

CVD 法によるグラフェンの作製と評価

高梨 真治

本研究では化学気相成長法によるグラフェン、2層グラフェンの作製を行った。アセトンとエタノールによって超音波洗浄を行った Cu 薄膜を、CH₄を炭素源にし 1000°C で 20 分間 CVD を行った。評価方法として、光学顕微鏡とラマンにより評価を行った。光学顕微鏡像より Cu 薄膜上の一部に黒い塊のようなものが見受けられた。黒点部をラマンにより測定したところ D ピーク、G ピーク、2D ピークを確認することができ、Cu 薄膜の一部にグラファイトを作製することができた。しかし G ピークと 2D ピークの強度比の反転はみられず、グラフェンの作製には至らなかった。

キーワード：グラフェン、2層グラフェン、CVD、Cu

1. はじめに

Kammerlingh Onnes は 1911 年に、水銀を冷やしていくと 4.19K という極低温で電気抵抗が突然ゼロになることを発見した。このような現象は超伝導と呼ばれ、現在に至るまでに金属低温超伝導や、鉄系超伝導、銅酸化物超伝導など様々な研究がおこなわれている。超伝導体にはゼロ抵抗、マイスナー効果、ジョセフソン効果、磁束量子化などの代表的な例がある^[1]。例えば、電気抵抗ゼロという特性を利用すれば、電力損失がゼロで送電を行うことが可能になる。他にも、MRI、SQUID、NMR-CT、リニアモーターカーなどにその技術が利用されている。現在の超伝導体の超伝導転移温度(T_c)は最も高くても 170K 程度しかなく、超伝導の技術を利用するには冷却装置が必要不可欠である。もし、T_c が室温を超える超伝導体を作ることができれば、冷却装置が不要になり実用化の道が開けると考える。

BCS 理論による超伝導転移温度 T_c は

$$T_c = \Theta_D \exp[-1/\lambda] ; \lambda = N(0)V \quad (1.1)$$

で与えられる。ただし、N(0) はフェルミ面での状態密度である。この式より転移温度はデバイ温度に大きく依存することがわかる。ダイヤモンドにボロンをドーブしたダイヤモンド超

伝導においては転移温度の理論値は 2000 K 程度である^[2]。しかし実際にはその 200 分の 1 の 10 K 程度のものしか報告されていない^[2]。これはボロンをドーブした際の“乱れ”によるものだと考える。“乱れ”とはボロンをドーブした際に、ドーブ数や場所に差異が出てしまうことである。ここで同じ炭素を用いたグラファイト超伝導に着目した。グラファイト超伝導においてもデバイ温度が 420 K と高い値を持っているのに対し転移温度は理論値よりも低い値のものしか報告されていない。この原因は金属原子をグラファイトの層間に挿入した際の“乱れ”によるものだと考える。ここで我々は二層グラフェンに金属原子を挿入した“二層グラフェン超伝導”に着目した。二層グラフェンであれば金属原子を挿入した際に金属原子が挿入されていたり、挿入されていなかったりという“乱れ”を抑制することができ、T_c の室温付近までの飛躍的向上が見込めると考える。そこでまず、金属原子を挿入するための単層および、二層グラフェンの作製を目指す。今までは劈開法によりグラフェンの作製を行ってきた。しかし、この方法を用いると基板上の任意の場所に数百 μm 以上の大きなグラフェンを作製するのが困難である^[3]。過去に Xuesong Li

らによって化学気相成長(CVD)法により膜厚 $25\mu\text{m}$ の 10mm^2 の Cu 基板一面に単層グラフェンを作製したことが報告されている^[3]。そこで化学気相成長法を用いることにより、金属基板一面に単層および、二層グラフェンの作製を目指す。

2.実験方法

今回、コールドウォール型 CVD 装置とホットウォール型 CVD 装置で CVD を行った。

2.1 コールドウォール型 CVD

まず、コールドウォール型 CVD 装置では、基板に酸化膜厚 300nm の SiO_2/Si 基板に膜厚 $21\mu\text{m}$ の銅薄膜を銀ペーストでつけたものと、スパッタ法により作製した Cu 基板と、Cu 薄膜を直接用いたものの 3 種類において実験を行った。

