

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790025

研究課題名(和文)低温合成した窒素ドーピンググラフェンの局所領域における伝導機構の解明

研究課題名(英文)Conduction mechanism for nitrogen-doped graphene by low-temperature synthesis

研究代表者

沖川 侑揮 (OKIGAWA, Yuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究員

研究者番号：50635315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ化学気相成長法(CVD)は低温、高スループット、大面積での炭素材料合成に向いている。本研究では、窒素ドーピンググラフェンの電気伝導機構解明を目的として、低温合成が可能なプラズマCVDを用いた窒素ドーピンググラフェン合成を試みた。まず、プラズマCVD合成装置に質量分析装置を組み合わせることでプラズマ照射中のガス分圧を検知し、グラフェン合成中に導入される窒素量を把握できるようになった。この技術を用いて微量なメタンと窒素を導入することで、窒素ドーピンググラフェン合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Plasma chemical vapor deposition (CVD) is advantageous for low-temperature, high-throughput, and large-area synthesis for carbon materials. We have synthesized nitrogen-doped graphene films by plasma CVD to clarify the electrical properties for that graphene films. The actual partial pressures of methane and nitrogen gases during graphene synthesis were measured directly by mass spectrometry. Controlling small amounts of flow rates for methane and nitrogen gases by this technique, nitrogen-doped graphene films were synthesized.

研究分野：ナノカーボン材料におけるエレクトロニクス応用

キーワード：グラフェン 窒素 ドーピング プラズマ

1. 研究開始当初の背景

炭素原子のみで構成されたグラフェンは高移動度を有する2次元材料であり、透明で柔軟性が高いことから、透明導電膜や電子デバイスへの応用が期待されている。また、レアメタルであるインジウムを含む酸化インジウムスズ (ITO) の代替材料になりえることから、国内生産による新産業への展開が見込まれる。このグラフェンを構成する炭素原子の一部を窒素原子に置換した窒素ドーピンググラフェンは、ここ2, 3年で急激に研究が進んでいる材料の一つである。窒素ドーピンググラフェンは通常の単層グラフェンにはないバンドギャップや触媒作用を有するなどの特徴を持つ。

2. 研究の目的

これまで様々な窒素ドーピンググラフェン合成技術が報告されているが、窒素ドーピンググラフェンをデバイスにしたときの電気伝導特性 (電界効果移動度や電流のON/OFF比など) は各報告例で大きくばらついている。この原因として、窒素ドーピンググラフェン中のしわやクラックの有無、窒素ドーピンググラフェン/電極間のコンタクト抵抗のばらつきなどが考えられる。特にチャンネル中の窒素原子の含有量や置換場所の違い、また欠陥の有無による電気伝導特性への影響は大きいと推測される。窒素ドーピンググラフェンにおける窒素原子の置換位置には大きく3種類に分けられる。すなわち、3つの六員環の真ん中の炭素原子が窒素原子に置換する Graphitic N、六員環の端の炭素原子が窒素原子に置換する Pyridinic N、六員環の端の炭素原子が窒素原子に代わり五員環になる Pyrrolic N があげられる。近年、走査型トンネル顕微鏡観察と理論計算により、窒素原子の置換場所を直接検出し、置換場所の違いによる状態密度の変化を解析した報告例があり、窒素ドーピンググラフェン中の窒素原子の働きが解明されつつある。今後、窒素ドーピンググラフェン中の窒素原子や欠陥が電気伝導特性に与える影響、また電気伝導特性のばらつきの原因を詳細に理解できれば、窒素ドーピンググラフェンの電気伝導特性の制御性や均一性の向上が可能になると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、低温合成が可能なプラズマ化

学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) を用いて窒素ドーピンググラフェン合成を試みた。更に、合成したグラフェンの電気伝導特性評価を行った。プラズマCVDは、熱以外にプラズマのエネルギーを用いてガスを分解することが可能なことから、低温での合成に向いている。また、高速合成、大面積化にも向いており、産業応用を考える上で有用な手法の一つである。

