

C-8

グラフェン成長に用いる金属触媒箔のエッチング条件探索
Etching condition search of a metal foil catalyst used for graphene growth

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

*Kuniharu Matsuki¹, Kentaro Imai¹, Shogo Satoh² Nobuyuki Iwata³ Hiroshi Yamamoto

Abstract : We aimed at a complete etching of the catalytic metal, Ni, foil used for graphene growth by chemical vapor deposition. Poly methyl methacrylate(PMMA) film is coated on Ni foil ,and the sample is dipped into a ferric chloride solution to etch Ni foil. The Ni foil is completely etched for 36 hours etching.

1. 背景と目的

本研究ではエキシトン機構による新規高温超伝導体の作製を目的としている. 新規高温超伝導体として炭素原子が六角形状に結合したシート(グラフェン)を2層重ねた2層グラフェン間に金属原子を挿入した「2層グラフェン層間化合物」に着目している.

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2層グラフェン作製を試みてきた.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(Chemical 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いる^[1].これまで, CVD 法による,Cu, Ni 箔上へのグラフェン成長,ならびに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 SiO₂/Si 基板への転写を行い, SiO₂/Si 基板上への2層グラフェン作製を行っていた.しかし,エッチングの際に Ni 箔の除去が完全に行われていないという問題点があった.基板上に Ni 箔の残留物が存在していると,2層グラフェン間に金属原子をインターカレートする際,この残留物が不純物として反応を阻害する恐れがある.

そこで今回は Ni 箔の除去を行う際のエッチング時間に着目し, Ni 箔の完全に除去できる条件の探索を行った.

2. 実験方法

Figure 1 に PMMA を用いたグラフェンの金属箔上から SiO₂/Si 基板上への転写方法を示す. PMMA/試料を作製するために PMMA 溶液, エッチング溶液を使用し SiO₂/Si 基板上へ転写を行った^[2].

Figure 1(a)に金属箔上への PMMA 膜作製方法を示す. PMMA 溶液を金属箔に滴下し,その後自然乾燥により硬化させた. Figure1(b)に金属箔の除去方法を示す.(a)で作製した PMMA/試料をエッチング液に金属箔を浸漬させ金属箔の除去を行った. Figure 1(c)に PMMA 膜のリンス方法を示す.(b)にてエッチング液内に浮遊している PMMA/試料をガラスプレートにて純水に移した. Figure1(d)に PMMA 膜の SiO₂/Si 基板上への転写方法を示す.(c)の PMMA/試料を SiO₂/Si 基板上へ転写を行った.

Table 1 に PMMA 溶液とエッチング液の作製条件を示す. PMMA 溶液の作製には PMMA 粉末とベンゼンを用いて

Ni 箔を除去するエッチング液は塩化鉄(III)水溶液を使用した.エッチングの実験条件は 24 時間と 36 時間で行った.また, PMMA 溶液を直接 SiO₂/Si 基板に滴下した比較試料を作製した.

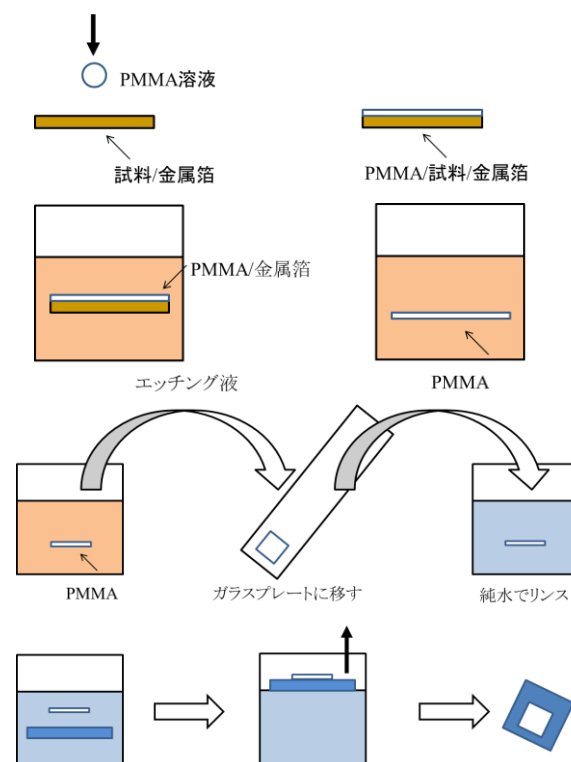


Figure 1 PMMA を用いたグラフェン転写手順 (a) PMMA で金属箔をコーティング, (b) 金属箔を塩化鉄(III)水溶液を用いエッチング, (c) PMMA 試料をガラスプレートで純粋に移しリンス, (d) SiO₂/Si 基板へ転写

Table 1 PMMA を用いたグラフェン転写の条件

PMMA 溶液	作製条件	PMMA 粉末 10mg/ベンゼン 1ml
PMMA 溶液	滴下量	0.1ml
PMMA 溶液	乾燥条件	大気中で 12h 放置
塩化鉄(III)水溶液	作製条件	FeCl ₃ 400mg / 純水 20ml
塩化鉄(III)水溶液	使用量	20ml
エッチング時間		24h,36h
Ni 箔(大きさ,厚さ,純度)		5×5mm ² ,20μm,99+%

3. 評価方法

実験で作製した試料に対し、光学顕微鏡を用いた、ラマン分光装置によるラマンスペクトル測定、X線回折装置(X-ray Diffraction :XRD)によるピーク解析を行った。今回使用した XRD 測定において、Ni(111), (200), (220)のピークを確認した。エッチング後、上記 Ni ピークが観測された場合、Ni 箔が完全に除去されていないことがわかる。

