フラーレン薄膜を利用した透明導電膜の形成

新井 龍一^{1,*1} 古川 雄一^{1,*1} 森島 雅人^{2,*2} 葛巻 徹²

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学工学部材料科学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 3 (2013), pp. 59-63

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Formation of a Transparent Electroconductive Film Derived from Fullerene Thin Film

Ryuichi Arai^{1,*1}, Yuichi Furukawa^{1,*1}, Masato Morishima^{2,*2} and Toru Kuzumaki²

¹Department of Metallurgical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Recently, with increase of demand of flat panel displays, it is required to develop a transparent electroconductive film without using a rare metal. In this study, we carried out the formation of a transparent electroconductive film derived from fullerene. C₆₀ was evaporated on a quartz substrate, and then we irradiate ultraviolet light on the films for 72 or 120 h, respectively. After the irradiation, nickel thin film formed on the C₆₀ film, and then heat-treatment was carried out in an electric furnace with a vacuum of 10⁻⁴ Pa. Raman spectra showed that C₆₀ films were polymerized by ultraviolet light irradiation. Although polymerized C₆₀ films tended to become amorphous structure by heat-treatment of 873 K for 10 min, the films covered with nickel as a catalyst tended to be graphitized by the same treatment. The obtained films indicated transparency, and the minimum electrical resistivity was 10⁻³ Ω cm.

(Received October 16, 2012; Accepted November 26, 2012; Published March 1, 2013)

Keywords: fullerene, graphene, Raman spectrum, transparent electroconductive film, ultraviolet irradiate

1. 緒 言

近年フラットパネルディスプレイ (FPD) を始めとする透明電極の需要が増大している。現在、主に使用されている透明電極は酸化インジウムスズ (ITO) である。ITO に含まれるインジウムは希土類元素の一種であり、使用量の増加に伴って資源としての枯渇が懸念されている。そのため、ITO の代替材料の開発が期待されている。その一つとしてナノカーボン材料に関する研究報告¹⁻⁵⁾ が盛んに行われており、特に高電子移動度 (～200000 cm² / Vs)⁶⁾、光透過性 (90%～)⁷⁾ から、グラフェンの透明電極への応用が期待されている。グラフェンを透明電極として応用するためには、ガラス基板上に低温かつ大面積で合成する必要がある。現在検討されている方法としては、炭化水素系ガスを用いた CVD 法が主流である。しかし、この方法ではグラフェンの層数制御が難しく、均一な膜の大面積化には至っていない。また、通常用いられる FPD 用ガラス基板の耐熱温度以下での合成が困難であるためガラス基板上への直接合成は実現されていない。そこで本研究ではフラーレンを出発材料として紫外線や熱処理等での相変態を利用し、均一なグラフェンを低温かつ大面積で合成することを試みる。C₆₀ 分子はサッカーボー

ル型の閉殻構造を持ち、Langmuir-Blodgett 法を用いることで層数を分子レベルで制御できる⁸⁾。また、C₆₀ 分子への紫外線、電子線照射により C₆₀ 分子同士がポリマー化することが報告されている^{9,10)}。本研究では、ガラス基板上に C₆₀ 単分子膜を層数制御して形成し、紫外線照射および熱処理を施すことで炭素原子配列の再構成を促し 1～3 層レベルの均一なグラフェンを形成することを目指している。本報告では、その基礎的検討として、抵抗加熱蒸着により作製した C₆₀ 薄膜に対し、(1) 紫外線照射および熱処理を行った場合と (2) 紫外線照射後の C₆₀ 薄膜に触媒としてニッケル (Ni) 層を形成した後、熱処理を行った場合のそれぞれについて構造解析および電気抵抗測定を行い、構造と電気的特性との関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

