

# グラフェン成長に用いる金属触媒のエッチング条件探索

## Etching condition search of a metal catalyst used for graphene growth

日本大学理工学部 電子情報工学科  
B4 0117 松木国治  
Nihon University Science and Technology  
Electronics and Information Engineering  
B4 0117 Kuniharu Matsuki

Abstract: Cu 箔では今までの条件である硝酸鉄(III)九水和物 1g を純水 20ml でエッチングを行ったところ、Cu 箔の溶け残りが確認できた。そこで濃度の条件を変更し、硝酸鉄(III)九水和物 10g を純水 20ml の濃度でエッチングを行ったところ Cu 箔の完全に除去することができた。さらにこの条件でグラフェン/PMMA/Sub.の試料を作製し、Raman スペクトルを測定したところ D ピーク G ピーク 2D ピークが確認できた。このことより、基板上にグラフェンが転写できた。最適条件で作製した試料の電気特性を測定したところ線形的でない特性がみられ、PMMA/Sub.をを作製し同様に電気特性を測定したところ同様に線形的でない特性が見られた。この結果より、作製した試料上にグラフェンは一様に成長していないことからこのような電気特性が得られたのではないかと考える。また、下地に行っている PMMA の膜圧があつすぎることも非線形的な電気特性が得られたのではないかと考える。

### 1.背景

弱結合理論である BCS 理論による超伝導転移温度  $T_c$  は式(1)に示す。

$$(\lambda = N(0)V) \quad (1)$$

$N(0)$ はフェルミ面付近での状態密度、 $V$ は電子-格子間の相互作用の大きさ、 $\theta_D$ はデバイ温度である。つまり、転移温度  $T_c$ はデバイ温度に対して線形的に影響する。物質のデバイ温度は構成元素の結合が強く、軽いものほど高い。炭素系材料のデバイ温度は非常に高い値であり、ダイヤモンドのデバイ温度は 2000K、グラフェンでは 2800K にも達する[1]。炭素系材料の超伝導については、近年様々な新しい知見が得られている。2012年に、蒸留水に高純度のグラファイト微粒子を攪拌させたものが 300K で超伝導特性を示した[2]。また、ダイヤモンドにボロンをドーブしたダイヤモンド超伝導、グラファイトの層間に金属原子をインターカレート(挿入)したグラファイト層間化合物(graphite intercalation compounds : GIC)が、比較的高い温度での超伝導特性を示したことが報告された。しかし、観測された  $T_c$ の最大値は、グラファイトにCaをインターカレートした場合での 11.5K程度に留まっており[3]、高いデバイ温度から期待される高  $T_c$ は観察されていない。その理由としては、グラファイトのように多くの層が積層されている間に金属原子をインターカレートした際、インターカレート状態の不均一性や結晶性の低下が生じ、電磁波の散乱により実効的相互作用が減少し、結果として  $T_c$ が低下していると考えられる。我々はダイヤモンドやグラファイトに替わる炭素系室温超伝導物質として、グラフェンに着目した。グラフェンとはグラファイトを単層化したものであり、その優れた電気伝導機能が注目を集めている。比較的拘束力の小さな2層グラフェンの層間に金属原子をインターカレートする場合、GICで生じる結晶性の低下あるいは金属原子の不均一な分布を抑制できると期待できる。また、この2層グラフェン層間化合物であれば、電子-正孔対(エキシ

トン)を用いた超伝導モデルを実現でき、 $T_c$ の室温付近までの飛躍的向上が見込めると考える。

2層グラフェン層間化合物を作製するため、これまで劈開法によるグラフェンの作製を試みてきた。しかし劈開法では電気特性特定用の電極を取り付けるために必要な大きさのグラフェンを基板上の任意の場所に作製することが困難であった。また任意の層数のグラフェンを作製することも困難であった。

