新規電極材応用に向けたポーラスエピタキシャルグラフェン上微細孔の制御

Control of Pore of Porous Epitaxial Graphene for New Electrode Material

福井大院工，○竹田直喜、石丸大樹、橋本明弘

Graduate School of Electrical & Electronics Engineering, University of Fukui,

○Naoki Takeda, Daiki Ishimaru, and Akihiro Hashimoto

【背景】

表面に微細孔を有するポーラスエピタキシャルグラフェンは、逆浸透膜や電気 2 重層コンデンサの電極材としての応用が期待されている。しかしながら、応用用途に応じた孔径及び孔密度の制御が課題であり、グラフェン／ポリアニリン構造と呼ばれる電極材料としての応用では、孔径 20nm の場合、孔密度 7×10^{10} 個/cm^2 で理論上ポリマーの結合量を最大にすることができると考えられる。これまで我々は RF-N_2 プラズマ照射時間、Si 面 SiC 基板陽極酸化処理時の HF 濃度及びパルス通電を制御することで、電極材応用として見込みのある孔径 37~14nm、孔密度約 10^{10} 個/cm^2 の孔を有するポーラス SiC 基板の作製に成功した[1][2]。本報告ではポーラス SiC 基板を用いたエピタキシャルグラフェン形成過程及びそれを用いた電気 2 重層コンデンサの静電容量について検討を行ったので報告する。

【実験方法】

RF パワー300W、N_2 流量 1sccm、照射時間 15sec で処理をした Si 面 SiC 基板をパルス通電を用いた陽極酸化法により 4H-SiC(0001)に微細孔を形成した。その後、Si 昇華法を用い、Ar 雰囲気中で SiC 基板を 1700℃まで急激に加熱することでポーラスエピタキシャルグラフェンを形成した。作製したポーラスエピタキシャルグラフェンは AFM(原子間力顕微鏡)及びラマン散乱分光法を用いて、表面形状及びグラフェンの特性を評価した。

【結果・考察】

上述した条件により形成したポーラス SiC 基板 Si 面及びグラフェン形成後の AFM 形状像を図 1 に示す。図 2 に同一の条件下において SiC 基板を熱処理し形成下エピタキシャルグラフェンからのラマンスペクトルを示すとともにポーラスグラフェンからのラマンスペクトルを示す。図 3 に同一の条件下でアニリンを重合した、HOPG、エピタキシャルグラフェン及びポーラスエピタキシャルグラフェンの静電容量を示す。ポーラス SiC 基板(a)の孔径及び孔密度はそれぞれ 37～14nm、約 10^{10} 個/cm^2 であった。また図 2 に示すように Si 面 SiC 基板上に同一アニール条件で形成したエピタキシャルグラフェンは欠陥に起因する D バンドのピーク強度が弱く、G*バンドの半値幅より層数が 1～2 層であるのに対し、ポーラスエピタキシャルグラフェンは D バンドのピーク強度が強く 2～3 層のグラフェンが形成されている。

これらの結果は、SiC 表面に形成された微細孔が Si の脱離を促すことにより、ポーラスエピタキシャルグラフェン形成において通常よりも早い速度でグラフェンが形成されることを示唆しているものと考えられる。更にグラフェンのエッジに起因する D バンドのピークが顕著に表れていることから、ポーラス SiC 基板上ではグラフェンは微細孔構造を引き継ぎ形成されることが分かった。また図 3 より、孔径 90～43nm、孔密度約 10^9 個/cm^2 のポーラスグラフェンが既に電極材料として用いられている HOPG の静電容量を上回ることが分かった。これはポーラスグラフェンの電極材料としての優位性を示す結果であり、今後重合条件を最適化することで更なる静電容量の増加が期待される。

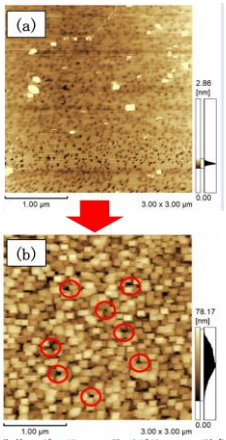

図1 陽極酸化後のポーラスSiC及びグラフェン形成後のAFM形状像
(a) (b) プラズマ15sec照射

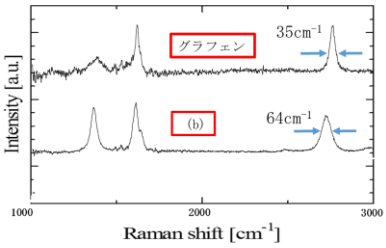

図2 エピタキシャルグラフェン及びポーラスエピタキシャルグラフェンのラマンスペクトル

電極材料	静電容量[μF/cm²]
Epitaxial Graphene	390
HOPG	433
Porous Epitaxial Graphene (孔径90～43nm,孔密度10^9個/cm²)	687

図3 同一条件下でのアニリン重合における各電極材料の静電容量

[1] 竹田 直喜，石丸 大樹，橋本 明弘．第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会 18p-PB3-67 [2] 竹田 直喜，石丸 大樹，橋本 明弘．第 65 回 応用物理学会春季学術講演会 19a-P6-45