

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800309

研究課題名(和文) グラフェン膜の革新的大気圧低温生成法の開発

研究課題名(英文) Development of an innovative atmospheric-pressure CVD method for the synthesis of graphene films

研究代表者

金 載浩 (KIM, JAEHO)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30376595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来の大気圧低温プラズマジェットはスポット状の吹き出しプラズマとなっており、プロセス面積の大規模化には限界があった。本研究では、従来のマイクロ波プラズマにおける導波管の代わりにマイクロストリップ線路を用いた新規のマイクロ波プラズマジェットの開発を行った。マイクロストリップ線路とアレイ技術を用いることにより、大気圧における広い幅のプラズマジェットを生成する技術を実現した。大気圧においても低温、かつ空間的一様なプラズマを生成しており、CVD用プラズマ源として優れた放電特性を示している。これを用いたグラフェン膜合成用高圧CVDシステムを開発した。

研究成果の概要(英文)：The technology for the production of a large-scale atmospheric pressure plasma jet is realized using microstrip line and an array configuration. The developed plasma jet provides a low-temperature plasma with high uniformity even at atmospheric pressure and has advanced discharge characteristics as a plasma source for CVD applications. Also, the high-pressure CVD system for the synthesis of graphene films was developed using the plasma jet.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：グラフェン ナノカーボン材料 大気圧プラズマ プラズマCVD マイクロ波プラズマ

1. 研究開始当初の背景

グラフェン膜は高い光透過率と導電性を持ち、かつ物理的・化学的に安定であるためITO(indium tin oxide)に替わる次世代の透明導電膜として検討されている。グラフェン透明導電膜の産業化のためには量産技術の開発が不可欠である。

最近、韓国および米国などの研究グループにより、銅箔を基材とする熱 CVD によるグラフェン膜合成技術が開発され、大面積化が可能な技術であり、工業的な応用を目指した研究開発が急速に進展している (Science 324(2009) 1312-1314, Nature Nanotechnology 5 (2010) 574-578)。国内では、申請者を含む産業技術総合研究所の研究グループによりグラフェン膜の大面積合成が可能な低温プラズマ CVD 技術が開発された (Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 091502)。しかし、従来の熱 CVD 法は 1000 以上の高熱リアクターが、低温プラズマ CVD 法は 0.1 Torr 以下の高真空リアクターが必要であるため、グラフェン膜の量産化において限界が生じている。これらの限界を克服するため、グラフェン膜の高圧・低温生成法の開発が求められている。

近年、開発されている大気圧低温プラズマは、1)高価で複雑な真空系システムが要らない、2)高密度プラズマによる高速・大量プロセスができる、3)高い非熱平衡性による低温プロセスができるなど、優れた特徴を持っており、これを用いた大気圧低温 CVD 技術の開発が期待されている。現在、様々な大気圧プラズマ源が開発されているが、その中、マイクロ波プラズマ源は大気圧においても安定なプラズマが生成できることや、電子温度が高く高密度ラジカル生成ができることから、カーボン材料合成用プラズマとして最適とされている。しかし、通常の大気圧マイクロ波プラズマは放電領域が小さく (照射面積: $\phi 5 \sim \phi 10$ mm) なお伝送線の構造上アレイ化も限界があり、処理面積の大規模化が困難である。そこで、新しいマイクロ波プラズマ生成技術およびグラフェン膜生成用 CVD 技術の開発が求められていた。

2. 研究の目的

新規の大気圧低温プラズマ CVD 法を開発することにより、グラフェン膜の工業的量产を実現することを目的とする。

グラフェン膜は、高い光透過率と導電性を持っているため次世代の透明導電膜として検討されている。それを実現するため、工業的量产技術の開発が強く求められている。そこで、従来プラズマ源の限界を克服する新規の大気圧低温プラズマ生成技術と大面積カーボンナノ材料合成技術を開発することにより、その基盤技術を開発する。