そこで、基板全体に任意の膜を成長させる化学気相成長(Cheical Vapor Deposition: CVD)法によるグラフェン成長に着目した。近年、CVD法を用いてCuやNiといった金属箔上にグラフェンを成長させる実験が盛んに報告されており[4]、2010年、Cu箔上へとCVD法で成長させたグラフェンをロール・ツ・ロール法によって任意基板に転写を行い、30インチという大面積グラフェンの作製に成功したという報告もある[5]。CVD法による、Ni箔上へのグラフェン成長と、ポリメチルメタクリレート(Poly methyl methacrylate : PMMA)を用いたグラフェンのSiO<sub>2</sub>/Si基板への転写を行い、SiO<sub>2</sub>/Si基板上への2層グラフェン作製を行っていた。エッチング液での金属触媒箔の除去、PMMA膜の除去がSiO<sub>2</sub>/Si基板上へのグラフェンの転写で行う際の問題となっている。

Cu箔ではエッチングを行う際の濃度に着目した。従来の条件である硝酸鉄(III)九水和物の量を1g/純粋20mlでエッチングを行い試料を反転させ単層のグラフェンの転写を行ったところ残留物の確認ができた。この条件ではCu箔の除去が完全除去できていないと考えた。そこで硝酸鉄(III)水溶液の濃度に着目しエッチングを行った。

その時の濃度を使用した硝酸鉄(III)九水和物の量を1,2,3,5,10gの5種類の濃度で行いCu箔の除去することができる濃度の最適条件を行った。

### 2. 目的

Cu箔の除去することができる時間の最適条件の探索

#### 2.1. Cu箔

金属触媒箔の除去を行う際のエッチング液である硝酸鉄(III)水溶液の濃度に着目し、使用したCu箔の完全に除去できるエッチング液の濃度条件の探索を行った

## 2.実験方法

### 3.1. Cu 箔

表 2 に PMMA 溶液とエッチング液の作製条件を示す

図 2 に転写の手順を示す。金属箔上に PMMA 溶液をスピコート法を用いて滴下し、ホットプレート上で 100℃ で加熱し硬化させた。その後エッチング液に PMMA/試料/金属箔を浸漬させ、金属箔をエッチングした。PMMA/試料を純水でリンスし、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に配置した。

また、エッチング液の濃度変更を行ったことより、従来、硝酸鉄(III)九水和物 1g/ 純水 20ml の濃度でエッチング行っていたが、Cu 箔の溶け残りが確認できたことより硝酸鉄(III)九水和物の量を 1,2,3,5,10g と変更しエッチングをおこなった。

表 1 PMMA 溶液とエッチング液の作製条件

Cu 箔	5×5mm <sup>2</sup> ,99+%,20μm
PMMA 溶液	1wt% (クロロホルム使用)
スピコート条件	1000rpm
PMMA 溶液 乾燥条件	ホットプレートで 100℃, 3min 加熱
エッチング液 作製条件	硝酸鉄(III)九水和物 1,2,3,5,10g/ 純水 20ml
エッチング時間	24h

この時の PMMA 溶液の濃度の計算式を下記に示す。

$$\text{濃度 1wt\%} = \frac{\text{PMMA の重さ}}{\text{クロロホルムの量} + \text{PMMA の重さ}} \times 100$$

この式より 1wt% の濃度である PMMA 溶液を作製する。PMMA 溶液の作製方法として、クロロホルムを使用し、PMMA 粉末を溶かす。その際に超音波層で 9 分間の攪拌を行う。

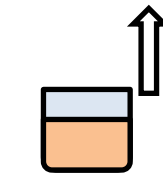
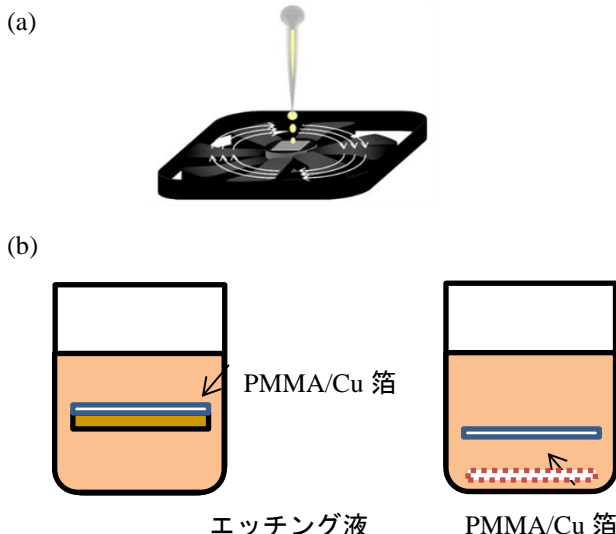


