

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及び単層グラフェンの電気特性

Electric Properties of Single-layer Graphene and Optimization of Etching Conditions of Catalyst Metal Foil used for Graphene Growth

○木村諒也¹, 星野峻¹, 今井健太郎¹, 永田知子², 岩田展幸², 山本寛²
*Ryoya Kimura¹, Ryo Hoshino¹, Kentaro Imai¹, Nobuyuki Iwata², Hiroshi Yamamoto²

Abstract: We fabricated the graphene using Chemical Vapor Deposition (CVD) method. In the Raman spectra, G peak and 2D peak were observed at 1595.8cm^{-1} and 2684.9cm^{-1} , respectively. The intensity of the 2D peak was higher than the G peak more than three times, indicating the growth of the single-layered graphene. On the other hand, impurity phase was observed as black spots on the surface in the optical microscope image. The impurity phase may arise from the Cu film used as a catalyst for graphene growth.

1. 背景と目的

本研究では、高温超伝導体として炭素原子が六角形状に結合した単層のグラフェンをシート状に作製し、任意の可塑性材料上に転写して変形・加工することを目指している。

単層グラフェンを作製するため、これまでテープ剥離法によりグラフェンの作製を目指してきた。しかしテープ剥離法では、任意の点に電極を蒸着するために必要な大きさのグラフェンを作製することが困難である。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る。

そこで化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法により大面積かつ低層のグラフェンの作製を試みた。しかし、グラフェンの成長に金属触媒を使用しているため、成長後の特性評価や応用には金属触媒から任意基板への転写が必要となる。金属触媒を除去するため、まず、グラフェン/金属触媒上にポリメチルメタクリレート (Poly methyl methacrylate: PMMA)^[1] を作製し、これをグラフェンの保護体とした。その後薬品を用いて金属触媒を除去し、グラフェン/PMMA 膜を作製する。次にその試料を任意基板へと転写することで評価を可能にしている。しかし、グラフェン表面に不純物が観測され、電気特性の測定が困難である。

そこで今回グラフェン上に存在する不純物の原因探索を行い、CVD 法により Cu 箔上に作製した単層グラフェンを破壊することなく、かつ不純物を残さず SiO_2/Si 基板へ転写するための Cu 箔除去の最適条件の探索を行った。さらに、この除去条件を用いて作製したグラフェン/PMMA/ SiO_2/Si の電気特性を測定した。

2. 実験方法

Figure 1 に PMMA 膜作製方法^[1]を示す。PMMA 粉末をクロロホルムで溶解し、PMMA 溶液を作製した。作製した PMMA 溶液を用い、スピンコート法によってグラフェン/Cu 上に PMMA 膜を作製した。スピンコートとして PC ファンを使用した。PCファンの中心部にグラフェン/Cuを設置し回転させた。そこへ PMMA 溶液を滴下し、30 秒間放置した。その後 100°C に熱したホットプレート上に PMMA/グラフェン/Cu を置き、3 分間の加熱後、急速冷却することで PMMA を硬化させた。

Figure 2 に Cu 箔のエッチング及び転写方法を示す。PMMA 膜作製後の試料を硝酸鉄水溶液に浸漬させた。その際 Cu/グラフェン/PMMA となるように PMMA 膜を下に向

けた状態で浸漬させエッチングを行った。エッチング後、グラフェン/PMMA を SiO_2/Si 基板ですくい上げて転写した。その後自然乾燥させた。

Table 1 に PMMA 膜の作製及びエッチング条件を示す。PMMA 粉末をクロロホルムで溶解し、0.05wt% の PMMA 溶液を作製した。またスピンコートには PC ファンに 3V の電圧を印加し、回転数 1,000rpm で 30 秒間回転させた。エッチング溶液には硝酸鉄 (III) 九水和物 1g に純水 20ml を加え、溶解させた。

