

グラフェン成膜手法の確立

鴨 井 督*

【要 旨】

炭素原子のみで構成された 2 次元材料であるグラフェンはエレクトロニクス分野等において、新規次世代材料として大きく期待されている。グラフェンの応用実現のためには成膜技術の確立が重要であり、本研究では、大面積生産手法として期待される化学気相堆積（CVD）法による高品質グラフェン作製を目指した。触媒金属基板である銅の品質を制御することで、銅基板の配向性と純度がグラフェン品質に大きく影響を与えることを見出した。

1 はじめに

グラフェンは、炭素原子の sp^2 結合のみで構成されたシート状物質である。このグラフェンシートを円筒状に巻いたカーボンナノチューブや球状に丸めたフラーレンといった構造はよく知られており、グラフェンはこれらの基本構造となる。その構造は 2004 年に Geim、Novoselov らにより、高配向性熱分解グラファイトを粘着テープで剥離していくマイクロメカニカル劈開法によって、初めて発見された^{1,2)}。この報告以降、グラフェンの驚異的な電気・電子・機械的性質が明らかにされ、さまざまな分野で注目を集めるようになった。中でも特に特筆すべき特徴は、電子移動度が $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という驚異的な値を持つことである³⁾。これらの性質から、電子デバイスの代替材料や透明電極、配線材、また、補強材など、様々な用途でグラフェンの応用が期待されている。しかしながら、グラフェンの研究・開発はまだ基礎的な段階にあることから、商業的利用を実現するためには作製方法を含めて多くの課題がある。

現在、グラフェンの作製手法として、主にマイクロメカニカル劈開法¹⁾、グラフェンオキシド還元法⁴⁾、炭化ケイ素（SiC）熱分解法⁵⁾、化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition; CVD）法^{6,7)}の 4 つの手法が提案されている。特に大面積合

成が可能でかつエレクトロニクス分野展開が期待される手法が SiC 熱分解法と CVD 法である。SiC 熱分解法は SiC 基板を高温に加熱することで、基板表面の Si 原子を脱離させ、残った C 原子が再構成することで、SiC 基板表面にグラフェンを得る手法である⁵⁾。グラフェン成長に千数百℃以上の高温が必要であること、SiC 基板が未だに高価であること、グラフェンの均一層数制御が困難であることなど技術的な課題は多い。しかしながら、半導体である SiC 基板上に直接グラフェンが成長することから、デバイス製造プロセスへの親和性は高い。一方、CVD 法は、熱やプラズマを用いて、原料ガスを反応性が高い状態にすることで基板上に目的の物質を成長させる手法である。大面積基板上にグラフェンを均一に成膜するのに適した方法であるため、スケールアップも容易であり、グラフェン層数の選択性も高い。その基板にはニッケル（Ni）や銅（Cu）などの遷移金属が用いられ、これらが触媒として作用することで、その上にグラフェンが成膜される^{6,7)}。CVD 法ではグラフェンが金属基板上に成長することから、デバイス応用等を考えると、絶縁基板上への転写工程が必須となる。そのため、グラフェン転写手法についても、活発に議論されており、現在では、任意基板上への数 cm 以上サイズのグラフェン転写も実現している⁸⁾。

本研究では、作製コストの優位性とグラフェン

* 応用技術課 技師

層数制御の観点から、CVD 法に着目した。基板としては銅基板を選択し、その基板品質を制御することで、触媒金属がグラフェンに与える影響を考察した。その結果、遷移金属基板の配向性と純度がグラフェン品質に大きく影響を与えることを見出した。

2 実験手法

2. 1 CVD 法によるグラフェン作製

本研究では、エタノール (99.5%) を炭素源とした熱 CVD 法によりグラフェンを作製した。装置構成は図 1 に示すように、ガス制御部、石英管部、真空系からなる。試料加熱にはセラミック電気管状炉、雰囲気ガス制御にはマスフローコントローラ、また、エタノールの真空ポンプ内への進入防止のため液体窒素トラップを使用した。成長温度は 985 °C、時間は 8 min で Ar (500 sccm) と H₂ (500 sccm) ガスの混合雰囲気中において、ニードルバルブによって制御されたエタノールを石英管内へ導入することで銅基板上にグラフェン膜が成膜される。CVD 前には Ar, H₂ 混合雰囲気下、500 °C で 60 min 熱処理を行うことで銅基板表面の還元処理を行った。触媒金属がグラフェンに与える影響を比較するため、99.9% (3N)、99.99% (4N)、99.999% (5N)、99.9999% (6N) の 4 種の銅箔基板を使用した。

