

C-7

化学気相成長法を用いて作製したグラフェンの熱酸化膜付きシリコン基板への転写

Transfer to the SiO₂/Si substrate of graphene produced using the Chemical Vapor Deposition

○今井 健太郎¹, 松木 国治¹, 佐藤 祥吾², 岩田 展幸³, 山本 寛³

*Kentaro Imai¹, Kuniharu Matsuki¹, Shogo Sato², Nobuyuki Iwata³ Hiroshi Yamamoto³

Abstract : In this study, for synthesis metal atom intercalated bilayer graphenes, we investigated the method to transfer graphene, produced on a Cu foil using the chemical vapor deposition method, to SiO₂/Si substrate. Poly methyl methacrylate(PMMA) solution was prepared by PMMA powder and chloroform with the density of 1wt% and 0.05wt%. The PMMA film was covered on the graphene by the spin coat method. The Cu foil is fully etched, and coated PMMA is dissolved after transfer PMMA/graphene to SiO₂/Si substrate. The PMMA residue is much reduced using 0.05wt% PMMA solution comparing to 1 wt% solution.

1. 背景及び目的

炭素原子が六角形状に結合したシート(グラフェン)を2枚重ねた2層グラフェン層間に金属原子を挿入した「2層グラフェン層間化合物」の作製を目的としている。グラフェンシート上に生じたエキシトン機構による新しい高温超伝導体を作製することが可能である。

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的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(Chemical Vapor Deposition: CVD)法によるグラフェン作製に着目した。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いる^[1]。CVD法で成長させたグラフェンはポリメチルメタクリレート(Poly methyl methacrylate : PMMA)を用い、SiO₂/Si基板へ転写する。その後、有機溶媒を用いてPMMA膜の除去を行う。しかし、これまではPMMA膜を除去する際PMMAの残留物が試料表面に堆積していた。そのため作製したグラフェンの大きさ、および層数の評価を正確に行うことができなかった。その原因は、これまでPMMA膜の作製にドロップコート法を用いており、PMMA膜の膜厚の制御が出来ていなかったためである。そこでドロップコート法に替わる新たなPMMA膜作製方法としてスピコート法に着目した。スピコート法は溶液の濃度、ならびにスピコーターの回転速度を変化させることにより膜厚の制御が可能である。そこで、今回はスピコート法を導入し、金属箔からSiO₂/Si基板にグラフェンを転写でき、かつ転写後に膜を完全に除去できるPMMA膜の作製条件探索を行った。

2. 実験方法・条件

2-1. CVD法

図1にCVD条件を示す。実験装置にはホットウォールCVD装置を、金属箔には5mm×5mmのCu箔を用いた。まず(a)Cu箔を1000°Cまで昇温させた。その後、(b)Cu箔表面の酸化物を除去するため30分間還元処理を行った。(c)30分間メタンを導入してCu箔上にグラフェンを成長させた。(d)約300°C/minでCu箔の急速冷却を行った^[2]。急速冷却は、SUS管を用いて、金属箔をホルダーごとヒーター外部に移動させることによって行った。

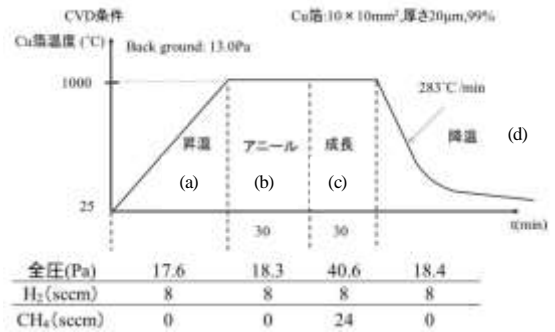


図1.CVD条件。

(a)1000 °Cまで昇温,(b)30分間還元処理,(c)30分間メタンを導入させてグラフェンを成長,(d)基板をヒーター外に移動させて急速冷却

2-2. スピコート法によるPMMA/グラフェンの作製

表1にスピコートの条件を示す。スピコーターにはパソコン筐体を冷やすためのファンを使用した。ファンの上にグラフェン/Cu箔を両面テープを用いて設置し、ファンを回転(1000rpm)させた。クロロホルムを用いて作製したPMMA溶液を回転中のグラフェン/Cu箔に滴下し30秒間放置した^[3]。その後、ファンの上からPMMA/グラフェン/Cu箔を取り外し、大気中で24時間乾燥させた。スピコート時に使用した金属箔はCu箔(5mm×5mm)また、PMMA溶液の濃度は下記の式(1)を使用して算出した。PMMA溶液の濃度が1wt%と0.05wt%の2つの条件で実験を行った。