3. 研究の方法

通常マイクロ波プラズマ源で伝送線路として使われている導波管の代わりにマイ

クロストリップ線路を用いて、新規の大気圧プラズマ生成技術を開発した。3次元計算機コードを用いて、マイクロ波回路およびガス流路設計を行い、幅広いプラズマジェットを生成した。プラズマ分光法を用いてプラズマの一樣性および温度特性の評価を行った。プラズマジェットのアレイ化技術を開発し、大規模化に必要な基盤技術を開発した。また、開発したプラズマ源を用いて、ナノカーボン材料合成用 CVD システムを構築し、グラフェン成膜を行った。

4. 研究成果

(1) マイクロストリップ線路を用いた大気圧マイクロ波プラズマジェットの安定生成に成功した。本研究グループで開発したマイクロストリップ基盤のプラズマ生成技術を進展させることで、大気圧においても自己点火し、安定に維持できるプラズマジェット装置を開発した (図1)。

本プラズマ装置は、同軸ケーブル、SMA (SubMiniature version A) コネクト、内部のガス流路が設けられている誘電体板 (アルミナ Al_2O_3)、アース導体、マイクロストリップ線路により構成する。同軸ケーブルと SMA コネクトを通して誘電体内に導入されるマイクロ波 (2.45 GHz) はアース導体とマイクロストリップ線路の間の誘電体内部をほぼ TEM モードで伝搬し、ノズルの端で反射し、誘電体内部に定在波を生成する。定在波の電界はノズルの近傍で徐々に強くなり、ノズルのところで最大になる。この電界の集中によりプラズマが発生し、ガスの流れと共にノズルから吹き出る。

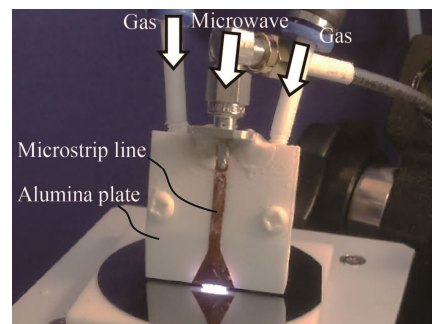


図1. マイクロストリップ線路基盤の大気圧マイクロ波プラズマジェット装置。

(2) 幅広いプラズマジェット生成を可能にするためには、放電空間 (ノズルの近傍) において一様な電界分布と一様なガス流速を形成する必要があった。それを実現するため、3次元計算機コードを用いてマイクロストリップ線路とガス流路の設計技術を開発した。まず、10 mm 幅のプラズマジェットを生成した。分光測定法を用いて、その一樣性を測定した。図2に示すように幅 10 mm のノズルにおいて空間的に一様なプラズマが生成していることが確認された。

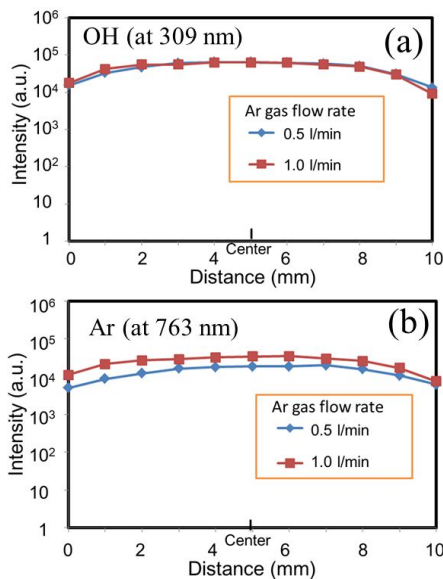


図2 . 分光測定法によるプラズマジェットの一様性評価、(a) OH の発光強度分布、(b) Ar の発光強度分布(空気中に吹き出るアルゴンプラズマジェット)。

(3) プラズマ分光測定法を用いて、プラズマの温度特性を評価した。図3に結果をしめす。プラズマ内の窒素分子の振動温度と回転温度の変化を示している。振動温度は 3,500 ~ 4,000 K で、回転温度は 800 ~ 1,100 K であり、大気圧においても非熱平衡特性を示している。従来の高圧におけるマイクロ波プラズマは運転パワーが高く、かつ狭いスポット形状のジェットで生成するので、アークに近いが高熱プラズマであった。

