にあたり、多くのご支援、ご指導を賜りました産業技術総合研究所炭素系薄膜材料グループ主任研究員 石原正統博士、同グループ主任研究員 山田貴壽博士、同グループ研究員 沖川侑揮博士、コーンズテクノロジー株式会社ダイヤ成膜装置部アプリケーションマネージャー 津川和夫博士に深く感謝いたします。また日々の研究業務において単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)グラフェン事業部の研究員、事務局の皆様方には多くの温かい支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

業績リスト

査読付き学術論文

筆頭著者論文

- Ryuichi Kato, Kazuo Tsugawa, Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, and Masataka Hasegawa, “Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperature”, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, (2014) 015505-1-015505-6.
- Ryuichi Kato, Kazuo Tsugawa, Yuki Okigawa, Masatou Ishihara, Takatoshi Yamada, and Masataka Hasegawa, “Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas”, Carbon **77**, (2014) 823-828.
- Ryuichi Kato, Satoshi Minami, Yoshinori Koga, and Masataka Hasegawa, “High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance”, Carbon **96**, (2016) 1008-1013.
- Ryuichi Kato, Yoshinori Koga, Kiyoto Matsuishi, and Masataka Hasegawa, “ Strain analysis of plasma CVD graphene for roll-to-roll production by scanning transmission electron microscopy and Raman spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. Rapid Communications. **56**, (2017) 030307-1-4.

共著者論文

- Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, and Masataka Hasegawa, “Electrical properties and domain sizes of graphene films synthesized by microwave plasma treatment”, Carbon **82**, (2015) 60-66.
- Masataka Hasegawa, Ryuichi Kato, Yuki Okigawa, Satoshi Minami, Masatou Ishihara, and Takatoshi Yamada, “Synthesis of Flexible Graphene Transparent Conductive Films By Using Plasma Technique”, Proceedings of the 22nd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices -TFT Technologies and FPD Materials- (AM-FPD2015) 49-52, July 2015.
- Yuki Okigawa, Ryuichi Kato, Takatoshi Yamada, Masatou Ishihara, and Masataka Hasegawa, “Effects of outgassing on graphene synthesis by plasma treatment” , Carbon **108**, (2016) 351-355.
- 長谷川 雅考, 津川 和夫, 加藤 隆一, 古賀 義紀, 石原 正統, 山田 貴壽, 沖川 侑揮, “プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積CVD合成ー高スループットプロセスを目指してー”, Synthesiology **9** (3), (2016) 124-138.

口頭発表資料

- 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 30a-G12-7 2013 年 3 月
題目「グラフェン CVD 用銅基板の He/H₂ プラズマ処理」
加藤隆一、津川和夫、山田貴壽、長谷川雅考

- 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research 11p-A4-O1 2013 年 9 月
Title 「High-quality Graphene synthesis of Plasma CVD using Ultimately Low-concentration of Carbon source」
Ryuichi Kato, Kazuo Tsugawa, Masatou Ishihara, Yuki Okigawa, Takatoshi Yamada, and Masataka Hasegawa
- 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 17a-B1-3 2013 年 9 月
題目「超低炭素濃度プラズマ CVD 法による高品質グラフェン合成」
加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
- 第 27 回ダイヤモンドシンポジウム 109 2013 年 11 月
題目「プラズマ CVD 法による極低炭素源を用いた高品質グラフェン合成」
加藤隆一、津川和夫、石原正統、沖川侑揮、山田貴壽、長谷川雅考
- 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 20p-E2-5 2014 年 3 月
題目「プラズマ CVD グラフェンの成長初期過程観察」
加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
- 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-B3-12 2014 年 9 月
題目「プラズマ CVD 法による選択的 2 層グラフェンの合成」
加藤隆一、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
- 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 12p-D7-22 2015 年 3 月
題目「量産に向けたプラズマ CVD グラフェンの成長初期過程観察」
加藤隆一、南聡史、沖川侑揮、石原正統、山田貴壽、長谷川雅考
- 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 14p-2T-7 2015 年 9 月
題目「プラズマ CVD による低活性化エネルギーのグラフェン成長プロセス」
加藤隆一、南聡史、長谷川雅考

特許

- 特願 2014-117973
グラフェン透明導電膜の製造方法及び該方法により製造されたグラフェン透明導電膜
発明者 長谷川雅考 加藤隆一 津川和夫 石原正統 沖川侑揮 山田貴壽
- 特願 2014-151102
グラフェン膜の製造装置
発明者 長谷川雅考 加藤隆一