4. 結果と考察

Figure 2 に、PMMA 溶液を基板に滴下した試料のラマンスペクトルと各条件のラマンスペクトルを示す。Figure 2(a) は比較試料として PMMA 溶液を滴下した SiO₂/Si 基板のラマンスペクトル、Figure 2(b)は 24 時間、Figure 2(c)は 36 時間エッチングを行った後 SiO₂/Si 基板へ転写後の試料のラマンスペクトルである。

(a)では 524.1cm⁻¹ にピークが確認出来た。これは Si の基板のピークである。(b)では 2351.7cm⁻¹ から強度の上昇が見られ、Si のピークが確認出来なかった。24 時間エッチングでは Ni 箔の残留物が試料上に残っていた。また、リンスしきれなかった塩化鉄(III)が試料上に付着してしまったため、(b)のような結果になったと考える。(c)は(a)と同様に、521.98cm⁻¹ に Si のピークを確認した。36 時間エッチングでは、Ni 箔の残留物または、塩化鉄(III)のような不純物が試料上に存在しなかったと考える。

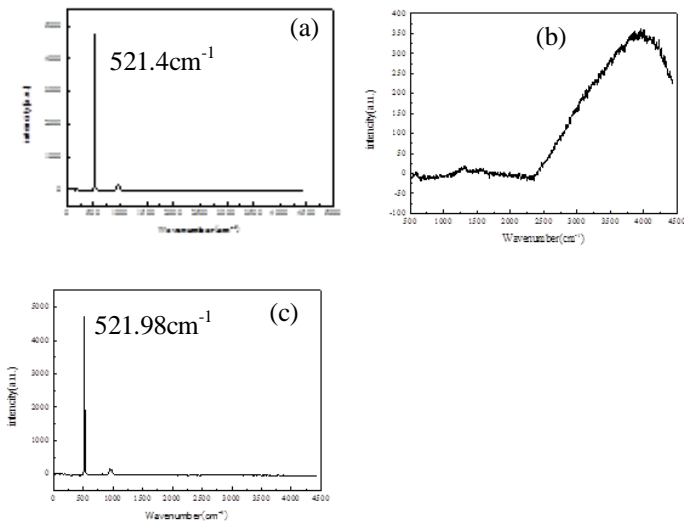


Figure 2 Ni 箔と各条件のラマンスペクトル (a)PMMA 溶液を滴下した試料, (b)24 時間エッチング試料, (c)36 時間エッチング試料

Figure 3 に 24 時間エッチングを行った後の SiO₂/Si 基板へ転写後の XRD の結果を示す。33°, 45°, 55°, 70°の 4 つのピークが確認できた。33°, 70°付近のピークは Si のピークである。45°, 55°にあるピークが Ni のピークである。このことより 24 時間のエッチングでは Ni 箔の残留物のみ試料上に存在したと考える。

Figure 4 に 36 時間エッチングを行った PMMA を SiO₂/Si 基板へ転写した試料の XRD の結果を示す。33°, 70°付近にピークが確認できた。このピークは Si のピークである。Figure 3 とは異なり 45°, 55°の Ni のピークを確認はできなかった。このことより 36 時間エッチングを行うことで Ni 箔を完全に除去出来たと考える。よって、Ni 箔におけるエッチ

ング時間の最適条件は 36 時間である。

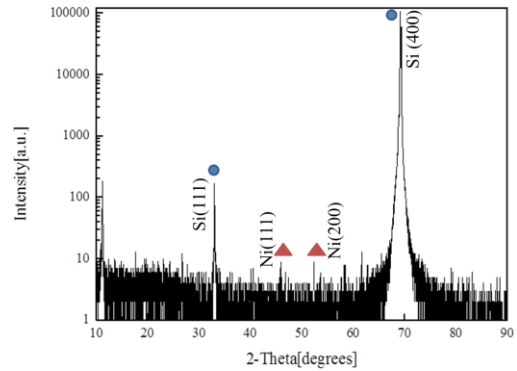


Figure 3 24 時間エッチングを行った後 SiO₂/Si 基板へ転写後の XRD パターン(●Si ▲Ni)

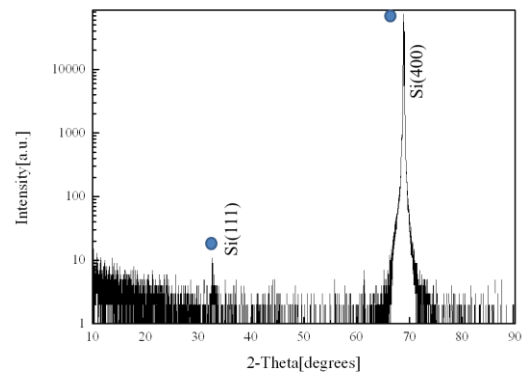


Figure 4 36 時間エッチングを行った後 SiO₂/Si 基板へ転写後の XRD パターン(●Si)

5. まとめ

Ni 箔の完全に除去できる条件の探索のためエッチング時間に着目し Ni 箔の残留物の有無をラマンスペクトル、XRD パターンを測定し確認した。24 時間エッチングでは、ラマンスペクトル測定において Si のピークが確認出来ず、XRD パターン測定において Ni のピークが確認できた。36 時間エッチングではラマンスペクトル測定において Si のピークが確認でき、XRD パターン測定において Ni のピークが確認できなかった。このことより 36 時間エッチングを行うことで Ni 箔を完全に除去出来たと考える。よって、Ni 箔におけるエッチング時間の最適条件は 36 時間である。

6. 参考文献

- [1] J. Mater, *Chem*, **21**(2011)3324–3334.
- [2]Keun Soo Kim, *et al. nature*, **457**(2009)706-707