Fig. 1 に本実験の試料作製プロセスの概略を示す。C₆₀ 薄膜は C₆₀ 粉末 (純度 99.95%, MTR Ltd.) から、スライドガラスを基板として抵抗加熱真空蒸着装置 (JEE-400, JEOL) により成膜を行った。到達真空度は 6.0 × 10⁻⁴ Pa、蒸着源の温度は 600～620°C、蒸着時間は 30 min とした。作製した C₆₀ 薄膜に対して Fig. 2 に示す紫外線照射装置 (HE1000C, SEN Light Corp.) を用いて、大気中にて紫外光を照射した。Table 1 に紫外線照射条件を示す。今回は出力および照射時

*1 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学学生 (Undergraduate Student, Tokai University)

Fig. 1 Schematic diagram of sample preparations in this experiment.

Fig. 2 Photograph of an ultraviolet light irradiation system.

Fig. 3 Photographs of a pristine C₆₀ thin film formed on a glass substrate. The film displays light yellow.

Table 1 Conditions of ultraviolet irradiation.

Ramp type	High-pressure Hg lamp		
Irradiate time/h	72, 120		
Radiation output/W	500	700	1000
Temperature during irradiation/K	343	373	413

用い，露光時間は 15 s とした．

3. 実験結果および考察

間をパラメータとして実験を行った．熱処理は赤外線イメージ炉(HCP-7000, ULVAC)を用いて，Ar 雰囲気中 873 K, 10 min で行った．また，触媒金属層として Ni を紫外線照射後の C₆₀ 薄膜上に約 20 nm スパッタ堆積(SC-701HMC II, SANYU ELECTRON)させた試料も作製し，前出と同様の条件で熱処理を行った．形成された薄膜の膜厚測定は原子間力顕微鏡 (AFM, Veeco) および走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5600 LV JEOL)を用いて行った．

2.2 電気抵抗率測定

四探針抵抗測定装置(K-705RH, KYOWARIKEN)および高抵抗試料の測定のためデジタルエレクトロメータ(8252, ADCMT)を用いて電気抵抗率の測定を行った．測定は各試料 3 点を取り，平均を値とした．

2.3 構造解析

ラマン散乱分光分析法(NSR-1000, JASCO)を用いて構造解析を行った．励起レーザーは Nd:YVO₄(波長 532 nm)を

Fig. 3 に作製した C₆₀ 薄膜の試料を示す．膜厚は約 200 nm であり，黄色味があった色を呈している．Fig. 4 に作製した未処理の C₆₀ 薄膜および紫外線照射した C₆₀ 薄膜の電気抵抗率を示す．C₆₀ 薄膜の電気抵抗率は 10¹¹ Ω cm で絶縁体の域に入る．一方，紫外線照射した試料は電気抵抗率の低下が確認され約 6×10⁸ Ω cm であった．紫外線照射による抵抗率の低下は，C₆₀ 分子のポリマー化によるものと考えられる⁹⁻¹¹⁾．出力，照射時間の増加とともに電気抵抗率が低下するものと予測したが，今回の実験では出力，照射時間による電気抵抗率の明確な違いは確認できなかった．Fig. 5 に紫外線照射および熱処理した C₆₀ 薄膜の電気抵抗率を示す．出力，照射時間の増加とともに電気抵抗率が低下する傾向を確認できた．紫外線照射 1000 W, 120 h では抵抗率約 1×10⁷ Ω cm を示した．紫外線照射のみの場合，照射出力による電気抵抗率の違いは明確には確認できなかったが，熱処理後には照射出力および照射時間の影響が認められた．これは照射面積がどの試料も一定と考えた場合，照射時間が長いほどポリマー化した組織が試料の深さ方向に広がり，その後の熱処

Fig. 4 Electrical resistivity of C₆₀ thin films before and after ultraviolet irradiation.

Fig. 5 Electrical resistivity of C₆₀ thin films after ultraviolet irradiation and heat treatment of 873 K for 10 min.