本研究の窒素ドーピンググラフェン合成に用いたプラズマCVDの概略図を図1に示す。

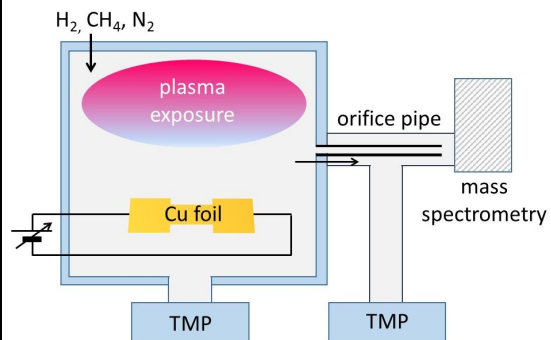


図1 本研究で用いたプラズマCVDの概略図

本研究ではグラフェン合成用真空チャンバーに質量分析装置をつなげることで、グラフェン合成中のガス分圧測定を可能とした。真空チャンバーと質量分析装置の間にはオリフィスを挿入し、コンダクタンスを調整している。導入ガスには水素、メタン、窒素を使用し、ガス流量をマスフローコントローラによって制御した。触媒金属としては銅箔を用いており、銅箔基板温度は、銅箔自身に電圧を印可することによるジュール熱により制御した [APL **102** 023112 (2013)]

グラフェン合成に関しては、まず銅箔加熱を水素雰囲気下で行い、その後、水素、メタン、窒素混合ガス雰囲気下においてプラズマ照射を行った。

窒素ドーピンググラフェンの詳細な電気伝導特性評価を行うためには微小なデバイスの作製が必須である。以下に、グラフェンを用いたデバイス作製プロセスを以下に示す。最初に SiO₂/Si 基板へのグラフェン転写を行った。具体的には、まず、銅箔上に合成されたグラフェンにポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) を塗布、スピコート

行った。その後、過硫酸アンモニウム (0.5 mmol/l) により銅箔をエッチングした。エッチング液を純水で置換した後に、グラフェンを SiO_2/Si 基板に転写した。グラフェン上に塗布されている PMMA はアセトン浸潤により除去した。加えて、グラフェン表面に残る微量の PMMA を除去するために、アルゴン/水素雰囲気下でアニール処理を行った。

SiO_2/Si 基板に転写したグラフェン膜に対してフォトリソグラフィを用いてデバイス作製を行った。具体的にはまず O_2 プラズマを用いてグラフェンのパターニングを実施した。その後、グラフェンに接触するように電極形成 (Ni/Au) を行った。デバイス作製後、レジスト残渣の除去のためにアニール処理を施した。完成したデバイスの電気伝導特性評価は真空中室温で行った。

グラフェンに窒素原子がドーピングされているかどうか、また、どの位置に窒素原子が置換されているかどうかは X 線光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) を用いて推測した。

4. 研究成果

まず、プラズマ照射中(グラフェン合成中)の CH_4 と N_2 のガス分圧測定結果の一例を図 1 に示す。本研究で用いたプラズマ CVD 装置において、ガス導入した CH_4 ガス及び N_2 とともに検知することができた。

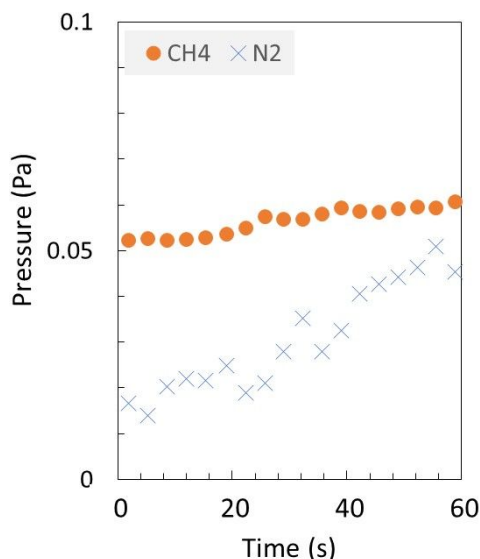


図 2 プラズマ照射中のガス分圧測定 (CH_4 , $\times \text{N}_2$)

窒素ガスを導入して合成したグラフェン膜に対してラマン分光測定を行った。図 2 に典型的な測定結果を示す。なお、使用したレーザーの波長は 532 nm である。図 2 から、Dバンド (1350 cm^{-1} 近傍)、Gバンド (1590 cm^{-1} 近傍)、2Dバンド (2700 cm^{-1} 近傍) が観察された。Gバンド、2Dバンドが観察されたことから、グラフェンが合成されたことが確認できた。また、比較的強度が高い Dバンドが観測されたが、可能性の一つとして、グラフェンのドメインサイズが小さいことが考えられる。ラマン測定から得られる Dバンドと Gバンドの強度比 (I_D/I_G) からグラフェンのドメインサイズを見積もることが可能である。すなわち、 $L_a (\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10})^4 (I_D/I_G)^{-1}$ の計算式で与えられる [APL **88** 163106 (2006)]。Dバンドと Gバンドの強度比からグラフェンのドメインサイズを見積もると、約 20 nm であった。