2.1.1 基板作製

Cu 薄膜はアセトン 5min 、アセトン 15min 、エタノール 5min 、の順で超音波洗浄した。その後、窒素ガスブローアで基板表面に付着したエタノールの乾燥を行ったものを用いた。表 1 にスパッタ条件を、図 2.1 に CVD 前の Cu 薄膜の光学顕微鏡像とラマンによる測定結果を示す。

表 1 Cu スパッタ条件

ターゲット	Cu
基板	SiO_2/Si
成膜前熱処理温度 $[\text{C}]$	200
背圧 $[\text{Pa}]$	9.8×10^{-3}
全圧 $[\text{Pa}]$	10
電力 $[\text{W}]$	100
プレスパッタ $[\text{min}]$	5
本スパッタ $[\text{min}]$	60
基板 ターゲット距離 $[\text{mm}]$	55

2.1.2 CVD

まずチャンバー内の基板ホルダーに基板をセットし、ロータリーポンプでチャンバー内を約 1Pa にした。(a) H_2 を 20ccm 、Ar を 0ccm or 250ccm 流し、チャンバー内気圧を 610Pa or

960Pa にし、基板ヒーターを 860°C or 960°C まで $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。(b)ヒーターをそのままに保ち CH_4 を 40ccm 流し 30 分間 CVD を行った。(c) $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温になるまで降温した。

2.2 ホットウォール型 CVD 装置

次にホットウォール型 CVD 装置について実験を行った。

2.2.1 基板作製

基板は 2.1.1 と同条件で超音波洗浄を行った Cu 薄膜を用いた。

2.2.2 CVD

まずチャンバー内に Cu 箔をセットしロータリーポンプでチャンバー内の気圧を約 1Pa にした。(a) H_2 を 10ccm 流しチャンバー内気圧を 4Pa にし、ヒーター温度を 1000°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。(b) ヒーターをそのままの温度に保ち CH_4 を 35ccm 流して 10 分間 CVD を行った。(c) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで降温した。

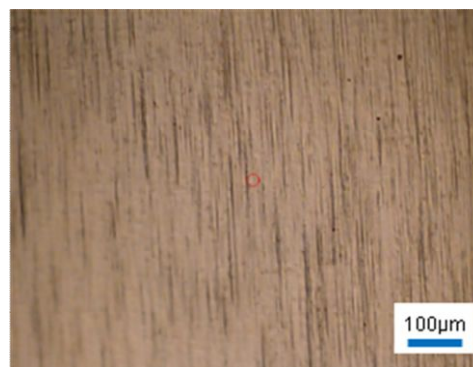


図 2.1(a) CVD 前の Cu 薄膜の光学顕微鏡像

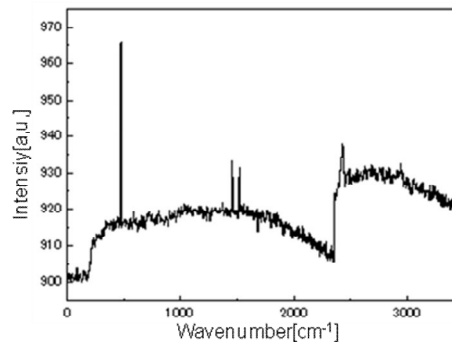


図 2.1(b) CVD 前の Cu 薄膜のラマン

3 結果

3.1 コールドウォール型 CVD 装置

酸化膜厚 300nm の SiO_2/Si 基板に膜厚 $21\mu\text{m}$ の銅薄膜を銀ペーストでつけたもの、スパッタ法により作製した Cu 基板、Cu 薄膜を直接用いたもののそれぞれの光学顕微鏡像とラマンの測定結果を図 3.1、3.2、3.3 に示す。

光学顕微鏡像より銀ペーストを用いたものの表面には多くのシワが見受けられた。また、全ての結果に共通して Cu 表面に黒い塊のようなものが見受けられた。その部分をラマンにより測定したところ D ピークと G ピークを確認することができた。