図 2 転写方法

- スピコート法により Cu 箔上に PMMA 溶液を滴下する。
- PMMA/Cu 箔をエッチング
- エッチング液に純水の入ったビーカーにエッチングを行ったビーカーを沈めリンスを行う。
- 基板を反転させピンセットでつまむ
- 反転させた基板を PMMA/Cu 箔(残留物)を押しこみ、引き上げて転写する。
- Cu 箔(残留物)/PMMA/ SiO<sub>2</sub>/Si 完成

## 1. 評価方法・条件

### 4.1 Cu 箔

実験で作製した試料に対し、光学顕微鏡を用いた表面観察を行った。

## 2. 結果

### 5.1 Cu 箔のエッチング条件探索

図 18 に硝酸鉄(III)九水和物 1g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像  
この結果より残留物が確認できた。またシワも確認することができた。

図 19 図 18 の結果よりこの残留物が Cu 箔かの確認のため図 18 と同条件の再エッチングを行った。

図 20 硝酸鉄(III)九水和物 2g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像、

図 18 より残留物は減ったがまだ溶け残りが確認できた。またシワも確認することができた。

図 21 に硝酸鉄(III)九水和物 3g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像、

図 18,図 20 より残留物は減ったが微小ではあるが残留物が確認できた。またシワも確認することができた。

