

酸化グラフェン分散溶液を用いた低層グラフェンの作製と評価 Fabrication and Characterization of Few-Layered Graphenes using Graphene Oxide Dispersion Solution

日本大学大学院 理工学研究科電子工学専攻 (山本研究室)、
M0024、重本 千尋
Department of Electronics, (Yamamoto Lab.)
College of Science & Technology, Nihon University,
M0024, Chihiro Shigemoto

Abstract: グラファイト超伝導の T_c 劣化の原因を抑制するため、2層グラフェン超伝導モデルに着目し、2層グラフェン層間に金属原子をインタカレートすることで室温超伝導に至ると考えた。このモデルを実現するために、酸化還元を利用したグラフェン作製方法に着目し、まず低層グラフェンの作製を目指した。酸化グラフェン分散溶液を使用し、真空蒸着法にて電極を作製し表面処理を施した基板の上に分散水溶液を基板に成膜させて、還元を行うことで、基板上のグラフェン薄膜を得た。表面処理として親水処理を行ったが、電極間のみ酸化グラフェンを作製するには至らなかった。還元後のピークを確認しても双方とも 2D ピークを観測することは出来なかったが G/D 比は増加し、還元により酸素含有基の除去及び欠陥が減少したことを示唆している。電極間に架橋した低層グラフェンの抵抗は $50 \text{ k}\Omega$ 、抵抗率は $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、グラファイトの抵抗率は $4.0 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ である事を考えると、今回架橋した還元を行った低層グラフェンはグラファイトと比較すると高い抵抗率となったが、還元後に大幅に抵抗値が減少したことから、G/D 比が改善されたことから、一部の酸素含有基は取り除くことに成功し、電極間に低層のグラフェンを作製する手法の指針を得たと考えた。

1. 背景(600字以上)

グラファイトの層間に、原子を挿入(インターカレート)した物質が超伝導となり注目されている。Ca では 11.5K の超伝導転移温度(T_c)が観察されている[1]。グラファイトまた、同じ炭素から成る薄膜のダイヤモンドに、多量の不純物原子 B(ボロン)をドーピングした超伝導も報告されている[2]。

BCS 理論の T_c の式を式(1)に示す。

$$T_c \approx \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad \text{式(1)}$$

BCS 理論から考えると、デバイ温度が高ければ T_c も比例して高くなる。しかし、薄膜ダイヤモンドの超伝導では、約 2000K という高いデバイ温度に対し、 T_c は 11K と低い。これは、ボロンが周期的にドーピングされていないため結晶性が低下し、不均一な電子密度分布となる[3]。そのため、電子散乱の増大がもたらされ T_c が低下すると考えられている。これはダイヤモンド超伝導だけでなく、グラファイト層間へのインターカレート超伝導でも同じことが起こると考えられている。

一方、過去に Little や Ginzburg はエキシトンによる室温超伝導の可能性を論じた[4-5]。Ginzburg の提唱する超伝導モデルは、主鎖に薄く平坦な金属層を、側鎖に分極性の分子あるいは誘電体層を用いることで構成される。主鎖中の自由電子によって、側鎖が分極を起しその分極を媒介として電子間に引力が働き、クーパー対が形成されると考えられる。

我々は、高い T_c を得るために 2層グラフェン対を用いる新しいモデルを提案する。図 1 に我々の目指す 2層グラフェンインターカレート超伝導モデルを示す。グラフェン層間に金属的伝導層を挿入することで、グラファイトインターカレート物質で生じている歪みや格子の乱れが抑制されると考えている。

2層グラフェン中に金属原子をインターカレートすることで、電子正孔対がグラフェンシート中(側鎖)に形成され、インターカレートした金属層中(主鎖)の自由電子と相互作用すれば、Ginzburg エキシトンモデルが実現できると期待している。

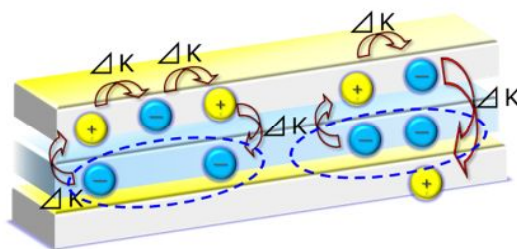


図 1 2層グラフェン超伝導モデル

本研究においては、酸化グラフェン分散溶液(三菱ガス化学(株)製: NanoGrax®)を使用してスピンコート法を用いて基板上に成膜を行った。これをホットウォール型の CVD 装置(T-CVD)を用いて還元することにより SiO_2/Si 基板上の単層及び二層グラフェンを作製し、光学顕微鏡、顕微ラマン分光器(HoloLab5000R モジュールラマン顕微システム KAISER OPTICAL SYSTEMS, INC.) および原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)によって、グラフェン、2層グラフェン、低層グラフェンの探索を行い、電気特性の測定を行った。

2. 目的

本研究の目的はグラファイト超伝導の T_c 劣化の原因を抑制することが期待されている 2層グラフェンインターカレート超伝導モデルの実現の足がかりとして、酸化還元の手法を利用した、グラフェン、2層グラフェン及び低層グラフェンの作製である。

SiO_2/Si 基板上にマスクとリソグラフィによる電極作製と親水表面処理を組み合わせ電極間にグラフェンを架橋させ電気温度依存特性測定に向けた土台を作る。フォトリソグラフィ装置を用いて基板間のみ親水処理が行い、作製した電極間のみ低層の酸化グラファイト及びグラフェンを作製する。

電極間を成膜した酸化グラフェンを T-CVD 装置を用いて還元を行い raman 及び AFM で還元の評価を行い、電気特性を測定する。

3. 実験方法・条件

3.1 基板作製

3.1.1 基板洗浄

基板は酸化膜厚 300nmSiO₂/Si 基板を用いた。超音波洗浄機によりアセトン 5min, 15min, エタノール 5min 超音波洗浄を行った。洗浄後、窒素ブローアによりエタノールの乾燥を行った。

3.1.2 遠心分離

酸化グラフェン分散溶液を遠心分離機にかけ、上澄みを取った。遠心分離条件を表 3.1 に示す。遠心分離をかける事によって、酸化しきれずに凝集してしまった大きな酸化グラフェンの除去が期待できる。

表 3.1 遠心分離条件

使用溶液	回転速度[rpm]	時間[h]
NanoGRAX®	3000	0.5

3.2 フォトリソグラフィ

基板上に金属電極を作製する為に紫外線フォトリソグラフィ装置(ミカサ, MA1s)を用いた。

2つの三角形の頂点が向き合ったマスクで紫外線を露光させマスクパターンを現像した。まず、レジスト液 10 μ l を基板に滴下し、スピコート装置で 500rpm で 5s、3000rpm で 30s 成膜を行った。その後温度を 90°C に設定した恒温槽で 20min 乾燥させた。