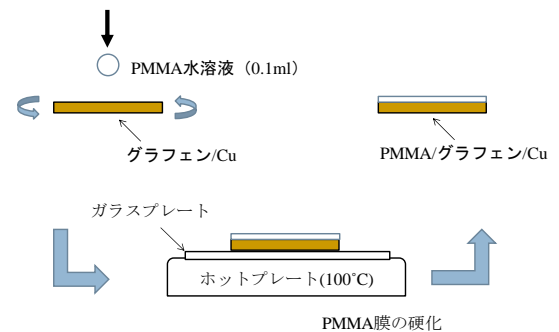


Figure 1 PMMA 膜作製方法

1,000rpm で回転しているグラフェン/Cu 上に PMMA 溶液を 0.1ml 滴下した。30 秒間回転させ、PMMA 膜をグラフェン/Cu 上に一様に作製し、その後 100°C に熱したホットプレートで加熱し、急速冷却することで PMMA 膜を硬化させた。

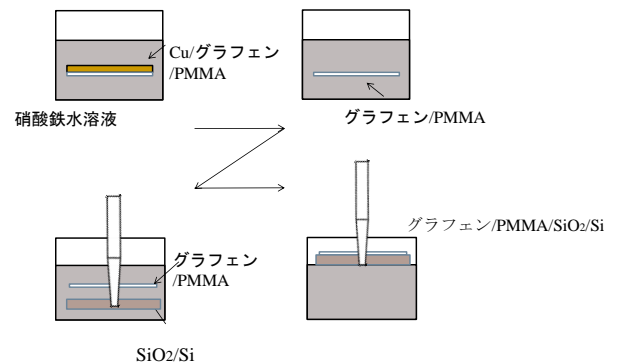


Figure 2 Cu エッチング・転写方法

Cu 箔エッチング後、グラフェン/PMMA 膜を SiO_2/Si 基板ですくい上げて転写した。

Table 1 PMMA 作製及びエッチング条件

Cu箔大きさ,厚さ,純度	8×5mm,220um,99.9%
PMMA溶液	0.05w% 溶媒として クロロホルムを使用
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 作成条件	硝酸鉄(Ⅲ)九水和物 1g/純水20ml
エッチング時間	24h

3. 評価方法

作製した試料にグラフェンが成長できているかを確認するため、光学顕微鏡を用いた表面像観察と、ラマン分光装置によるラマンスペクトル測定を行った。また、グラフェン表面に観測される不純物を調べるため X 線電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS) を行った。

4. 結果と考察

Figure 3 に CVD およびエッチングを行った後の光学顕微鏡像(a-1)およびラマンスペクトル(b-1),(b-2)を示す。(b-1)及び(b-2)のラマンスペクトルの 1595.8cm^{-1} に G ピークが、 2684.9cm^{-1} に 2D ピークが確認できた。2D ピークの強度が G ピークよりも高いことから、単層のグラフェンが成長していることが確認できた^[2]。しかし、figure 3 (a-1)に示すように、表面には黒い斑点が観測された。

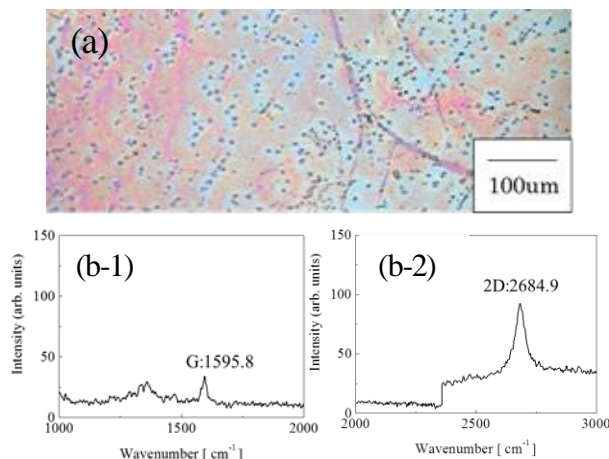


Figure 3 光学顕微鏡像及びラマンスペクトル

エッチング後の表面像(a)の丸印の位置を測定した結果が(b-1)(b-2)である。単層グラフェンを示すピークを確認した。

この黒い斑点状の不純物として、(1)エッチング時に残留した Cu 箔の溶け残り、(2)エッチングに用いる硝酸鉄水溶液由来の物質、(3)Cu 箔由来の物質の 3 つの可能性を考えた。