図 22 に硝酸鉄(III)九水和物 5g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像、

図 18,図 20 図 21 より Cu 箔の残留物は減ったが微小ではあるが残留物が確認できた。また、左下に気泡やシワが確認できた。

図 23 に硝酸鉄(III)九水和物 10g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像

を示す。

光学顕微鏡像を確認したところ残留物の確認ができなかった。

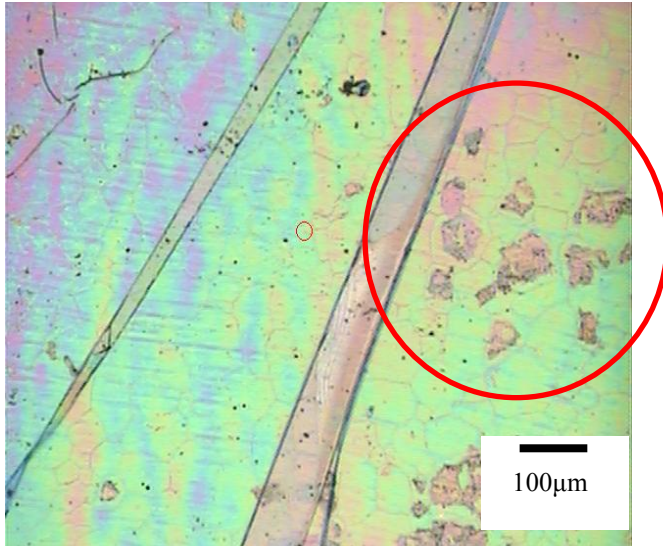


図 18 硝酸鉄(III)九水和物 1g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡

この結果より残留物が確認できた。またシワも確認することができた。

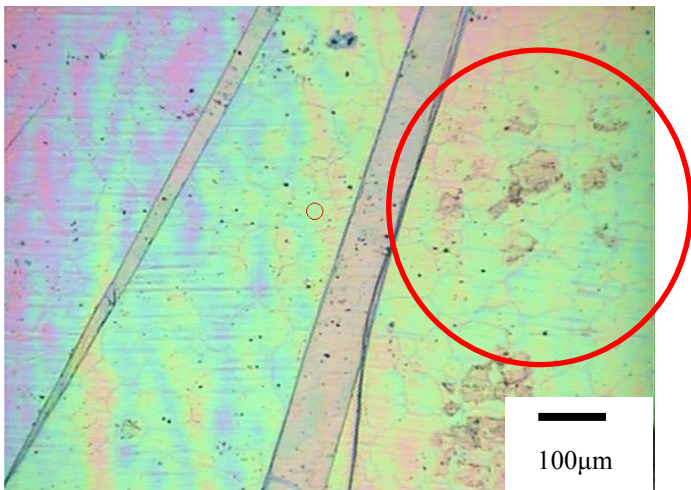


図 19 再エッチングを行った時の光学顕微鏡像

この結果より残留物の減少が確認できた

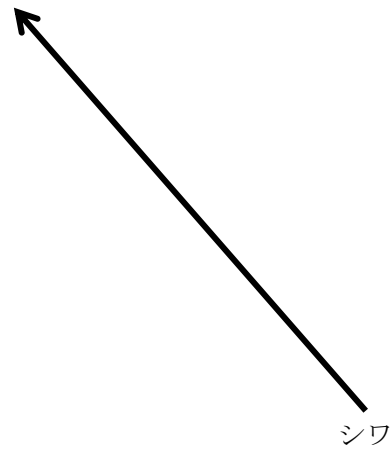
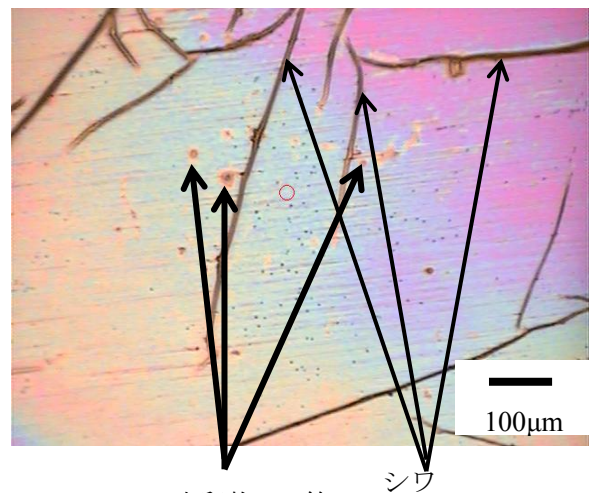


図 19 硝酸鉄(III)九水和物 2g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像

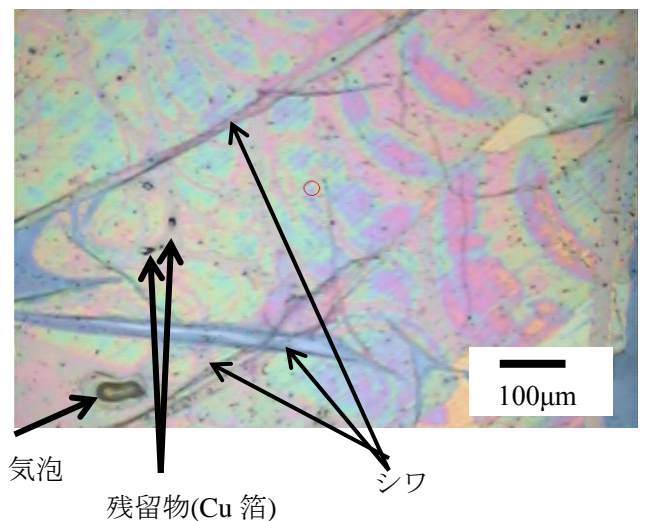
図 18 より残留物は減ったがまだ溶解残りが確認できた。またシワも確認することができた。



残留物(Cu 箔)