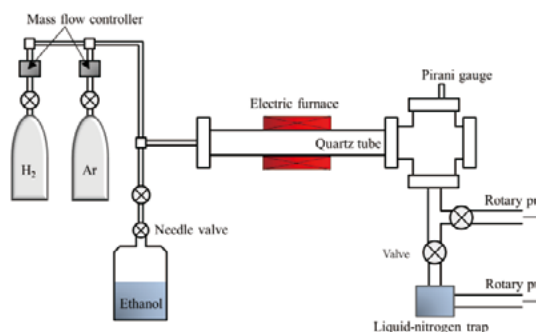


図1 CVD 装置概略図

2. 2 評価手法

2. 2. 1 X線回折分析

X線回折 (X-ray Diffraction; XRD) は試料にX線を照射した際、Bragg の回折条件を満たす結晶構造情報を得る手法である。構成成分の同定をはじめ、結晶化度、結晶軸の評価等が可能である。特に金属などの単結晶・多結晶系においては、結晶配向性の解析が重要であり、本研究では、銅基板の結晶配向性を評価するために、XRD の極点図分析を実施した。極点図分析は回折角度を一定に保った状態で、試料をあらゆる方向に回転させることで、その強度分布により結晶方位分布を評価する手法である。強い回折線が観測される方向に結晶方位が集中していることを示す。本研究では RINT-UltimaIII (Rigaku 社製) にて測定を実施した。

2. 2. 2 ラマン分光分析

ラマン散乱とは光の非弾性散乱のことであり、物質に光を入射することで、物質中でのエネルギー収受により、入射時と異なる振動数をもつ光として散乱される現象である⁸⁾。入射光と散乱光の振動数差であるラマンシフト (Raman shift) は物質に固有の値であり、種々の運動状態のエネルギー準位に関係付けられることから、様々な材料の評価が可能である。

ラマン分光法はグラフェンをはじめとしたカーボン系材料の有力な分析手法の一つであり、その結晶性や品質、層数の評価等が可能である。グラフェンの場合は 1350 cm⁻¹ 付近に D peak、1580 cm⁻¹ 付近に G peak、2700 cm⁻¹ 付近に 2D peak と呼ばれるピークがそれぞれ観測される⁹⁾。G peak は sp² 構造に、D peak は結晶欠陥 (sp² 構造の乱れ) に起因するピークであり、D/G ピーク強度比が結晶性の目安となる。また、G peak と 2D peak はグラフェンの層数判定に利用され、特に単層グラ

フェンの場合は G peak に対して 2D peak 強度が大きく観測され、かつ、2D peak が一本のローレンツ関数でフィッティングできるといった特徴を持つ⁹⁾。本研究においては RAMANtouch (Nanophoton 社製) の 532 nm 励起光源にて測定を実施した。532 nm 励起光源を使用した場合、銅基板からのフォトルミネッセンスが観測されることから¹⁰⁾、研究結果では差分計算によりバックグラウンドを除去したスペクトルを示している。

3 結果および考察

3. 1 XRD 分析結果

銅箔基板の結晶配向性評価のため、XRD 極点図分析を実施した結果を図2に示す。図はそれぞれ CVD 前後の銅箔基板について、Cu の (111)

および (200) 回折線に着目した極点図である。各純度の銅箔基板について異なる配向特性が観測された。純度の違いによって銅箔基板配向性が大きく異なるのは、銅箔の製法による違いによるものであることが推測され、特に金属箔の場合は、圧延方法や方向、厚み等に強く依存する。本結果では、CVD 前の 5N 材、CVD 後の 3N 及び 5N 材で強いスポット状の強度分布が観測され、銅箔が (100) 方向に高い配向性を有することが確認される。また、3N 材においては CVD 前後で大きく配向特性が変化した。これは、CVD 工程で銅基板が 1000℃程度まで加熱されることから、熱処理により銅基板の結晶構造が再構成したことが示唆される。次節ではこれらの結果をラマンスペクトル測定結果と比較する。