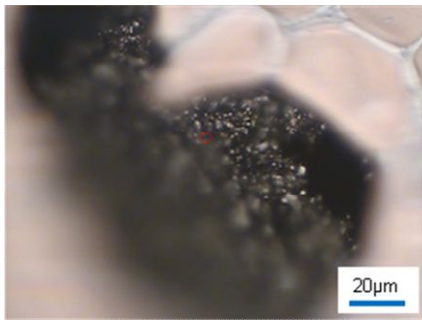


図 3.1(a) 銀ペーストを用いた基板の光学顕微鏡像

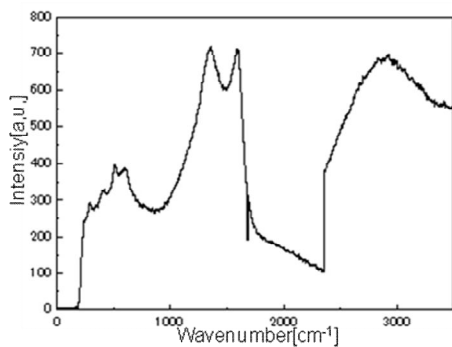


図 3.1(b) 銀ペーストを用いた基板のラマンによる測定結果

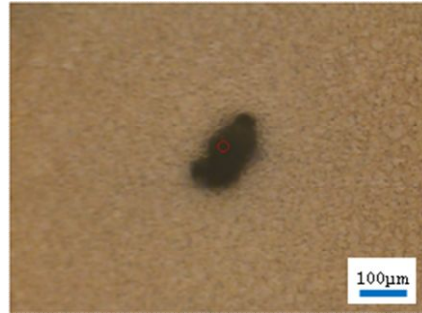


図 3.1(a) スパッタ法により作製した Cu 基板の光学顕微鏡像

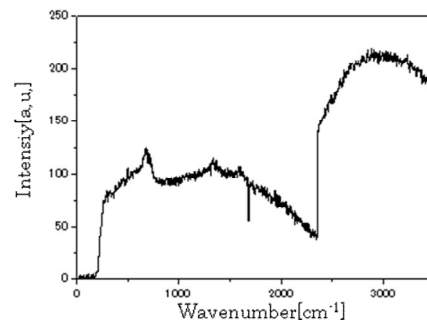


図 3.2(b) スパッタ法により作製した Cu 薄膜のラマンの測定結果

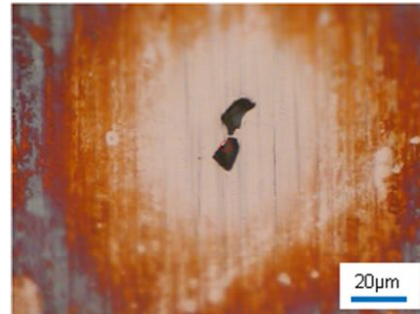


図 3.3(a) Cu 薄膜を直接用いたときの光学顕微鏡像

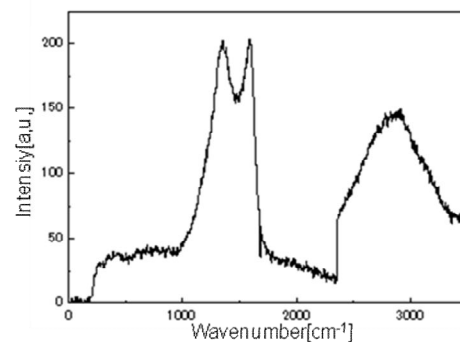


図 3.3(b) Cu 薄膜を直接用いたときのラマンの測定結果

3.2 ホットウォール型 CVD 装置

ホットウォール型 CVD 装置を用いた CVD 後の光学顕微鏡像とラマンによる測定結果を図 3.4 に示す。

光学顕微鏡像よりコールドウォール型 CVD での結果と同様に Cu 薄膜の一部に黒い塊のようなものが見受けられ、その部分からは D ピーク、G ピーク、2D ピークを確認することができた。