リソグラフィ装置に基板とマスクを設置し、紫外線の照射を 2.5s 行った。ピーカーに現像液を入れ基板を 1min 浸し、現像後純水で 1min リンスを行い、現像させた。レジスト液の成膜条件と同条件の回転数でスピコート装置で水分を飛ばした。その後 120°C に設定した恒温槽で 20min 乾燥させ、基板を剥離液に入れ 2min 超音波洗浄を行い、余分なレジストの剥離を行った。剥離液から取り出した基板を純水でリンスし、現像後と同条件で水分を飛ばした。

3.3 蒸着

電極作製の為の蒸着条件を表 3.2 に示す。レジストを成膜した基板と 5mm のタングステンボードを装置内に設置し、蒸着源に Cr, Au を用いて条件の金属がなくなるまで蒸着を行った。

表 3.2 電極作製用蒸着条件

使用金属	使用量 (mg)	時間 (min)	気圧 (Pa)	電流(A)
Au	20	3	5 \times 10 ⁻³	60
Cr	20	10	5 \times 10 ⁻³	60

3.4 フォトリソグラフィ(2回目)

3.2 で作製した電極に三角形の頂点の間が向かい合っているマスクを用いて再度フォトリソグラフィを行った。また剥離前に電極間を親水にする為

に 3.5 の親水処理を行った。

3.5 表面処理

3.5.1 親水処理

作製した基板に親水処理として UV オゾン処理を 20min 行った。

3.6 基板成膜

3.6.1 スピコート

NanoGrax ® 溶液をスピコート装置を用いて成膜を行った。スピコート法による成膜条件を以下の表 3.3 に示す。また、溶液は滴下してから装置の回転を行った。成膜を行った後、光学顕微鏡、ラマン分光装置、AFM による測定を行った後、電気特性を測定した。

表 3.3 スピコート条件

使用溶液	濃度 [wt%]	回転速度[rpm]	使用量 [μ l]
NanoGRAX®	0.1	8000	10

3.7 還元

酸化グラフェンの酸化含有基を取り払い、導電性を復活させる為に還元を T-CVD 装置を用いて行った。CVD 装置の概略図を図 2 に示す。石英管内の気圧をロータリーポンプを用いて減少させ、還元剤に水素(H₂)、キャリアガスにアルゴン(Ar)を導入し外部から加熱することで還元を行う。また、CVD 条件を図 3 に示す。10 °C /min で 600 °C まで昇温した。次に H₂ を 22ccm、Ar を 178ccm 流し、圧力を 100Pa として 180 分間還元を行った。

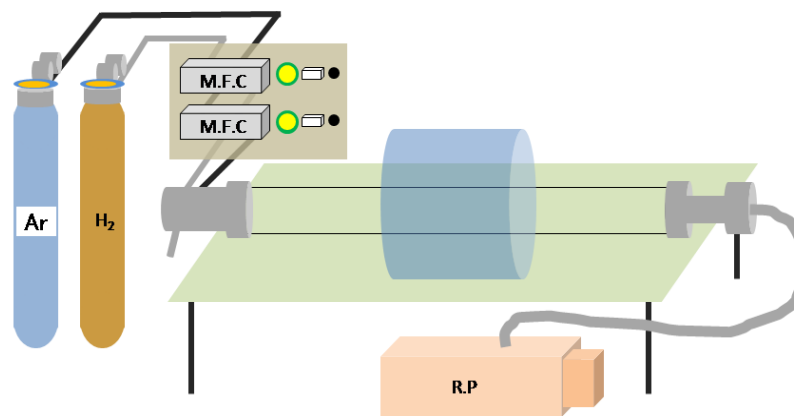


図 2 ホットウォール CVD 装置概略図

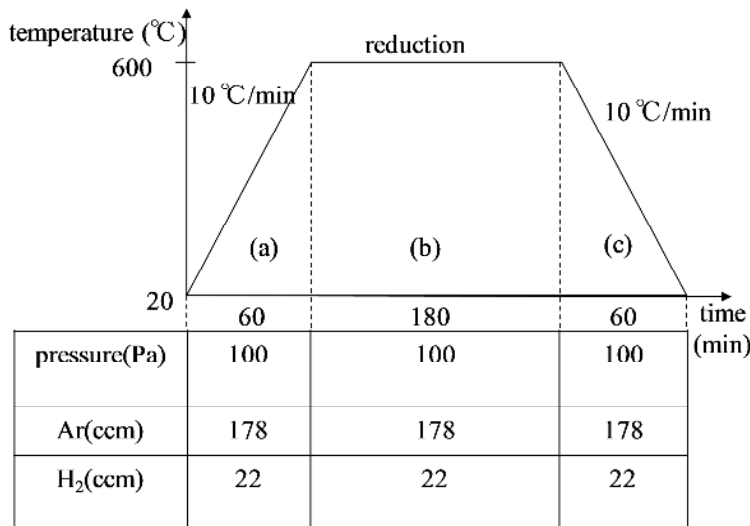


図3 T-CVD装置を用いた低層酸化グラファイトの還元条件

3.8 電流-電圧特性測定

電気特性は4端子にて電流を印加し電圧測定を行った。電流値は±0.02 mAの範囲とした。

4. 評価方法・条件^[6-7]

電極間に作製したスピコートによるグラフェン、2層グラフェン及び低層グラフェンの評価は、顕微鏡 Raman 分光器(HoloLab5000R モジュールレーザーラマン顕微鏡システム KAISER OPTICAL SYSTEMS,INC.)、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いて、グラフェンとの判別を行った。

4.1 ラマンスペクトル

グラファイト、グラフェンをラマン分光装置により測定すると、1350 cm⁻¹付近に D ピーク、1584 cm⁻¹付近に G ピーク、2700 cm⁻¹付近に 2D ピークという3つのピークが突出する。D ピーク、2D ピークは欠陥に起因しているピークで、Defect から D ピークと呼ばれている。G ピークは複数のピークによって構成される高波数の振動モードである。これは、グラファイトのラマン活性モードと同種の振動モードであると考えられ、グラファイトの頭文字をとって G ピークと呼ばれている。また、このピークはグラファイトと同じ炭素から構成されているカーボンナノチューブ(CNT)では 1593 cm⁻¹、アモルファスカーボンでは 1600 cm⁻¹に観測されるピークである。