図 20 硝酸鉄(III)九水和物 3g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像、

図 18,図 19 より残留物は減ったが微小ではあるが残留物が確認できた。またシワも確認することができる

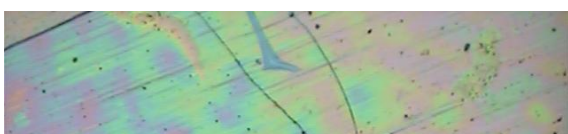


気泡

残留物(Cu 箔)

図 21 硝酸鉄(III)九水和物 5g//純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像

図 18,図 19 図 20 より Cu 箔の残留物は減ったが微小ではあるが残留物が確認できた。また、左下に気泡やシワが確認できた。



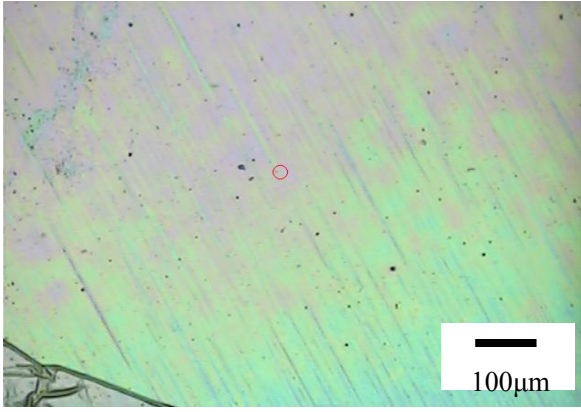
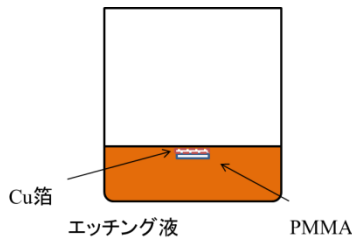


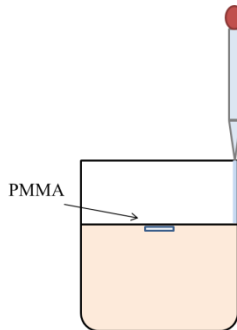
図 22 硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 10g/純水 20ml の濃度でエッチングを行った時の光学顕微鏡像、光学顕微鏡像を確認したところ残留物の確認ができなかった。

5.2 エッチング最適条件でのグラフェン/PMMA の転写  
 図 21 の結果より転写方法に問題があることから転写方法の変更を行ったその時の方法を図 22 に示す。

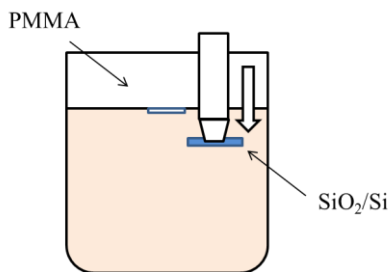
(a)



(b)



(c)



(d)

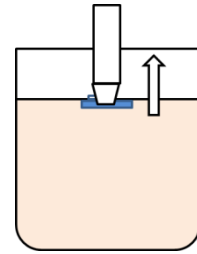


図 22 変更した転写方法

- (a)PMMA 膜をエッチング液界面に浸漬させ
- (b)エッチング液を純水で希釈し、PMMA 膜をリンスする
- (c) 希釈したエッチング液にピンセットで基板を掴んだまま沈める
- (d)PMMA/グラフェンを救い上げ試料完成

この時作製した試料の条件を表 2 に示す。  
 図 22 に転写の手順を示す。金属箔上に PMMA 溶液をスピンコート法を用いて滴下し、ホットプレート上で 100 °C で加熱し硬化させた。その後エッチング液に金属箔/グラフェン/PMMA を浸漬させ、金属箔をエッチングした。PMMA/試料を純水でリンスし、SiO<sub>2</sub>/Si 基板の上に配置した。  
 硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 10g/ 純水 20ml の濃度でエッチングを行ったところ Cu 箔の溶け残りが確認できなかったことより硝酸鉄(Ⅲ)九水和物の量を 10g と変更しエッチングをおこなった。