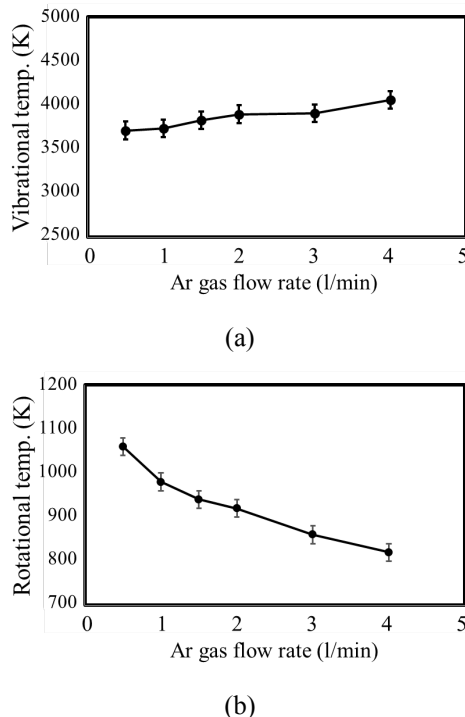


図3 .幅 50 mm の大気圧マイクロ波プラズマジェットの温度特性、プラズマにおける窒素分子の (a) 振動温度と (b) 回転温度。

この結果は、本研究で開発した新規のマイクロ波プラズマ技術により、低温の大気圧プラズマジェットを生成することができることを示している。

(4) マイクロストリップ線路とガス流路をアレイ化し、さらに広い幅 (50 mm) のプラズマジェット生成に成功した (図4)。このプラズマは、マイクロ波パワー 30 W ~ 150 W と、ガス (アルゴン) 流量 0.3 l/min ~ 4.0 l/min の運転条件で安定に維持した。これにより、マイクロ波プラズマの大規模化が可能であることが実証できた。

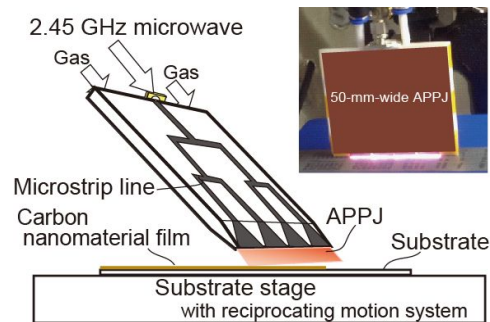


図4 .幅 50 mm の大気圧マイクロ波プラズマジェット

(5) 本研究で開発した新規のマイクロ波プラズマジェットを用いて、ナノカーボン材料合成用 CVD システムを開発した。図4に示すように揺動ステージ上に基板を置き、広い面積の成膜を可能とした。アルゴンガスに反応ガスを混合したガス (例えば、Ar/H₂/CH₄ 混合ガス) に対しても、プラズマが自己点火し、安定に生成することを確認した。また、高密度のカーボン系ラジカルが生成することを確認した。プラズマ源を簡易容器内に設けて、雰囲気ガスを制御した高圧下で CVD 実験を行い、グラフェン膜の合成に成功した。高圧 (~大気圧) における従来のプラズマ源は CVD 応用上、高密度ラジカルの生成、高真空系コンポーネントの低減、システムの安価等のメリットを持っていたが、低温化および大規模化において限界があり、グラフェン膜の量産技術としての利用は遅れている。このため、本研究成果は、グラフェン膜の革新的量産技術の実用化に大きく貢献できると期待できる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) J. Kim, H. Sakakita, H. Ohsaki, and M. Katsurai, "Microwave-excited atmospheric pressure plasma jet wide aperture for the synthesis of carbon nanomaterials", Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, Vol.54, 01AA02, 2015, DOI:10.7567/JJAP.54.01AA02

〔学会発表〕(計16件)