グラファイトとグラフェンは、ラマンにより測定した際の 2D ピークと G ピークの比の違いによりグラフェンとグラファイトの見分けができる。図4にグラファイトとグラフェンのピークの違いに文献値を示す。

図中の上がグラファイト、下がグラフェンである。グラファイトとグラフェンのラマンで測定した際の違いが2つある。1つは、2D ピークのシフトである。グラファイトが薄くなるにつれ、2D ピークが低波長側へ 40cm⁻¹程度シフトする。また、もう1つの違いが G ピークと 2D ピークの強度比の違いである。グラファイトの場合は、図中の上のグラフェンように G

ピークが 2D ピークの強度を上回っている。グラフェンになると G ピークと 2D ピークの比が逆転し、図中の下のグラフェンように 2D ピークが G ピークを上回る。ラマンを測定した際、この二つのピークの変化が確認できるものがグラフェンである。

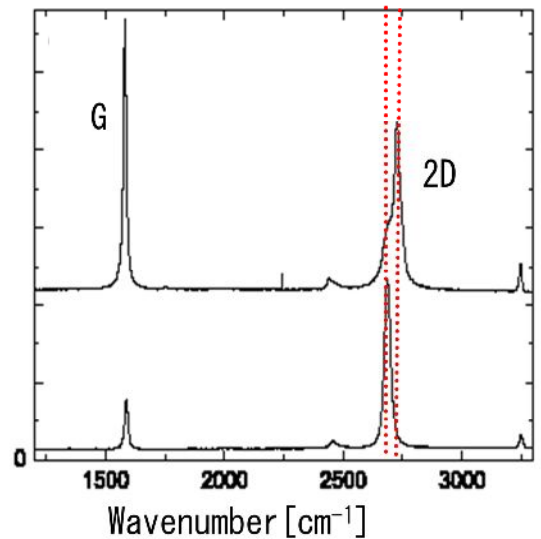


図4 グラファイトとグラフェンのラマンスペクトル

4.2 AFM

また、炭素原子1つの大きさ(直径)は約 0.14nm である。この大きさから、炭素が平面にハニカム構造状結合し構成されているグラフェンの厚さ(高低差)は 0.14nm である。我々は、作製したグラフェンの厚さを測定するために、原子間力顕微鏡(AFM)を用いる。

図5に AFM で測定した際のグラフェン、2層グラフェンの厚さの文献値を示す。AFM により測定したグラフェンの厚さは 1nm である。炭素1つの大きさが約 0.14nm なのに対し、AFM で測定した際の厚さが 1nm と大きく値が違うのは、AFM の測定特性によるものである。

AFM は、カンチレバーという針が測定対象上をなぞり高低差を測定する。そのため、グラフェンと針の間に分子間力が働き、分子間力によりグラフェンから針が少し浮いた状態になる。また、測定を行うためにグラフェンは基板に乗っているため、基板とグラフェン間に分子間力が働き、それによる高低差が約 0.4nm である。グラフェン単体の厚さに基板-グラフェン間、グラフェン-針間の二つの高低差を加えた約 1nm という値が、AFM で測定した際のグラフェンの厚さとされている。また、2層グラフェンの場合も同様で、基板-グラフェン間、グラフェン-グラフェン間(約 0.34nm)、グラフェン-針間、これらを考慮すると、2層グラフェンを AFM により高低差測定した値は約 1.8~2nm となる。

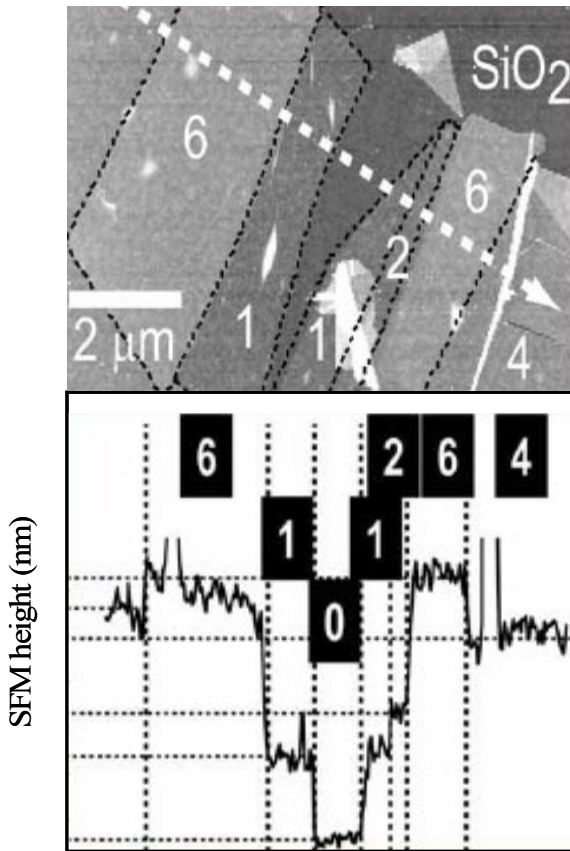


図5 AFM測定によるグラフェン文献値

電極間に作製したスピコートによるグラフェン、2層グラフェン及び低層グラフェンの評価は、顕微 Raman 分光器 HoloLab5000R モジュールレーザーラマン顕微システム KAISER OPTICAL SYSTEMS,INC.)、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscopy)を用いて、グラフェンとの判別を行った。

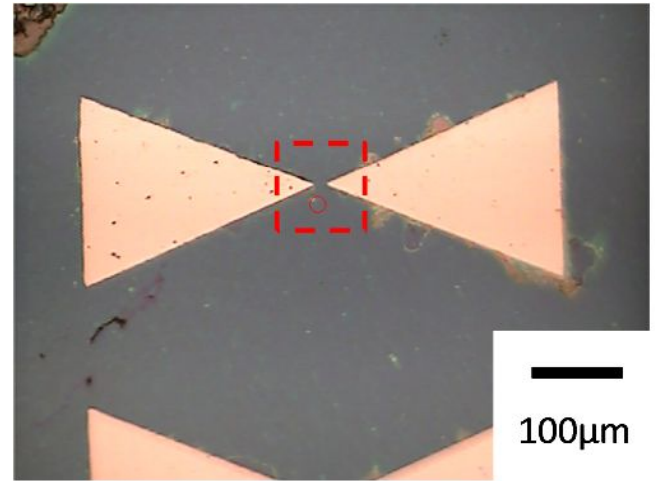
電気特性測定では、電極間に表面処理後スピコートによる酸化低層グラフェン成膜後、還元前後で4端子法を用いて測定を行った。