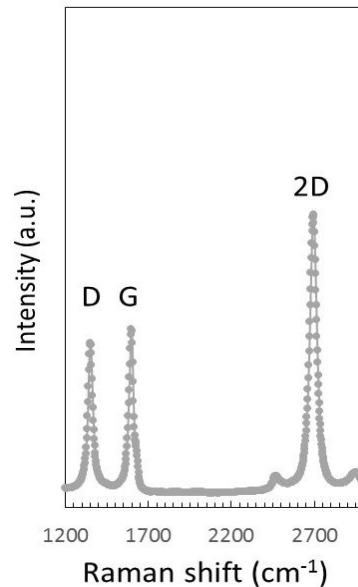


図 3 ラマン分光測定結果の一例 ($\lambda = 532 \text{ nm}$)

作製した Hall-bar 素子 (4 端子測定) を用いて、グラフェンの電気伝導特性評価を行った。図 4 に導電率-ゲート電圧特性 (Conductance - V_{GS}) を示す。ゲート電圧は -15 V から 15 V にスイープさせている。またドレン電流は 0.1 V とした。図 4 から左右対称なグラフが観測された。このグラフから、電子電界効果移動度およびホール電界移動度を $\mu_{FE} = 1/e n$ 、 $n = C_{ox} (V_G - V_{Dirac})$ の式から導出した。なお、 μ_{FE} は電界効果移動度、

e は電荷量、 n はキャリア密度、 R は抵抗率、 C_{ox} は酸化膜容量、 V_G はゲート電圧、 V_{Dirac} はディラック点でのゲート電圧値である。キャリア密度を $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の時の移動度を算出すると、電子移動度およびホール移動度ともに $300 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度と見積もられた。

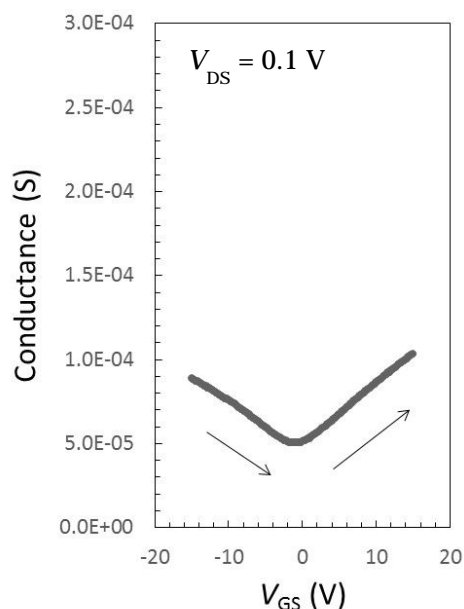


図4 導電率-ゲート電圧依存性

窒素原子の置換位置を推測するために、XPS測定を行った。図5にXPS測定により得られたN 1sのグラフを示す。その結果、約400 eVのところピークが検出された。この結果はPyrrolic型の窒素が置換されている可能性を示唆する結果となった。

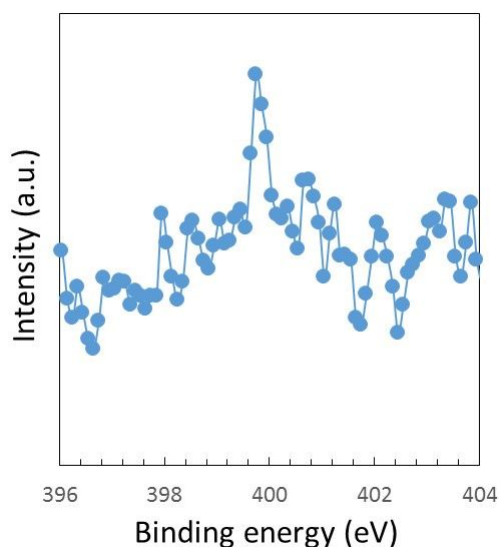


図5 XPS測定結果 (N 1s)

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)

[産業財産権]
出願状況 (計1件)

名称: 窒素ドーピンググラフェン膜とその製造方法

発明者: 沖川侑揮、山田貴壽、石原正統、長谷川雅考

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-114627 号

出願年月日: 2016年6月8日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖川 侑揮 (Yuki Okigawa)

所属研究機関: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局: ナノ材料研究部門

職: 研究員

研究者番号: 50635315