- (1) J. Kim and H. Sakakita, "Optical emission spectroscopy of atmospheric-pressure microwave-excited plasma processing", 第24回日本MRS年次大会、横浜、2014/12/11.
- (2) J. Kim and H. Sakakita, "Development of a large-area atmospheric-pressure plasma CVD system", Plasma Conference 2014, 新潟, 2014/11/20.
- (3) J. Kim and H. Sakakita, "Optical diagnostics of atmospheric pressure microwave-excited plasma jets", International Congress on Plasma Physics 2014, Lisbon, Portugal, 2014/09/19.
- (4) 金載浩、榊田創、「吹き出し形大気圧マイクロ波プラズマにおける分光測定」, 電気学会プラズマ研究会、大阪、2014/09/10.
- (5) J. Kim and H. Sakakita, "A widely-blowing microwave-excited plasma for atmospheric pressure chemical vapor deposition of carbon nanomaterials", International Union of Materials Research Societies – the IUMRS International Conference in Asia 2014, 福岡, 2014/08/28.
- (6) J. Kim, "Advanced microwave-excited plasma for materials processing and medical applications (Invited)", Sokcho, Korea, 2014/08/19.
- (7) J. Kim and H. Sakakita, "Advanced microwave plasma CVD processes for the synthesis of nanocrystalline diamond and graphene films (Invited)", 7th International Conference on Advanced Materials and Development and Performance, Busan, Korea, 2014/07/18.
- (8) 金載浩、榊田創、「大気圧マイクロ波プラズマによるカーボンナノ材料の合成」, 参加グラフェン研究会、熊本、2014/06/24.
- (9) 金載浩、「21世紀グラフェン産業を支えるプラズマプロセスの現状と展望(シンポジウムの企画趣旨)」, 応用物理学会春季学術講演会、相模原、2014/03/18.
- (10) J. Kim and H. Sakakita, "Microwave-excited atmospheric pressure plasma jet with a wide aperture for carbon nanomaterial depositions", 8th International Conference on Reactive Plasmas / 31st Symposium on Plasma Processing, 福岡, 2014/02/07.
- (11) Jaeho Kim, "Microwave plasma CVD technologies for the synthesis of nanocrystalline diamond and graphene films (Invited)", The 9th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2014), Slovenia, 2014/01/22.
- (12) J. Kim and H. Sakakita, "Large-area atmospheric pressure plasma CVD technology for carbon nanomaterials synthesis using microwave powers", 第23回日本MRS年次大会、横浜、2013/12/09.
- (13) 金載浩、榊田創、「大面積・低温カーボン

ナノ材料合成用大気圧マイクロ波プラズマCVD技術」, エネルギー技術シンポジウム、東京、2013/12/06.

- (14) 金載浩、榊田創、「マイクロストリップ線路を用いた広い幅のマイクロ波励起大気圧プラズマジェット」, 電気学会プラズマ研究会、名古屋、2013/11/23.
- (15) Jaeho Kim, "Microwave plasma jets for the synthesis of carbon materials at atmospheric pressure (Invited)", 5th International Workshop on Plasma Sciencetech for All Something (PLASAS), 東京, 2013/6/22.
- (16) J. Kim and H. Sakakita, "Atmospheric pressure CVD technology for the synthesis of carbon thin materials using a microwave plasma", Joint Symposium on Plasma and Electrostatic Technologies for Environmental Applications & 2nd Japan-Korea WG Meeting for Plasma Application, 下呂, 2013/05/20.

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

(1) 名称: マイクロ波プラズマ処理装置

発明者: 金載浩、榊田創

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2013-179286

出願年月日: 2013/08/30

国内外の別: 国内

(2) 名称: マイクロ波プラズマ処理装置

発明者: 金載浩、榊田創

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: PCT/JP2014/072779(WIPO)

出願年月日: 2014/08/10

国内外の別: 国外

(3) 名称: マイクロ波プラズマ処理装置

発明者: 金載浩、榊田創

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2015-03867

出願年月日: 2015/02/27

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/jaeho.kim/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 載浩 (JAEHO KIM)

産業技術総合研究所、主任研究員

研究者番号: 30376595

(2) 研究分担者

なし