5.結果

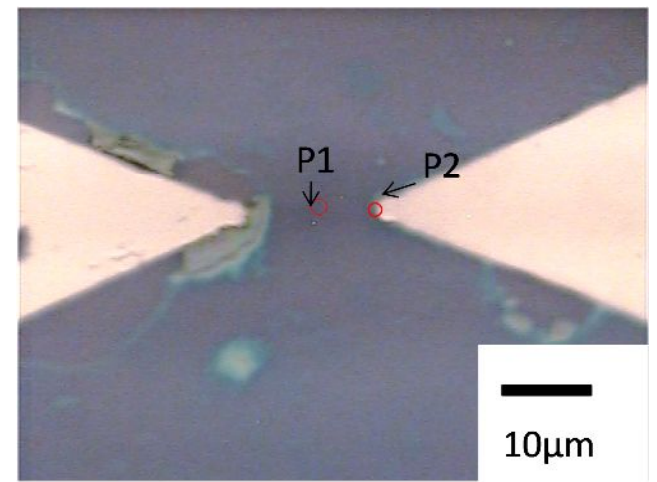
5.1 還元前

電極を作製し、製膜後の還元前の基板の光学顕微鏡像を図6(a)に、また赤破線枠内の拡大像を図6(b)に、図6(c)に図6(b)のP1,P2のラマンスペクトルを示す。図6(a)より、三角形の頂点が向き合った形の金色のリボン型の電極と、薄い水色の $\sim 10\mu\text{m}$ 片程度の大きさの酸化グラファイトを確認することが出来た。

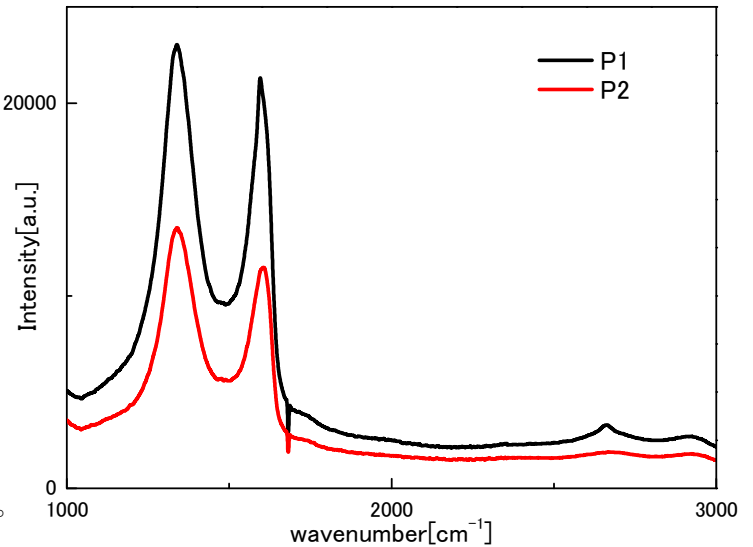
また図6(b)より、親水表面処理を行った電極間以外にも酸化グラファイトが存在しているのを確認出来た。図6(c)より、測定点P1,P2の両点において、 1350cm^{-1} 付近と 1580cm^{-1} 付近にグラファイトと同種の振動ピークであるDピークとGピークが確認出来た。しかし両方とも非常に欠陥に起因するDピークが大きく、グラフェンとの判別の指針になる2Dピークは確認することが出来なかった。



(a)



(b)

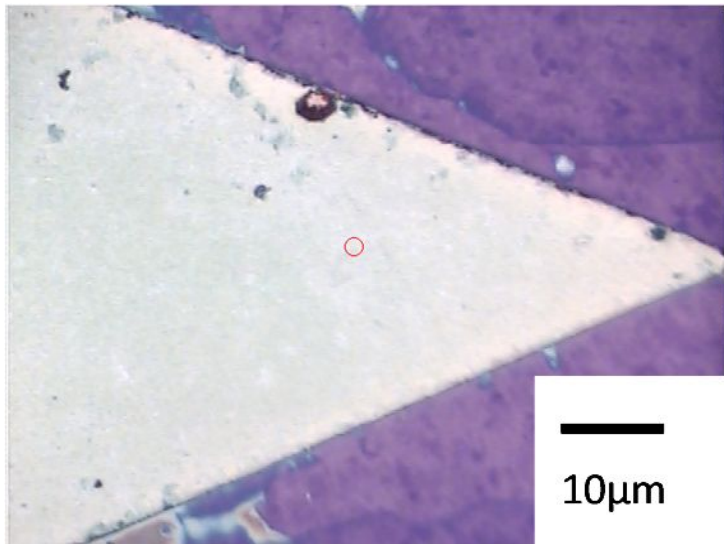


(c)