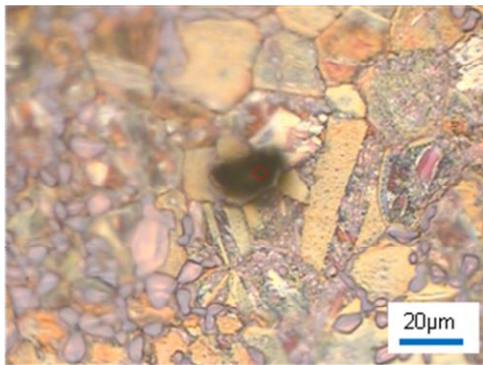


図 3.4(a) CVD 後の光学顕微鏡像

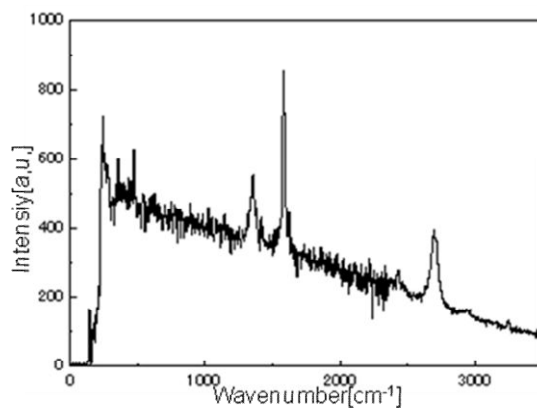


図 3.4(b) CVD 後のラマンの測定結果

4. 考察

4.1 コールドウォール型 CVD

コールドウォール型 CVD 装置によりグラフェンの作製を試みたが、ラマンの結果より Cu 薄膜一面にグラフェンを作製することはできなかった。しかし、銀ペーストを用いた基板では CVD 後に Cu 上にシワが多く見受けられた。また、全ての基板において Cu 薄膜上に黒い塊

のようなものが見受けられ、その部分をラマンにより測定したところ D ピークと G ピークを確認することができた。このことより Cu 薄膜上の一部にグラファイトのような炭素物質ができたと考える。しかし、グラファイトの欠陥に起因する D ピーク大きく出てしまい、D ピークと G ピークはブロードなピークになってしまった。このことより、結晶性の悪いグラファイトができてしまったと考える。

4.2 ホットウォール型 CVD

ホットウォール型 CVD 装置によりグラフェンの作製を目指した。光学顕微鏡像より、コールドウォール型 CVD 装置と同様に Cu 薄膜の一部に黒い塊のようなものが見受けられ、その部分をラマンにより測定したところ D ピーク、G ピーク、2D ピークを確認することができた。このことより Cu 薄膜の一部にグラファイトを作製することができた。また、D ピークは著しく小さくなっていた。これはチャンバー内気圧が低くなったためにコールドウォール型 CVD 装置により作製したものより結晶性の良いグラファイトができたと考える。しかし、グラフェンの特徴である G ピークと 2D ピークの強度比の逆転は見られなかった。そのため、グラフェンの作製は行えなかったと考える。

5. 総論

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ことにより、グラファイト超伝導での”乱れ”を抑制し、 T_C の室温付近までの上昇し室温超電導に至ると考える。このモデルを実現するために、基板上的任意の点に数百 μm 以上の大きなグラフェン、2 層グラフェンの作製が必要であると考えた。そこで CVD 法によるグラフェンの作製方法に着目し、文献値より明確なグラフェンの作製を試みた。コールドウォール型 CVD 装置とホットウォール型 CVD

装置によりグラフェンの作製を目指した。どちらの CVD 装置でも Cu 薄膜一面にグラフェンを作製することはできなかった。しかし一部に黒い塊のようなものが見受けられ、黒点部をラマンにより測定したところグラファイトのピークを確認した。また、ホットウォール型 CVD 装置での作製で、結晶性の良いグラファイトを Cu 薄膜の一部に作製することができた。しかし、G ピークと 2D ピークの強度比の逆転は見られず、グラフェンの作製には至らなかった。また、一部にしかグラファイトができなかったのは Cu 薄膜表面の状態に違いがあり、CVD 中の Cu 表面の温度にばらつきがでてしまったためであると考えられる。

今後は CVD 条件を改善し、Cu 薄膜一面にグラフェンの作製を試みる。また、電気特性の測定や金属原子をインタカレートするために PMMA 溶液を用い、Cu 薄膜上のグラフェンを SiO₂/Si 基板に転写しラマン、AFM により評価を行っていきたいと考えている。

6. 参考文献

- [1] 辻川・津田・青木・永野, “超伝導の科学”, 共立出版, 1974
- [2] 秋光, “パリティ”, MARUZEN, **05**(2008)6-12.
- [3] Xuesong Li. PUBLISHED ON-LINE BY SCIENCE ON MAY 7, 2009 (Science Express article)