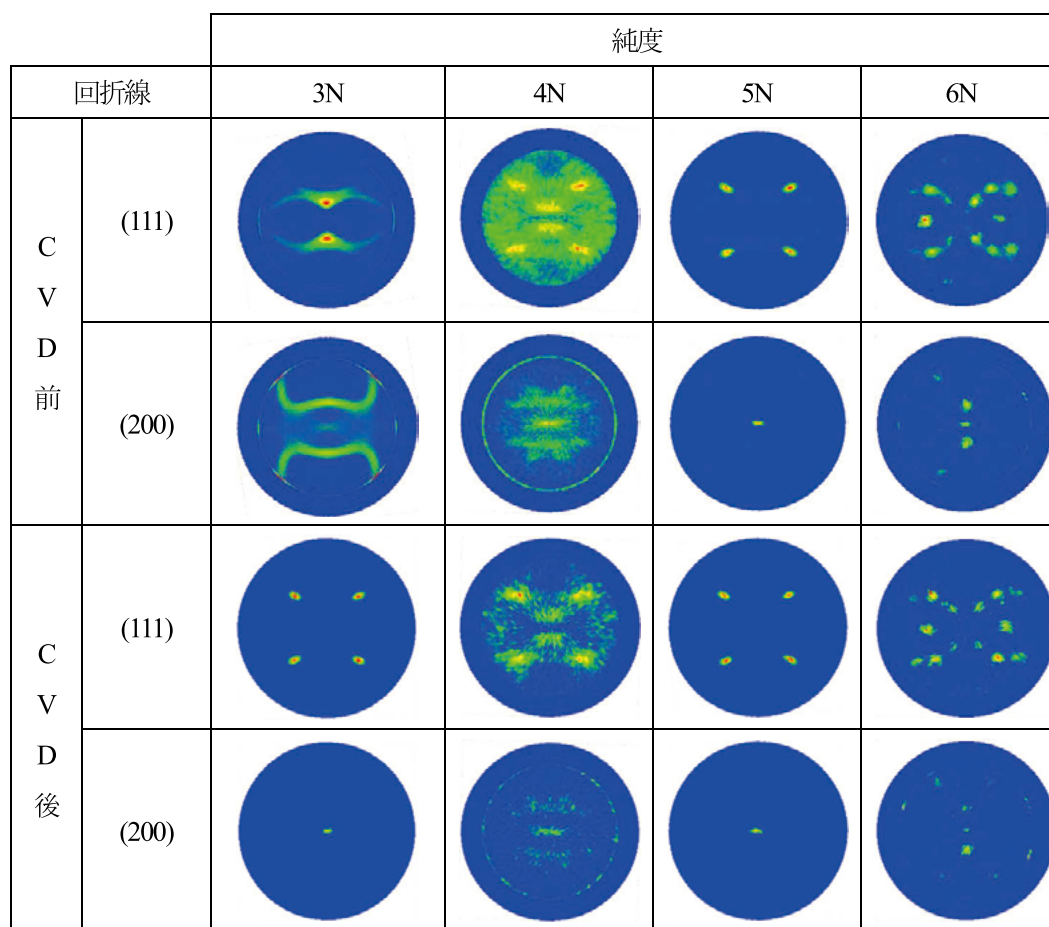


図2 種々の銅箔基板の XRD 極点図測定結果

3. 2 ラマン分析結果

図3にCVD グラフェンのラマンスペクトルを示す。それぞれ、3N～6N 材の銅箔上のグラフェンを示し、全ての測定箇所において、カーボン材料由来の D peak および G peak が観測された。特に 5N および 6N 材上に成膜されたグラフェンについては、D peak が小さく、G peak に対して 2D peak が大きくかつ 2D peak が一本のローレンツ関数でフィッティングできるといった特徴を持つことから、高品質な単層グラフェンが成膜されたことが確認される。ここで、銅基板の純度に着目すると、3N および 4N 材を使用した場合は、結晶欠陥由来の D peak が大きい一方で、高純度基板である 5N および 6N 材を使用した場合は、D peak が小さく高品質グラフェンの成長が確認された。これは基板金属の純度がグラフェン品質に影響を及ぼすことを示唆する結果である。3N 材と 4N 材を比較すると、4N 材は 3N 材に比べブロードなスペクトルが観測された。一般的にラマンピークが急峻なほど、結晶品質が高いことから、4N 材よりも 3N 材を使用した CVD グラフェンの品質の方が高いことを意味する。ここで図2の

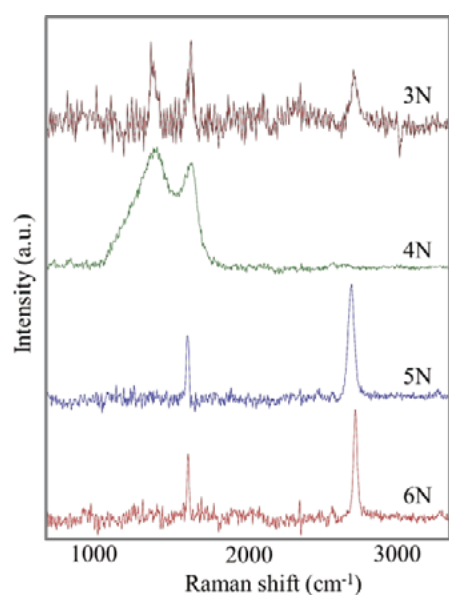


図3 CVD グラフェンのラマンスペクトル

XRD 極点図測定結果と比較すると、CVD 後の銅基板結晶配向性は 4N 材に比べ、3N 材の方が優れている。これらの結果は基板配向性がグラフェン品質に影響を与えていることを示唆する。同様に、5N 材と 6N 材を比較すると、5N 材はラマン測定において面内依存性が見られなかった一方、6N 材は図4に示したように、D peak が強く観測された箇所も存在した。先ほどと同様に、図2の XRD 極点図測定結果と比較すると、銅基板の結晶配向性は 6N 材に比べ、5N 材の方が優れている。これらの結果から、CVD グラフェンの結晶品質は基板純度と配向性の2つの因子が関連していることが示唆される。ゆえに、より配向性が高く、かつ高純度の触媒基板を使用することで、さらに高品質なグラフェンが作製可能であることが推察される。