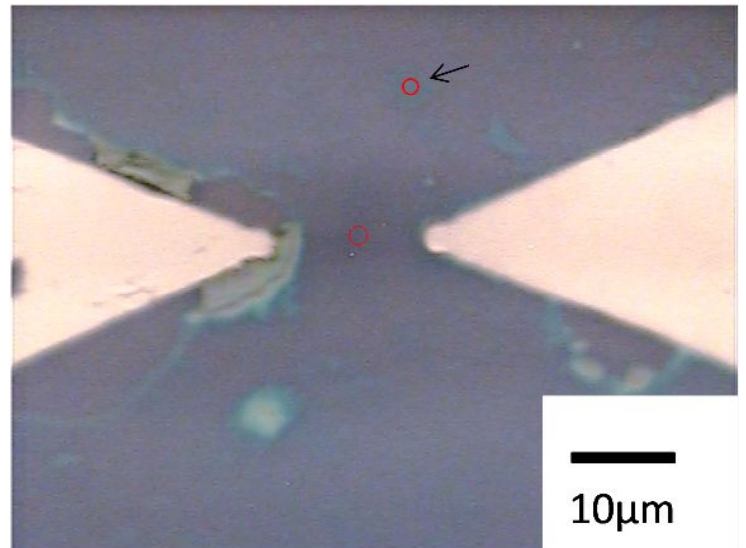
図6 電極光学顕微鏡像とラマンスペクトル

また電極の拡大像を図7(a)に示す。金色の電極とその周辺に酸化グラファイトが確認出来た。図7(b)に電極上のラマンスペクトルを示す。図7(b)より電極上には

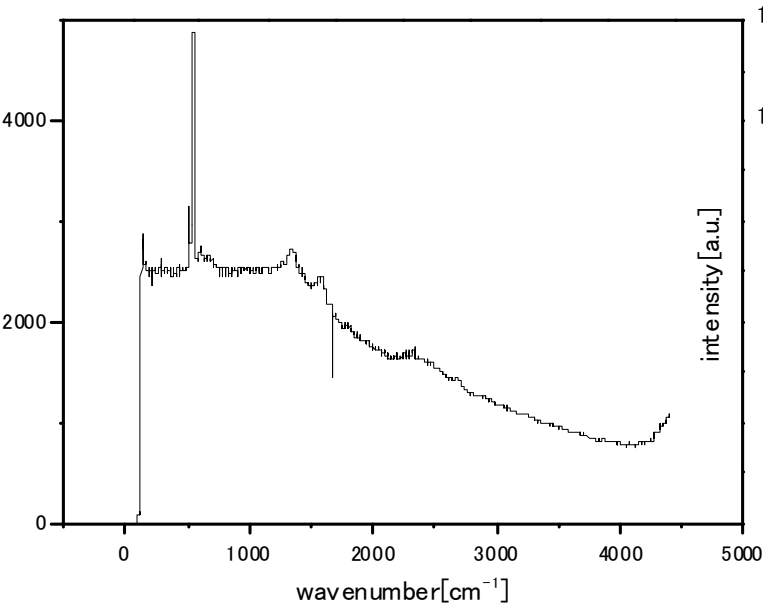
微弱であるものの、D ピークと G ピークを確認することが出来た。



(a)

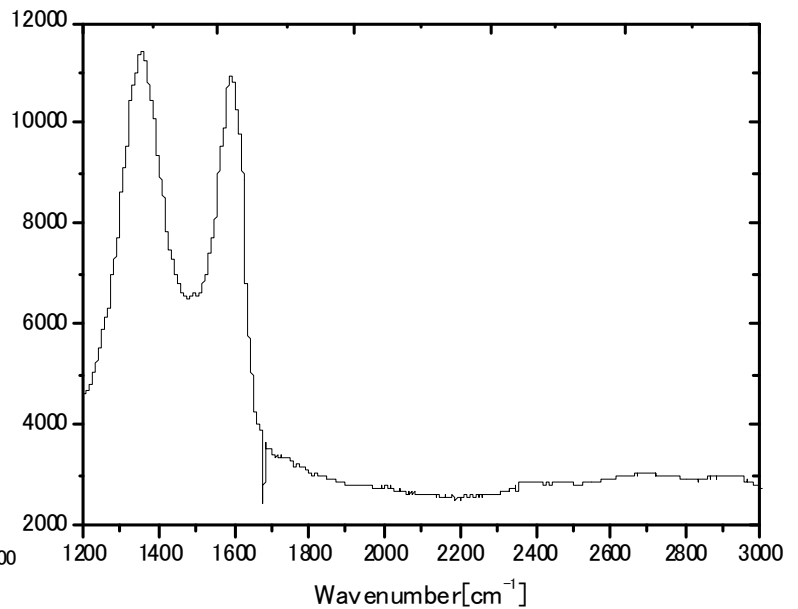


(a)



(b)

図 7 電極拡大像とラマンスペクトル



(b)

図 8 電極間外のグラファイトとラマンスペクトル

また、図 8(a)に電極間の外に存在したグラファイトの光学顕微鏡像を示す。図 6(b)で確認されたような図中矢印で示す電極外の酸化グラファイトに着目し、ラマンスペクトル測定した。図 8(b)に図 8(a)の矢印で示された酸化グラファイトのラマンスペクトルを示す。1350 cm^{-1} 付近と 1580 cm^{-1} に付近にグラファイトと同種の振動ピークである D ピークと G ピークが確認出来たが、グラフェンとの判別の指針になる 2D ピークは確認することが出来なかった。表面処理を施した電極間以外にも酸化グラファイトが存在しているのがわかった。

図 9 に電極の AFM 像およびラインプロファイル像を示す。図 9 より電極の厚さはおよそ 120nm 程度であった。また図 10 に電極間の AFM 像、電極間の AFM 像の拡大図及びラインプロファイル像を示す。図 10 より基板間に作製された酸化グラファイトは厚くとも 10nm 程度までの厚さで、電極間に作製された酸化グラフェンの層は最も厚い部分で 10 層程度のものであった。

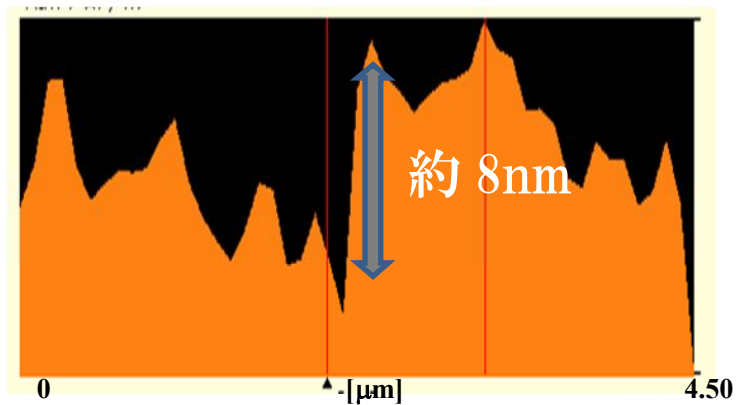
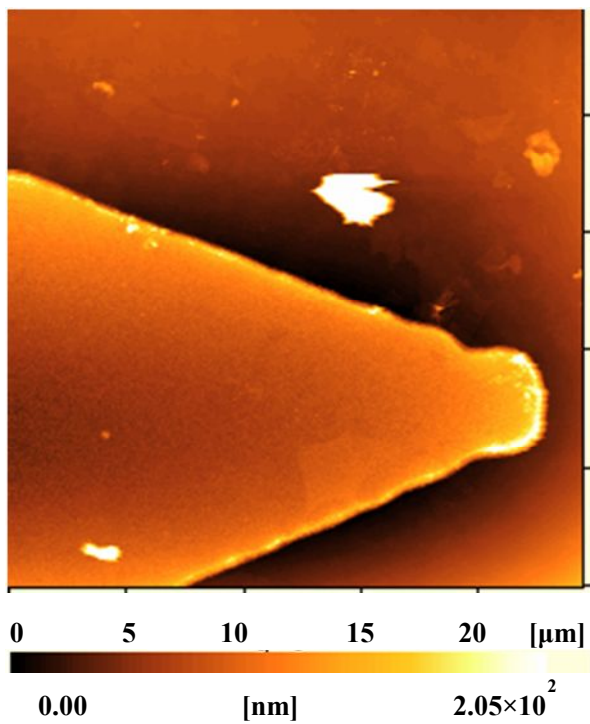


