

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2012～2014
課題番号：24360015
研究課題名(和文) プラズマ照射下その場原子分解能観察による垂直成長ナノグラフェン成長素過程の解明

研究課題名(英文) Study on initial growth mechanism of vertically-grown nanographene observed by in-situ TEM

研究代表者
近藤 博基 (KONDO, HIROKI)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノウォール(CNW)成長過程を、気相から表面反応に至るまでの系全体で明らかにした。そのために、プラズマの気相計測と、原子分解能での成長表面の組成分析と構造解析とを駆使し、環境制御型超高压電子顕微鏡に導入可能な小型プラズマ源の開発、それをを用いたプラズマ照射下でのナノグラフェンの核発生、垂直成長の過程のその場観察手法の確立、X線光電子分光などによるプラズマ照射表面の元素組成・化学結合状態の変化の解析に取り組んだ。具体的には、CNWの初期成長過程や成長後において、フッ素ラジカル処理やOHラジカル処理などが、CNW表面の組成分析・化学結合状態、結晶構造に及ぼす効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Growth processes and mechanisms of carbon nanowalls (CNW) were investigated. Employing plasma diagnostic techniques and surface composition and structure analyses methods, we developed compact radical source, which can be installed to "Reaction science high-voltage scanning transmission electron microscope" (Nagoya University). And, in-situ observation technique of nanographene nucleation and growth processes at the CNW growth by plasma-enhanced chemical vapor deposition method. Surface composition change and binding structure change were also investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. Effects of fluorine and hydroxide radicals exposed to CNW surfaces were clarified. Selective growth of CNW of patterned metal electrodes were also studied.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：プラズマ 透過型電子顕微鏡 グラフェン その場観察 X線光電子分光法

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノウォール (CNW) は、カーボンナノチューブ (CNT) やフラレンに代表されるカーボンナノ構造体の 1 種であり、基板に対して垂直に成長した積層グラフェンシートで構成されている (図 1)。グラフェンシート由来の優れた電気的特性に加え、その特徴的な構造 (幅: ~数 nm、高さ: 数十 nm ~ 数 μm) に由来する極めて大きなアスペクト比 (10 ~ 1000) と比表面積を有することから、電子放出素子、ガスセンサー、固体燃料電池用触媒電極材料など、様々な応用が期待されている (Mineo Hiramatsu and Masaru Hori, "Carbon Nanowalls, Synthesis and Emerging Applications", Springer Wien, 2010)。また一般にグラフェンシートが高温 (1300 ~ 1600°C) で形成されるのに対し、CNW は 600°C 程度の比較的低温でのプラズマ支援化学気相堆積法 (PECVD) によって形成可能である。我々は、ラジカル注入型 PECVD という新しい成長装置を開発し、精密なラジカル制御によって、再現性および構造制御性の高い CNW 成長方法を確立している (S. Kondo, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 26, 1294-1300, 2008)。また高輝度放射光施設 SPring-8 における実験から、低い形成温度にも関わらず、CNW 中のグラフェンシートが極めて高い結晶性を持つことを明らかにした (業績: Paper No.1)。更に電気伝導の温度依存性から、CNW が半導体的な電子構造 (エネルギーバンドギャップ) と電気伝導特性を有すること、B や N の添加によって伝導度制御が可能なることを明らかにした (W. Takeuchi, et al., Phys. Status Solidi A 207, No. 1, 139-143, 2010)。このように、我々は CNW の構造および電気的特性が制御可能であることを既に見出し、基本的な制御手法もほぼ確立している。一方、CNW の特徴的なナノ構造を本質的に決定している成長過程は十分明らかになっていなかった。グラフェンシートや CNT の成長と異なり、CNW の成長では触媒金属を必要としない。イオンや水素 (H) ラジカルの照射、それに伴うフッ素 (F) など不純物原子の引き抜きによって、アモルファスカーボン (a-C) 膜中でナノグラフェンの核発生を誘起するものと考えられる。しかし、ナノグラフェンの核発生、その後の垂直成長、CNW 独特のグラフェンシートの折れ曲がりや分岐構造の形成機構は明らかではなかった。