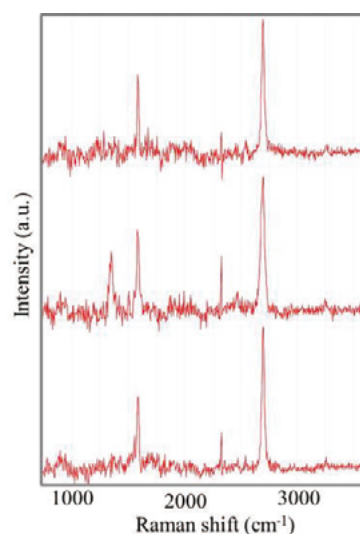


図4 6N 材の測定箇所依存性

4 まとめ

本研究では、CVD 法によるグラフェンの作製を実施した。触媒金属である銅基板のグラフェンに与える影響を評価するために、3N～6N 材の銅箔基板を比較した結果、銅基板の配向性と純度がグラフェン品質に大きく影響を与えることを見出

した。そのため、触媒金属基板の制御により、更に高品質グラフェンの作製が期待される。これらの結果から、高品質グラフェンの作製のためには、触媒金属基板の選定が特に重要であることが示された。

(参考文献)

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- 2) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
- 3) I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).
- 4) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 20 (2006).
- 5) C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
- 6) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- 7) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
- 8) C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 3048 (1928).
- 9) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- 10) R. He, L. Zhao, N. Petrone, K.S. Kim, M. Roth, J. Hone, P. Kim, A. Pasupathy, and A. Pinczuk, *Nano Lett.*, **12**, 2408 (2012).