図 10 電極間の AFM 像とラインプロファイル

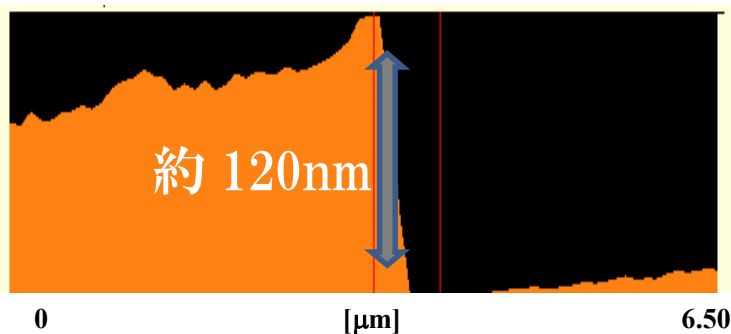
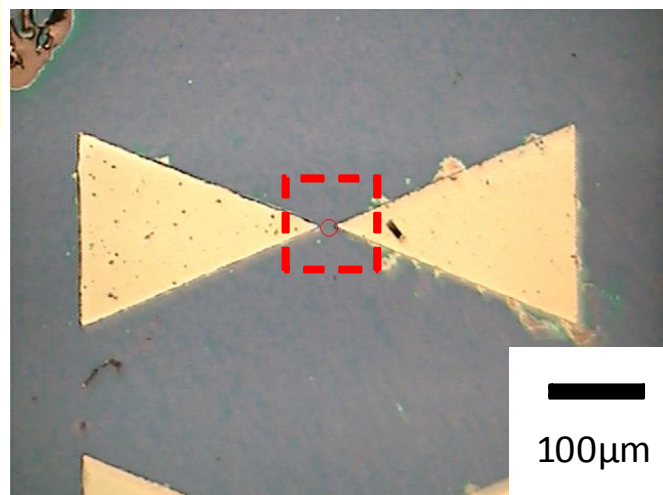
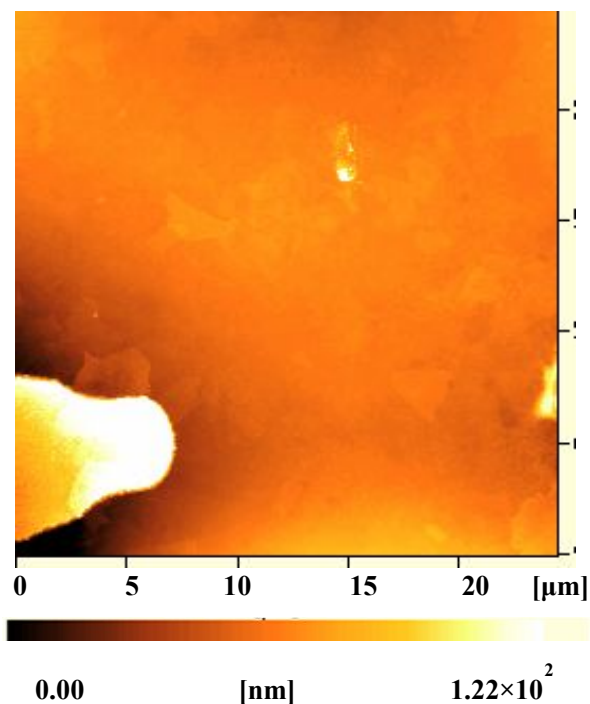
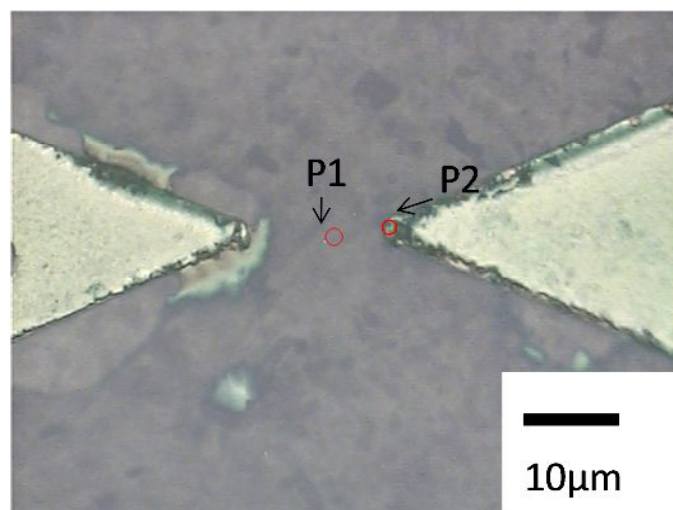


図 9 電極の AFM 像とラインプロファイル



(a)

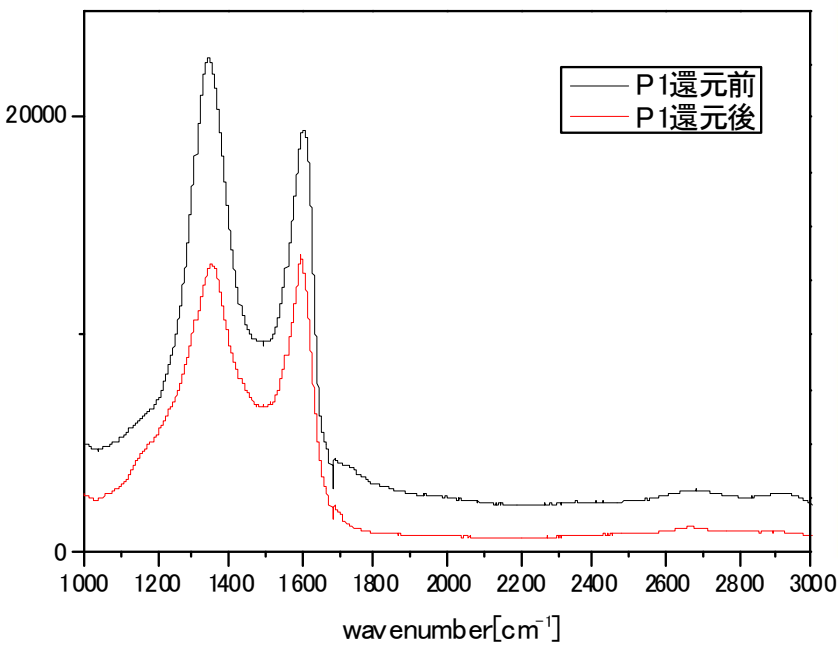


(b)