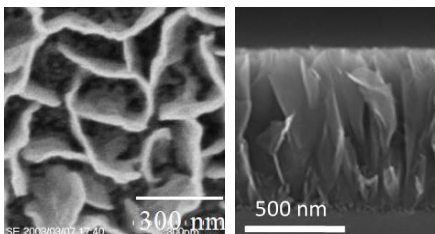


図 1 カーボンナノウォール表面の走査電子顕微鏡像

2. 研究の目的

これまでに、イオン衝撃や、H ラジカルによる終端元素 (F など) の引き抜きが、ナノグラフェンの核発生やグラフェンの垂直成長促進に本質的な寄与を及ぼしていることが明らかとなっている。しかし、どの程度のラジカル密度、イオンフラックス・エネルギーを照射した場合に、何処でナノグラフェンの核発生が生じるのか、CNW 特有のグラフェンの折れ曲がり構造や分岐構造と F 等の終端元素 (不純物元素) との関連は明らかでない。プラズマプロセスでは、プラズマをオフした後のガス種の吸着が生じる。また大気曝露による O₂ や H₂O の吸着もあり、プロセス後の ex-situ 評価ではナノグラフェンの核発生や成長過程を正しく理解することが出来ない。そこで本研究では、原子レベルの空間分解能を有する環境制御型高分解能電子顕微鏡と X 線光電子分光装置などを駆使した原子レベル解析により、何処でナノグラフェンの核発生が生じるか、F などの不純物元素が何処に在り、グラフェンの折れ曲がり構造や分岐構造の形成とどのように関連しているかを、イオンやラジカルの照射条件との定量的相関の中から明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、PECVD 法におけるカーボンナノウォール成長過程を、気相から表面反応に至るまでの系全体で定量的に明らかにし、反応速度論を構築した。そのために、プラズマの定量的な気相計測と、原子分解能での成長表面の組成分析と構造解析とを駆使し、ラジカル制御機能付きカテーテル型プラズマ源を導入した。ラジカルの絶対密度、イオンのフラックスおよびエネルギーの定量的解析、環境制御型超高压電子顕微鏡に導入可能な小型プラズマ源の開発、それをを用いたプラズマ照射下でのナノグラフェンの核発生、垂直成長の過程のその場観察手法の確立、X 線光電子分光などによる、プラズマ照射表面の元素組成・化学結合状態の変化の in-situ 原子分解能解析に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究で新規設計・作製した活性種制御カテーテル型プラズマ源について、名古屋大学・反応科学超高压走査透過電子顕微鏡 (JEM-1000K RS) への設置準備ならびに軽量化構造の検討・改修を進めた。同プラズマ源は、反応科学超高压走査透過電子顕微鏡の試料棒内に設置可能な、外形 2mm のカテーテル型・特殊プラズマ源である。周波数 2.45GHz のマイクロ波を用いており、大気圧を含む高压条件下で、安定的に高密度な Ar および H₂ ガスプラズマを生成可能な事を確認した (図 2 及び 3)。また、マイクロ波電源ならびに生成したプラズマからの電磁波ノイズが反応科学透過電子顕微鏡の動作には影響しないことも確認した。プラズマ源としての安定

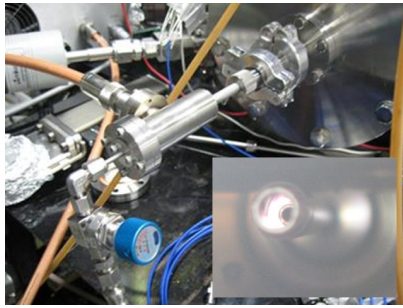


図2 カテーテル型プラズマ源(ガス・電力挿入部および先端部)

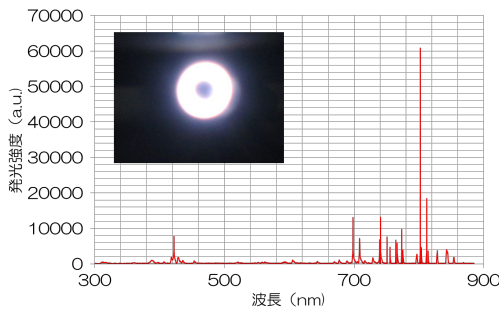


図3 カテーテル型プラズマ源で生成したArプラズマにおける発光スペクトル (Ar: 50sccm, 圧力: 0.1 Torr, マイクロ波パワー: 60W)

性能は確認された一方で、反応科学超高压走査透過電子顕微鏡に接続し、電子顕微鏡観察を実施するにあたって、問題があることが判明した。具体的には、試料棒全体の重量が大き過ぎること、高周波電力供給用ケーブルの剛性によって、試料棒先端部の微小動作が困難となることがわかった。そこで、試料棒全体の軽量化と、より剛性の低い電源ケーブルへの変更など、改良を施し、放電特性の評価を進めた。例えば、剛性が低い一方で耐圧・耐電流性能が低い小径ケーブルでは、マイクロ波印加時において、ケーブルや接続端子付近での発熱が懸念される。そこで電源ケーブルへの負荷が抑制しつつ、安定的な放電条件の探索と併に、パルス波印加による発熱抑制効果なども詳細に検討した。