$$\text{濃度(wt\%)} = \frac{\text{PMMA粉末の重さ(g)}}{\text{溶媒の重さ(g)+PMMA粉末の重さ(g)}} \times 100 \quad (1)$$

表1.スピコートの条件

回転数	1000rpm	
滴下量	0.1ml	
溶媒	クロロホルム(1.489g/cm ³ :20ml)	
PMMA粉末の量	300mg	15mg
濃度(wt%)	1	0.05

2-3 PMMA膜の転写

図3に転写の手順を示す。(a)エッチング液にPMMA/グラフェン/Cu箔を24時間浸漬させてCu箔をエッチングした。エッチング後、液内に残ったPMMA/グラフェンをガラスプレートにシワができないよう吸着させ、それを純水に移してリンスを行った。その後、(b)PMMA/グラフェンをSiO₂/Si基板上に転写した。

表 2 にエッチング液の作製条件と手順の条件を示す。Cu 箔のエッチング液には硝酸鉄(III)九水和物水溶液を使用した。

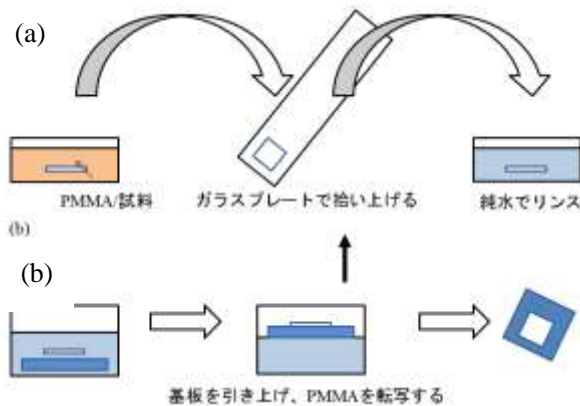


図 3. SiO₂/Si 基板へのグラフェン転写方法

(a)硝酸鉄(III)九水和物水溶液中に PMMA/グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶解した。その後 PMMA/グラフェンをガラスプレートで吸着させ、それを純水でリンスした。(b)純水でリンスした PMMA/グラフェンを SiO₂/Si 基板引き上げることによって転写した。

表 2. PMMA を用いたグラフェン転写の条件		
エッチング液条件	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O/1g	純水/20ml
エッチング時間	24h	

2-4. PMMA 膜の除去

PMMA/グラフェン/SiO₂/Si 基板を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った^[4]。その後、基板をメタノールと純水の混合溶液に 5 分間浸漬させリンスを行った。

3. 評価方法・条件

SiO₂/Si 基板に転写した試料を Raman 分光装置及び、光学顕微鏡像を用いて評価をした。グラフェン及びグラファイトの Raman スペクトルでは 1580cm⁻¹ 付近に G ピーク、2700cm⁻¹ 付近に 2D ピーク、1350cm⁻¹ 付近に D ピークが確認できる。グラフェンでは 2D ピーク低波数側にシフトし 2680cm⁻¹ 付近に現れる^[5]。

4. 結果及び考察

図 4 に酢酸による PMMA 膜除去前の SiO₂/Si 基板表面像を示す。(a)が 1wt%PMMA 溶液使用時の試料、(b)が 0.05wt% PMMA 溶液使用時の試料である。図 4(a)(b)とも半透明の膜が SiO₂/Si 基板上に確認が出来た。このことから、1wt%、0.5wt% どちらの条件でも PMMA 膜の転写に成功した。