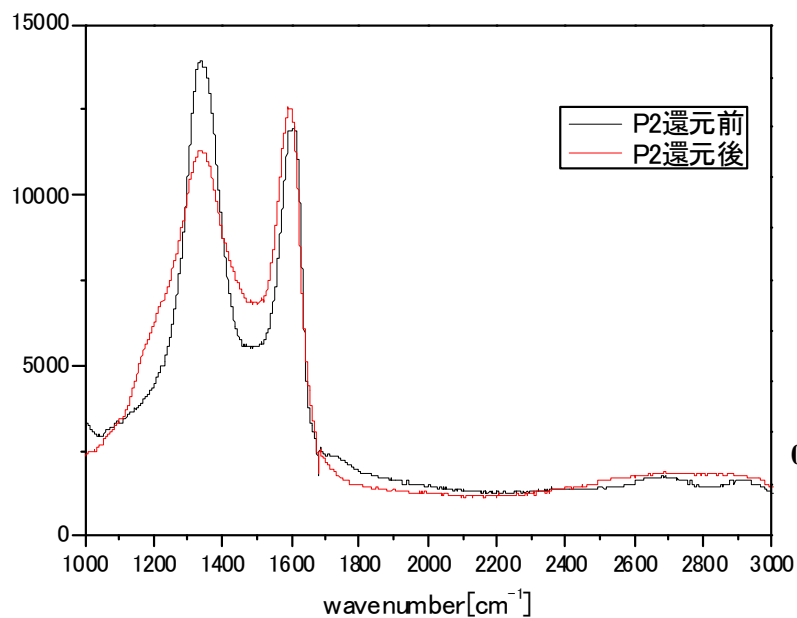
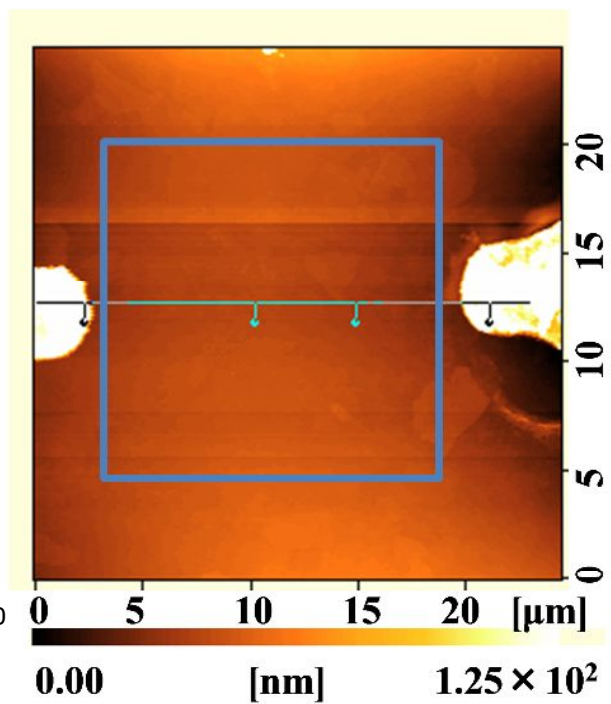
5.2 還元後

還元後の基板の光学顕微鏡像を図 11(a)に、赤破線枠内の拡大図を図 11(b)に示す。還元前と比較して、電極及び点在する酸化グラファイトは同じ位置に確認することが出来た。

還元前と還元後の P1, P2 を比較したラマンスペクトルを図 11(a)(b)に示す。図 10(a),(b)より、還元前と比較して点在するグラファイトは同じ位置に確認する事が出来た。図 11(a)(b)より双方とも 2D ピークを観測することは出来なかったが、D, G ピークに着目した所、欠陥に起因する D ピークの値が減少し、ピーク比が変化した。



(c)



(d)

図 11 還元後の電極間光学顕微鏡像
とラマンスペクトル

また還元後の電極間の AFM 像及びラインプロファイル
像を図 7.12 に、電極間のグラファイトの AFM 像及
びラインプロファイルを図 7.13 に示す。還元前と比較
すると、電極とグラファイトの厚さに変化はなかった。

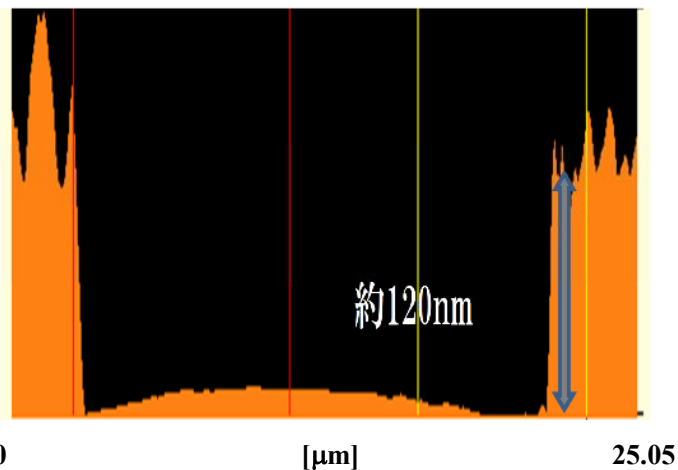
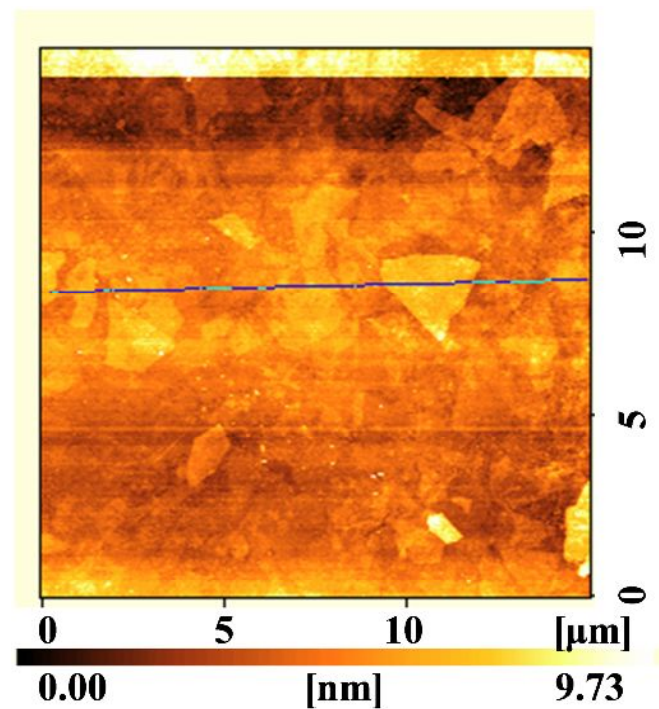