理による炭素原子配列の再構成が進行するためではないかと推測される。ただし、本実験では照射時間が 120 h の場合、出力 700 W と 1000 W ではほぼ同じ抵抗率を示していた。この結果は照射条件に最適値があることを示しているのか、または、データのばらつきのためなのかは本データのみでは判定できない。Fig. 6 に紫外線照射 120 h および熱処理した試料のラマンスペクトルを示す。未処理の C₆₀ 薄膜のラマンスペクトルでは 1480 cm⁻¹ および 1570 cm⁻¹ 付近に C₆₀ 特有のピークが確認できる。紫外線照射および熱処理した試料については C₆₀ 特有のピークが残留しているものの 1480 cm⁻¹ のピーク強度は減少し、ピークの低カイザー側や 1570 cm⁻¹ 付近のピークもブロード化していることがわかる。この傾向は紫外線照射出力が上がるほど顕著となっている。ラマンスペクトルは、紫外線照射と熱処理によって C₆₀ はアモルファス化する傾向にあるが、C₆₀ に特徴的なピークが残留していることから球殻構造が一部残った構造になっていることを示している。また、抵抗率が 10⁷ Ω cm オーダーであることから紫外線照射と熱処理のみの方法ではグラフェンの形成が難しいと判断される。そこで本実験では紫外線照射を施した C₆₀ 薄膜上に触媒金属として Ni 層を導入し、熱処理によるグラフェンの形成を試みた。Fig. 7 に紫外線照射 120 h 後に Ni 層を導入し熱処理した試料の電気抵抗率を示した。500 W では高い値を示しているものの 700, 1000 W で照射

Fig. 6 Raman spectra of a pristine C₆₀ thin film and the treated film on each output of ultraviolet irradiation for 120 h and heat treatment of 873 K for 10 min.

Fig. 7 Electrical resistivity of C₆₀ thin films with Ni catalyst after ultraviolet irradiation and heat treatment of 873 K for 10 min.

した試料の電気抵抗率は大幅な減少が確認され 700 W, 120 h では約 4×10^{-3} Ω cm を示した。本実験では抵抗率に及ぼす出力や照射時間の違いはあまり明確ではなく、Fig. 7 は前出の Fig. 5 で検討したように、照射条件には最適値があることを示唆する結果であると考えられる。Fig. 8 に Ni 層を導入した場合のラマンスペクトルを示す。紫外線照射時間は 120 h で熱処理を施した試料である。500 W では C₆₀ 特有のピークが残留しているものの、700 W, 1000 W ではそのピークが完全に消失している。さらに、1360 cm⁻¹ (D バンド)、1590 cm⁻¹ (G バンド) 付近に新たなピークが形成されていた。D バンドはアモルファスカーボン等のダングリングボンド

を持つ炭素原子や原子欠陥に起因するものであり、G バンドは sp^2 混成軌道の炭素原子の六角格子内振動に起因するものである。また、出力 700 W では Fig. 9 に示すように、 2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが見られた。G バンドと 2D バンドとの比からグラフェンの層数を見積もると、本試料では 5 層以上のグラフェンが形成されていると考えられる¹²⁾。これらの構造解析の結果から、紫外線照射と Ni 層の導入および熱処理における電気抵抗率の低下は、炭素の六員環ネットワーク構造の再構成による多層グラフェンの形成によるもの

Fig. 8 Raman spectra of a pristine C_{60} thin film and the treated film with Ni catalyst on each output of ultraviolet irradiation for 120 h and heat treatment of 873 K for 10 min.

Fig. 9 Raman spectrum of C_{60} thin film with Ni catalyst after ultraviolet irradiation of 700 W for 120 h and heat treatment of 873 K for 10 min.