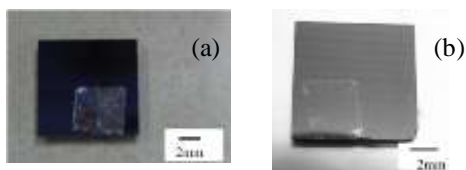


図 4.(a)1wt%および(b)0.05wt%の濃度の PMMA 溶液を用いて転写を行った PMMA/グラフェンの表面像

図 5 に図 4 (a)の試料の PMMA 膜除去後の(a)光学顕微鏡像、及び(b)Raman スペクトルを示す。図 5(a)より黒丸内に付着物の確認が出来た。この付着物は PMMA 膜の残留物である。よって、1wt%の PMMA 溶液使用時には

PMMA 膜の完全な除去はできていないと考える。

図 5(b)より 1343.7cm⁻¹と 1585.5cm⁻¹、2686.5cm⁻¹にピークを確認した。また 1585.5cm⁻¹と 2686.5cm⁻¹のピークの強度を比較すると、2686.5cm⁻¹のピークのほうが高強度であることがわかった。1343.7cm⁻¹は D ピーク、1585.5cm⁻¹は G ピーク、2686.5cm⁻¹は 2D ピークなので、CVD 法によりグラフェンが成長したと考える。

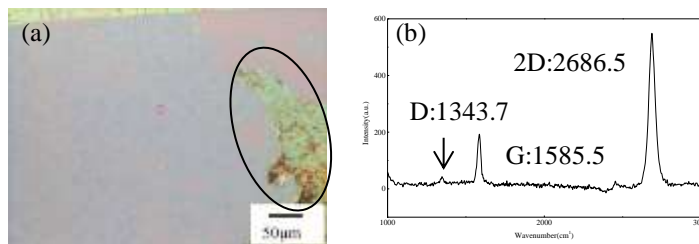


図 5.1wt%PMMA 溶液を用いて転写を行った際の(a)光学顕微鏡像及び(b)Raman スペクトル

図 6 に図 4 (b)の試料の PMMA 膜除去後の(a)光学顕微鏡像、及び(b)Raman スペクトルを示す。図 6(a)の黒丸内に図 5(a)と同様の付着物が確認出来た。図 6(b)より 1343.7cm⁻¹と 1587.9cm⁻¹、2672.4cm⁻¹にピークを確認した。また 1587.9cm⁻¹と 2672.4cm⁻¹のピークの強度を比較すると、2672.4cm⁻¹のピークのほうが高強度であることがわかった。図 5(b)と同様に、CVD 法によりグラフェンが成長したと考える。

図 5 及び図 6 の光学顕微鏡像から、0.05wt% PMMA 溶液使用時の試料のほうが試料表面の付着物が少ないことがわかった。以上のことから、PMMA 溶液の濃度を薄くすることにより、PMMA 膜除去において PMMA 膜の残留物を低減することができると考える。

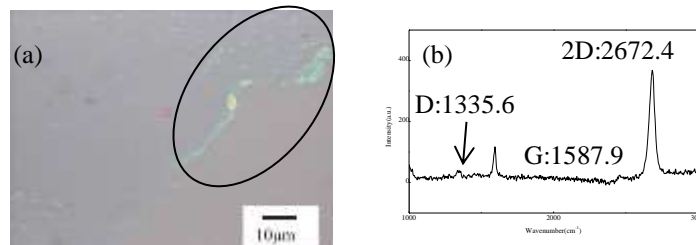


図 6. 0.05wt%PMMA 溶液を用いて転写を行った際の(a)光学顕微鏡像及び(b)Raman スペクトル

5. まとめ

CVD 法を用いて Cu 箔上にスピンコート法を用いて作製したグラフェンを SiO₂/Si 基板上への転写を行った。PMMA 粉末の濃度を変化させてグラフェンの転写をおこなったところ、1wt%及び 0.05wt%の濃度で転写に成功した。また、PMMA 溶液の濃度を薄くすることにより、PMMA 膜除去において PMMA 膜の残留物を低減することができると考える。

6. 参考文献

[1] J. Mater, *Chem*, **21**(2011)3324–3334.
 [2] Xuesong Li et al. *Nano Lett*, **9** (2009) 4359–4363.
 [3] E. MOHAJERANI et al. *OPTOELECTRON ADV M.* **9** (2007) 3901.
 [4] Michael Her et al. *Physics Letters A.* **377**(2013) 1455–1458
 [5] D.Graf, *Solid State Communications*, **143**(2007)44–46