一方、CNWの初期成長過程や成長後において、フッ素ラジカル処理やOHラジカル処理などが、CNW表面の組成分析・化学結合状態、結晶構造に及ぼす効果についても、X線光電子分光法(XPS)によって明らかにした。例えば、OHラジカルがCNW側壁で選択的反応し、顕著な表面化学組成、形態変化を起こすことが明らかとなった。図4は、成長後のCNWに対して換算水素水処理(H_2O_2)を施した場合における、CNW表面の形態変化を観察した走査電子顕微鏡像である。 H_2O_2 処理によって、CNW表面に特徴的な凹凸構造が形成されていることがわかる。このような凹凸形状の形成は、酸素ラジカル処理などでは見られなかつ

た現象であり、OHラジカル特有の表面反応が生じた結果と考えられる。

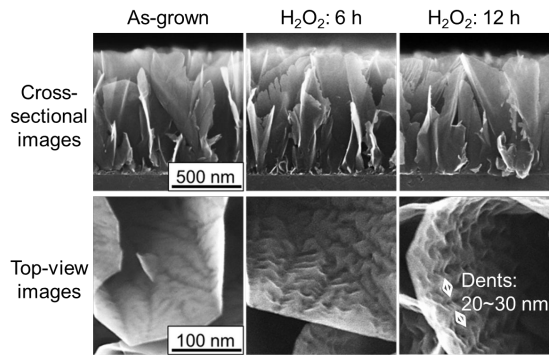


図4 過酸化水素水処理によるカーボンナノウォール表面の形態変化(走査電子顕微鏡像)

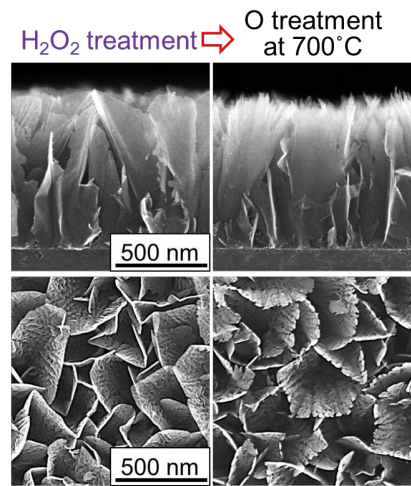


図5 過酸化水素水処理後の酸素ラジカル処理がカーボンナノウォール表面の形態に及ぼす変化(走査電子顕微鏡像)

また特に NO/F_2 混合ガスを用いた活性種処理においては、顕著な表面化学組成、形態変化が見られた。さらに、ナノギャップを有するパターン基板上での成長によって、位置及び形状の選択成長機構に関する研究を進めた。今後、これらの結果もフィードバックして、素過程の解明に繋げる事が可能になるものと期待される。また同試料の電気的特性の評価も展開した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8件)

Hitoshi Watanabe, Hiroki Kondo, Yukihiro Okamoto, Mineo Hiramatsu, Makoto Sekine, Yoshinobu Baba, and Masaru Hori, Carbon nanowall scaffold to control culturing of cervical cancer cells, Appl. Phys. Lett. 査読有,

Vol. 105, 2014, pp.244105:1-4, DOI: 10.1063/1.4902054
Hyung Jun Cho, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Mineo Hiramatsu, and Masaru Hori, Density Control of Carbon Nanowalls Grown by CH₄/H₂ plasma and Their Electrical Properties, Carbon, 査読有, Vol. 68, 2014, pp.380-388, DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.014
Hironao Shimoeda, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Mineo Hiramatsu, Makoto Sekine, and Masaru Hori, Nanostructure modification to carbon nanowall surface employing hydrogen peroxide solution, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 53, No. 4, 2014, pp.040305:1-4, DOI: 10.7567/JJAP.53.040305
Hyung Jun Cho, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, Mineo Hiramatsu, and Masaru Hori, Effects of nitrogen plasma post-treatment on electrical conduction of carbon nanowalls, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 53, No. 4, 2014, pp.040307:1-4, DOI: 10.7567/JJAP.53.040307
Hironao Shimoeda, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Mineo Hiramatsu, Makoto Sekine, and Masaru Hori, Hierarchical regrowth of flowerlike nanographene sheets on oxygen-plasma-treated carbon nanowalls, Appl. Phys. Express, 査読有, Vol. 7, No. 4, 2014, pp.046201:1-4, DOI: 10.7567/APEX.7.046201
Hironao Shimoeda, Hiroki Kondo, Kenji Ishikawa, Mineo Hiramatsu, Makoto Sekine, and Masaru Hori, Atomic Oxygen Etching from the Top Edges of Carbon Nanowalls, Appl. Phys. Express, 査読有, Vol. 6, No. 9, 2013, pp.095201:1-4, DOI: 10.7567/APEX.6.095201
H. Watanabe, H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Sekine, S. Kumar, K. Ostrikov, M. Hori, Surface Chemical Modification of Carbon Nanowalls for Wide-Range Control of Surface Wettability, Plasma Process. Polym. 査読有, Vol. 10, No. 7, 2013, pp.582-592, DOI: 10.1002/ppap.201200141
H. Watanabe, H. Kondo, M. Sekine, M. Hiramatsu, M. Hori, Control of Super Hydrophobic and Super Hydrophilic Surfaces of Carbon Nanowalls Using Atmospheric Pressure Plasma Treatments, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, 2012, pp. 01AJ07:1-4, DOI:

10.1143/JJAP.51.01AJ07

(学会発表)(計 47 件)

Masakazu Tomatsu, Mineo Hiramatsu, Hiroki Kondo, Masaru Hori, Fabrication of Graphene Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, A2-P-29L (March 30, 2015), 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 8th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science, Nagoya University, Aichi, Japan, March 26-31, 2015
H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Plasma-Enhanced Synthesis and Esge-Modification of Carbon Nanowalls for Nano-Bio Applications, 11:00 AM G3.06 (December 4, 2014), 2014 Materials Research Society Fall Meeting and Exhibit, Boston, Massachusetts, USA,, November 30-December 5, 2014
HIROKI KONDO, Hironao Shimoeda, Kenji Ishikawa, Mineo Hiramatsu, Makoto Sekine, Masaru Hori, Anisotropic etching and structural modification of carbon nanowalls by oxygen-related radicals, PO4084 (Thursday, September 18, 2014), 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2014), Garmisch-Partenkirchen, September 15 - 19, 2014
Masaru Hori, HIROKI KONDO, Mineo Hiramatsu, Surface modification of carbon nanowalls for their nano-bio applications, PO4010 (Thursday, September 18, 2014), 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2014), Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 15 - 19, 2014
Mineo Hiramatsu, Masakazu Tomatsu, Hiroki Kondo, Masaru Hori, Growth of graphene-based films using aftergrow of inductively coupled plasma, FT3 4 (16:15, November 6, 2014), 67th Annual Gaseous Electronics Conference, Raleigh, North Carolina, USA, November 2-7, 2014
Hiroki Kondo, Mineo Hiramatsu, Masaru Hori(invited), Controlled Synthesis of Carbon Nanomaterials Employing Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Future Green Energy Applications, D2-I25-010 (August 25, 2014)

International Union of Materials Research Societies - The 15th International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014), Fukuoka University, Fukuoka, August 24-30, 2014

Hiroki Kondo (invited), Advanced plasma-nano processes for controls of crystallographic and electrical properties of carbon nanomaterials, April 3, The International Symposium on Plasma-Nano Materials and Processes, The Riverside Hotel, Seoul, South Korea, April 1 - 5, 2014

H. Shimoeda, H. Kondo, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Control of Edge and Surface Oxidation of Carbon Nanowalls by Argon Ion Irradiation (Oral), 03pD08O, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Meijo Univ. , Aichi, Japan, Mar. 2-6, 2014

R. Tsukada, M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, Nucleation control of carbon nanowalls using plasma-enhanced CVD with re-duced ion bombardment (poster), 03pP42, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Meijo Univ. , Aichi, Japan, Mar. 2-6, 2014

Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, Carbon nanowalls: plasma synthesis and applications, 3C-WS-07, 8th International Conference on Reactive Plasmas, Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Japan, February 3-7, 2014

R. Tsukada, M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, Nucleation control of carbon nanowalls for device application (Poster), 5P-PM-S08-P09, 8th International Conference on Reactive Plasmas, Fukuoka Convention Center, Fukuoka, Japan, February 3-7, 2014

H. Kondo (Invited), M. Hori, M. Hiramatsu, Controlled synthesis and nano-bio applications of carbon nanowalls based on advanced plasma technology, Dec 4, 2013, International conference on processing and manufacturing of advanced materials (THERMEC 2013), Rio Hotel, Las Vegas, USA, December 2-6, 2013