と推察される。しかしその一方で、電気抵抗率の低下の原因は構造変化のみならず膜表面への不純物の吸着による影響も考える必要がある。電気伝導度の変化の要因を明らかにするためには、今後透過型電子顕微鏡観察による構造解析、さらには、ホール効果の測定により詳細な検討を行う必要がある。Fig. 10 に Ni 層を導入して作製した試料を示す。本試料は紫外線照射 1000 W, 120 h で熱処理 (873 K, 10 min) を施したものである。Fig. 3 と比較すると、触媒として導入した Ni が残留しているためやや灰色がかっており若干のムラが見られるが、透明性は確保できていることがわかる。測定された試料の電気抵抗率 (約 $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) は Ni のそれ (約 $7 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$) と比較して十分大きく、電気抵抗率の変化はグラフェン形成によるものと考えられる。しかし、抵抗率測定に及ぼす Ni 触媒の影響の見積もりが難しいため、今後酸処理等により Ni の影響を排除しての測定が必要である。以上の結果から、 C_{60} 薄膜は紫外線照射および熱処理により球殻状構造の特徴を失いアモルファス化する傾向にあるが、グラフェンの形成には金属触媒層の導入が有効で、紫外線照射がより低温でのグラフェン形成に寄与していると考えられる。

Fig. 10 A transparent film formed on glass. The film derived from C_{60} film with Ni catalyst. The specimen produced by ultraviolet irradiation of 700 W for 120 h and heat treatment of 873 K for 10 min.

Ni 層を導入するプロセスでは、照射出力 700 W 以上および照射時間 72 h 以上は最終的に得られる抵抗率に顕著な違いを与えていなかったため、照射条件には最適値があると考えられる。今後、紫外線照射時の雰囲気や照射時の試料の温度管理も含めてさらに実験条件について詳細に検討し、グラフェン形成のためのプロセス条件の最適化が必要である。

4. 結 言

本実験では、C₆₀ 薄膜に対する紫外線照射と熱処理、さらには金属触媒層を導入したプロセスによるグラフェンの形成を試みた。結果として金属触媒層を導入したプロセスでは、電気抵抗率の大幅な低下が確認された。また、ラマンスペクトルから炭素原子の再配列により六員環ネットワーク構造の形成が示され、多層ではあるが目的とするグラフェンが得られていることを示唆する結果を得た。本実験から紫外線照射が低温 (873 K) での構造変化に寄与していると考えられる。より透明度が高く均質なグラフェン膜の合成のためには、出発材料である C₆₀ 薄膜の膜厚と金属触媒層の膜厚や紫外線照射条件の制御等、グラフェン形成条件の最適化および電気伝導度変化の要因について詳細に検討する必要がある。

ラマン分光測定には、東京工業大学の大竹尚登教授にご協力頂きました。心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) L. Gengchiau, N. Neophytos, M. S. Lundstrom and D. E. Nikonov: IEEE Trans. Electron Devices **54**(2007) 677-682.
- 2) V. Ryzhii and M. Ryzhii: Appl. Phys. Express **1**(2008) 013001.
- 3) B. Obradovic and R. Kotlyar: Appl. Phys. Lett. **88**(2006) 142102.
- 4) J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa and S. Iijima: Appl. Phys. Lett. **98**(2011) 091502.
- 5) A. K. Geim: Science **324**(2009) 1530.
- 6) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer: Solid State Commun. **146**(2008) 351-355.
- 7) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim: Science **320**(2008) 1308.
- 8) G. Williams, A. J. Moore, M. R. Bryce, M. C. Petty and Y. M. Lvov: Synth. Met. **56**(1993) 2955-2960.
- 9) A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan and I. J. Amster: Science **259**(1993) 955.
- 10) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara: Appl. Phys. Lett. **82**(2003) 595.
- 11) A. M. Rao, P. C. Eklund, J. L. Hodeau, L. Marques and M. N. Regueiro: Phys. Rev. **55**(1997) 4766-4773.
- 12) H. Zhou, C. Qiu, Z. Liu, H. Yang, L. Hu, J. Liu, H. Yang, C. Gu and L. Sun: J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 944-946.