Figure 4 に XPS の測定結果を示す。748.7eV に O のオージェ電子のピーク、534.9eV に O の 1s 軌道電子のピーク、285.9eV に C の 1s 軌道電子のピーク、156.1eV に Si の 2s 軌道のピーク、104.6eV に Si の 2p 軌道のピークが確認できた。

これらは全て基板及びグラフェンに由来するものである。Cu の 2s 軌道電子は 1096eV 付近、 $2p_{1/2}$ 軌道電子は 951eV、 $2p_{3/2}$ 軌道電子は 931eV 付近に現れるが、これらのピークは確認

できなかった。同様に、844eV、720eV、707eV 付近に現れる Fe に由来するピークも確認できなかった。従って、Cu 箔上に観測された不純物は(1)エッチング時に残留した Cu 箔の溶け残りまたは(2)硝酸鉄水溶液由来の物質ではないことがわかった。

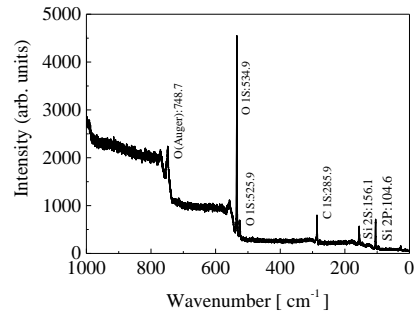


Figure 4 XPS 測定結果

基板及びグラフェンに由来するピークのみが確認された。

Figure 5 に(a)CVD 前の Cu 箔、(b)CVD 後のグラフェン/Cu、(c)グラフェンを成膜せず PMMA/Cu をエッチングしたものの光学顕微鏡像を示す。CVD 前の表面(a)に 1um 程度の斑点が存在し、CVD 後の表面(b)及び Cu 箔単体をエッチングした試料の表面(c)には 1~3um 程度の斑点が確認できた。

従って、黒い斑点状の不純物はエッチング・CVD 行程中に生じた成分ではなく、元々 Cu 箔に存在している成分であり、硝酸鉄水溶液によるエッチングでは除去できずにそのまま残っている成分であると考えている。

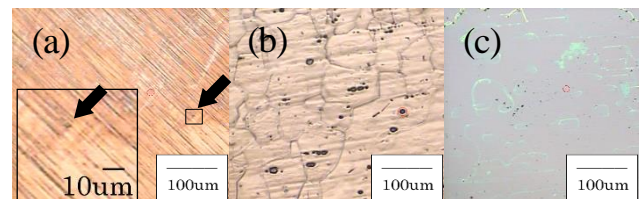


Figure 5 光学顕微鏡像

(a)に CVD 前の Cu 箔表面像、(b)に CVD 後の Cu 箔表面像、(c)に Cu 箔単体をエッチングした表面像を示す。(a)には矢印で示す様な 1um 程度、(b)には 1~10um 程度、(c)には 1~3um 程度の斑点が観測された。

5. まとめ

グラフェン/PMMA/Cu の作製、Cu 箔のエッチングを行い、グラフェン上に観測される不純物の探索を行った。ラマンスペクトルより単層グラフェンが成長していることがわかった。XPS および各作成段階での光学顕微鏡像観察より斑点状の不純物は、元々 Cu 箔に存在している成分であり、硝酸鉄水溶液によるエッチングでは除去できずにそのまま残っている成分であると考えている。

その他の原因や電気特性については当日報告する。

6. 参考文献

- [1] C. Mattevi, et al., *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3324.
- [2]伊与田正彦, 玉浦裕, 榎敏明「炭素の辞典」(朝倉書店, 2007