表 2 試料作製条件

Cu 箔	5×5mm <sup>2</sup> ,99+%,20μm
PMMA 溶液	1wt% (クロロホルム使用)
スピンコート条件	1000rpm
PMMA 溶液 乾燥条件	ホットプレートで 100°C, 3min 加熱
エッチング液 作製条件	硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 10g/ 純水 20ml
エッチング時間	24h

図 23 に転写した試料の Raman スペクトルを示す。  
 D ピーク、G ピーク、2D ピークが確認できた。

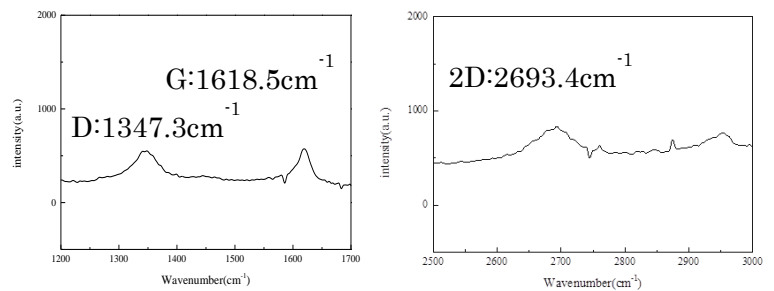


図 23 転写した試料の Raman スペクトル  
 D ピーク、G ピーク、2D ピークが確認できた。

5.3 転写した試料の電気的特性

真空蒸着法を用いて Au を蒸着した。その時の条件を表 2 に示す。

電極には Au を使用し 200nm を想定の厚さとし試料に電極を真空蒸着法を用いて蒸着した。

表 2 蒸着の条件

Back ground[Pa]	$3 \times 10^{-3}$
蒸着中圧力[Pa]	$1.0 \times 10^{-2}$
印加電流[A]	50
蒸着時間[s]	1320
想定の厚さ	200nm

その時の電気的特性を図 24 に示す。  
この結果より非線形な特性がみられた。  
さらに比較として

基板に PMMA のみを滴下し同条件で電極を作製しその時の電気特性を図 25 示す。  
この結果より非線形な特性が見られた。

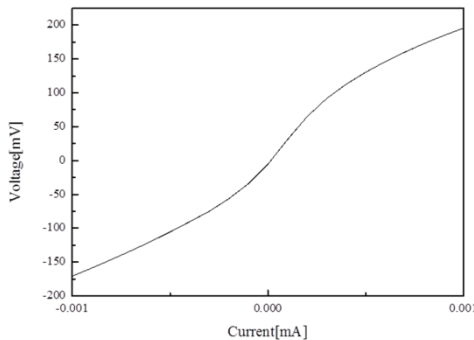


図 24 転写した試料の電気特性

この結果より非線形な特性がみられた。

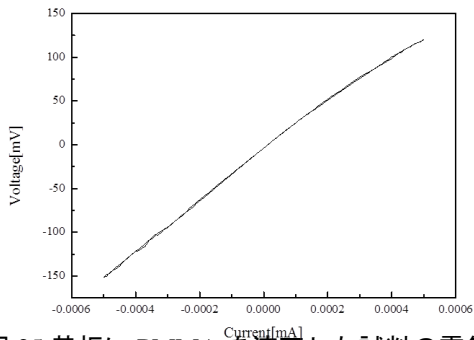


図 25 基板に PMMA を滴下した試料の電気特性

この結果より非線形な特性が見られた。

## 6. 考察

### 6.1. Cu 箔

Cu 箔の除去の結果より、硝酸鉄(III)九水和物 1g/純水 20ml の濃度でエッチングを行った際に溶け残りを確認することができた。そこで同条件で再エッチングを行ったところ図 19 のように残留物が減少した。エッチングは Cu 箔の除去を行うことからこの残留物は Cu 箔の溶け残りであると考えられる。よって硝酸鉄(III)九水和物 1,2,3,5,g より高い濃度でのエッチングが必要である。そこで、硝酸鉄(III)九水和物 10g の濃度でエッチングを行ったところ Cu 箔の完全に除去することができた。このことより