M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori (invited), Synthesis of graphene nanowalls for clean energy application, Dec 3, 2013, International conference on processing and manufacturing of

advanced materials (THERMEC 2013), Rio Hotel, Las Vegas, USA, December 2-6, 2013

M. Hiramatsu (Invited), H. Kondo, M. Hori, Carbon nanowalls: synthesis and application, The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), Nov 18-21, 2013, Busan, Korea, WEDPM05-1

M. Hiramatsu, Y. Nihashi, H. Kondo, M. Hori, Nucleation control of self-organized vertical nano-graphenes using inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition, G-I 4, The European Materials Conference European Materials Research Society Fall Meeting Scientific/Technical Symposia & Exhibition, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, Sep 16-20, 2013

H. Kondo, K. Yasuda, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramatsu, and M. Hori, Gradual transition of chemical structures at initial growth stage of carbon nanowalls, G-IV 3, The European Materials Conference European Materials Research Society Fall Meeting Scientific/Technical Symposia & Exhibition, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, Sep 16-20, 2013

M. Hiramatsu, H. Kondo, M. Hori, Carbon Nanowalls: Growth Control and their Clean Applications, 8th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, Hsinchu, Taiwan, December 20-22, 2013

H. Shimoeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Crystallographic and chemical modification of carbon nanowalls by radical oxidation, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS and The third Asia-Europe Physics Summit (APPP), International Conference Halls, Makuhari Messe Chiba, Japan, Jul. 14-19, 2013, (Oral), A3-3-O4

H. Shimoeda, H. Kondo, K. Takeda, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, and M. Hori, Effects of morphological changes induced by hydrogen peroxide treatment on electrical properties of carbon nanowalls, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Jan. 28 ~ Feb. 1, 2013

- 21 H. Shimoeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine and M. Hori, Effects of Hydroxyl Radicals on Crystallographic and Electric Structures of Carbon Nanowalls, The 16th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics, Okazaki Conference Center, Okazaki, Japan, Jan. 26, 2013
- 22 H. Cho, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramatsu, and M. Hori, Crystallographic and electrical properties of vertically-grown graphene sheets by CH₄/H₂ plasma, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, Jan. 28 ~ Feb. 1, 2013
- 23 Hiroki Kondo, T. Kanda, Mineo Hiramatsu, Kenji Ishikawa, Makoto Sekine, and Masaru Hori, Crystalline and Electrical Properties of Vertically-Laminated Carbon Nanowalls formed by Two-Step Growth Method, AVS 59th International Symposium & Exhibition, Tampa, Florida, USA, Oct. 28-Nov. 2, 2012, GR+AS+NS+SS-ThM9
- 24 H. Cho, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramatsu and M. Hori, Edge Termination on Electrical Properties of Vertically-grown Graphene Sheets Employing N₂/H₂ Mixture Plasma, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Sep. 25-27, 2012
- 25 H. Kondo (Invited), M. Hiramatsu, M. Hori, Advanced Plasma Science and technologies for Nanostructure Control of Carbon Nanomaterials, International Union of Materials Research Societies - Internet Conference on Electronic Materials 2012, Yokohama, Japan, Sep. 23-28, 2012
- 26 H. Shimoeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Effects of Hydrogen Peroxide Treatment on Nanostructures in Carbon Nanowalls, International Union of Materials Research Societies - Internet Conference on Electronic Materials 2012, Yokohama, Japan, Sep. 23-28, 2012
- 27 H. Shimoeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, and M. Hori,

Effects of Hydroxyl Radical on Nanographene Surfaces in Carbon Nanowalls, The 11th APCPST and 25th SPSM, Oct. 2-5, 2012, Kyoto, Japan

- 28 下枝弘尚, 近藤博基, 石川健治, 平松美根男, 関根誠, 堀勝, カーボンナノウォールの結晶構造に対するラジカル酸化効果, 平成24年秋季第73回応用物理学会学術講演会, 2012年9月11-14日, 愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス
- 29 H. Shimoeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Edge and Surface Modification of Nanographenes in Carbon Nanowalls by Hydrogen Peroxide Treatments, The 4th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology, July 4-6, 2012, Jeju, Korea.
他、国内会議発表 18 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://horilab.nuee.nagoya-u.ac.jp/index.php?id=16>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 博基 (KONDO, Hiroki)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50345930

(2) 研究分担者

竹田 圭吾 (TAKEDA, Keigo)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00377863

(3) 連携研究者

堀 勝 (HORI, Masaru)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80242824

平松 美根男 (HIRAMATSU, Mineo)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号: 50199098

石川 健治 (ISHIKAWA, Kenji)
名古屋大学・大学院工学研究科・特任教授
研究者番号: 60417384