図 12 電極間 AFM 像とラインプロファイル



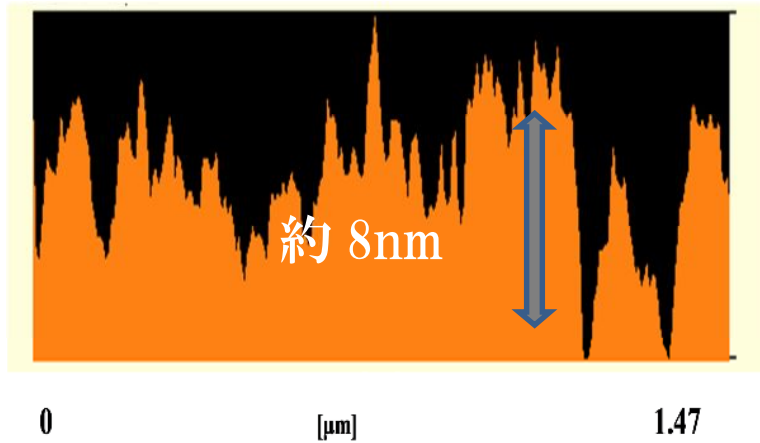


図 13 電極間の AFM 像とラインプロファイル

5.3 電流-電圧特性測定

電流-電圧特性の測定結果を図14に示す。電流電圧特性を測定した結果、電圧は電流に対して線形に上昇し、結果から計算すると抵抗は $50\text{k}\Omega$ 、抵抗率は $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ であった。

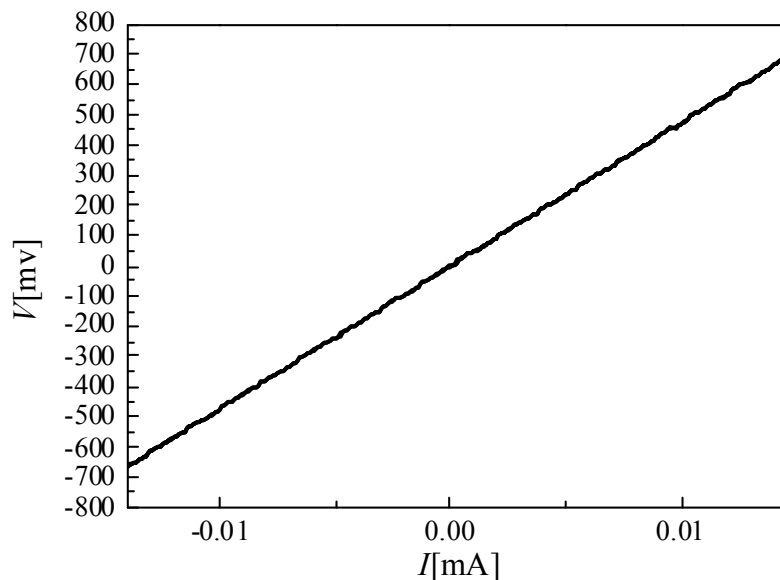


図 14 電流-電圧特性

6. 考察

図 5(a)(b)より、今回マスクを用いて電極間のみならず、表面処理を行った場所以外にも基板上全面にグラファイトは点在していた。これは、元々 SiO_2 基板自体が親水性である事が原因であると考えられる。親水処理のみでは殆ど効果を得られなかったため、電極間のみならず製膜及び架橋させる場合、疎水撥水処理を電極間外に適用する必要があると考える。電気特性を測定出来なかったのは、抵抗が機器が測定できる $100\text{M}\Omega$ を大きく超えた値になっているからであるものだと考える。

図 7.11(a)(b)より還元後に D ピークの値が減少したのは還元により酸素含有基及び欠陥の改善の可能性を示唆していると考えられる。

図 7.14 より、電極間に架橋した低層グラフェンの抵抗率は $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、抵抗は $50\text{k}\Omega$ であった。グラファイトの抵抗率は $4.0 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ である事を考え、今回架橋した還元を行った低層グラフェンはグラファイトと比較すると高い抵抗率となった。抵抗が高くなってし

まった原因としては、導電性に起因する π 結合が復活させる事が出来ずに欠陥がそのまま残ってしまったことが考えられるが、還元前の電気特性は測定出来なかった事と、還元後に D ピークの減少が示唆している事を考えるとある程度の酸素含有基は取り除くことが出来たと考える。

7. 課題と解決方法

電極間に表面処理として親水処理を用いたが、電極間のみならず表面処理を行っていない部分にも低層酸化グラファイトが多数存在していた。電極間のみならず作製するためには、疎水及び撥水処理を施すことによって解決出来るかと考える。

8. まとめ

グラファイト超伝導の T_c 劣化の原因を抑制するため、2層グラフェン超伝導モデルに着目し、2層グラフェン層間に金属原子をインタカレートすることで室温超伝導に至ると考えた。このモデルを実現するために、酸化還元を利用したグラフェン作製方法に着目し、まず低層グラフェンの作製を目指した。酸化グラフェン分散溶液を使用し、真空蒸着法にて電極を作製し表面処理を施した基板の上に分散水溶液を基板に成膜させて、還元を行うことで、基板上的グラフェン薄膜を得た。

表面処理として親水処理を行ったが、電極間のみならず酸化グラフェンを作製するには至らなかった。還元後のピークを確認しても双方とも 2D ピークを観測することは出来なかったが G/D 比は増加し、還元により酸素含有基の除去及び欠陥が減少したことを示唆している。

電極間に架橋した低層グラフェンの抵抗は $50 \text{ k}\Omega$ 、抵抗率は $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、グラファイトの抵抗率は $4.0 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ である事を考えると、今回架橋した還元を行った低層グラフェンはグラファイトと比較すると高い抵抗率となったが、還元後に大幅に抵抗値が減少したことから、G/D 比が改善されたことから、一部の酸素含有基は取り除くことに成功し、電極間に低層のグラフェンを作製する手法の指針を得たと考えた。

9. 参考文献

- [1] N. Emery, *Phys.Lett.* **95**, 087003 (2005)
- [2] E. A. Ekinov, *Nature*, **428**, 542 (2004)
- [3] T. Shirakawa, S. Horiuchi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **76**, 014711(2007)
- [4] W. A. Little, *Phys. Rev*, **134**, A 1416 (1964)
- [5] V. L. Ginzburg, *Contemp. Phys*, **9**, 355 (1968)
- [6] A.C.Ferrari, *SolidStateCommunications*, 143(2007)47-57
- [7] D.Graf, *SolidStateCommunications*, **143**(2007)44-46