硝酸鉄(III)九水和物 10g を純水 20ml がエッチング液の濃度の最適条件であると考えられる。図 21 の左下に気泡がクニンできた。これは、転写の押し込みの際に気泡が入ってしまったのではないかと考えられます。さらに気泡が破裂してしまうとグラフェンの破損になってしまうことから転写方法の変更が必要になる。

### 6.2. 転写方法の変更し、エッチング最適条件でのグラフェン/PMMA の転写

転写方法を押し込む方法からすくい上げる方法に変更しエッチング液界面に PMMA 膜が来るように浸漬させて純水で希釈、リンスしすくい上げるようにし転写を行った。これにより押し込みが原因で発生した気泡による PMMA 膜の破損の緩和できた。

この結果より基板に D ピーク G ピーク 2D ピークが確認できた。このことより基板にグラフェンが転写できている。

### 6.3 転写した試料の電気特性

この結果より図 24 と図 25 を比較したところ非線形な特性が見られた。

この事よりグラフェンは一様に成長しておらず、PMMA 膜の抵抗、グラフェンの抵抗が電気特性に見られ非線形な特性になったのではないかと考える。また、下地としている PMMA 膜の膜圧も影響していると考えられる。

## 3. まとめ

Cu 箔の完全に除去できる条件の探索のためエッチング液の濃度に着目し、光学顕微鏡を用いた表面観察を行った。この結果より硝酸鉄(III)九水和物 1,2,3,5,g を純水 20ml でエッチングを行ったところ、Cu 箔の溶け残りが確認できた。硝酸鉄(III)九水和物 1,2,3,5,g を純水 20ml の濃度で作製したエッチング溶液より高い濃度のエッチングが必要である。そこで、硝酸鉄(III)九水和物 10g を純水 20ml の濃度でエッチングを行ったところ Cu 箔の完全に除去することができた。このことより硝酸鉄(III)九水和物 10g を純水 20ml がエッチング液の濃度の最適条件である。

しかし、図 21 より左下に気泡が確認できた。このことより転写方法の変更が必要である

この条件より Cu 箔が完全に除去できていることから、転写方法を押し込む方法からすくい上げる方法に変更しエッチング液界面に PMMA 膜が来るように浸漬させて純水で希釈、リンスしすくい上げるようにし転写を行った。これにより押し込みが原因で発生した気泡による PMMA 膜の破損の緩和できた。

この条件、方法よりグラフェン/PMMA/Sub.の試料を作製した。

この結果より基板に D ピーク G ピーク 2D ピークが確認できた。このことより基板にグラフェンが転写できている。グラフェン/PMMA/Sub.の作製ができたため、この試料の電気特性を測定した。その結果非線形な特性となった。また、比較として PMMA のみを滴下した試料の電気特性を測定したところ同様に非線形な結果が得られた。このことより、グラフェンは一様に成長しておらず、PMMA 膜の抵抗、グラフェンの抵抗が同時に電気特性に見られ非線形な特性になったのではないかと考える。また、下地としている PMMA 膜の膜圧も影響していると考えられる。

このことから下地としている PMMA 膜の濃度の薄さ、が今後の課題となる。

#### 4. 参考文献

- [1] M. S. Fuhrer, *Physics*, 3(2010)106.
- [2] T. Bohlmann et al, *Adv. Mater*, 24(2012)5826-5831.
- [3] 青山純志, 「ナノカーボンハンドブック」 (エヌ・ディー・エス, 2007)
- [4] J. Mater, *Chem*, 21(2011)3324-3334.
- [5] Bae, Sukang, *Nature Nanotechnology*, 5(2010)574-578.
- [6] A.C. Ferrari, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 97(2006)197401.
- [7] Zhenhua Ni, *Nano Res* 1(2008)273-291
- [8] D. Graf, *SolidStateCommunications*, 143(2007)44-46.