

化学気相成長法を用いて作製した単層グラフェンの熱酸化膜付きシリコン基板への転写 及び 2 層グラフェンの作製

Transfer to the SiO₂/Si substrate of monolayer-graphene produced using the Chemical Vapor Deposition,
and production and property evaluation of bilayer-grapheme

○星野 峻¹, 木村 諒也¹, 今井 健太郎¹, 永田 知子², 岩田 展幸², 山本 寛²
*Ryo Hoshino¹, Ryoya Kimura¹, Kentaro Imai¹, Tomoko Nagata², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³,

Abstract: The purpose of this study is the fabrication of the metal-atom-intercalated bilayer-graphene. The graphene was grown, on the Cu foil using the Chemical Vapor Deposition (CVD) method. To understand its electric property, we investigated the method to transfer the graphene on an insulator. The graphene grew by the CVD method was transferred to a SiO₂/Si substrate using Poly methyl methacrylate (PMMA) film as a tentative support film. The PMMA film was removed using acetic acid after the transformation. From the Raman spectra and the surface images, it is indicated that the monolayer graphene was successfully transferred on the SiO₂/Si substrate around the center part of the Cu foil.

1. 背景及び目的

本研究では、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」の作製を目指している。2 層グラフェン層間化合物は、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、超伝導転移温度が室温付近まで向上すると考える。

2 層グラフェン層間化合物の作製に際し、電極を取り付けられる面積のグラフェンを基板上に作製することが必要である。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^[1]。

CVD 法で成長させたグラフェンをポリメチルメタクリレート(Poly methyl methacrylate : PMMA)を用いて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。この転写のプロセスを2回行うことにより単層グラフェンを積み重ね2層グラフェンを作製する。

本研究ではSiO₂/Si 基板上にCVD法を用いて作製したグラフェンを転写、それを応用した2層グラフェンの作製を目的とする。

2. 実験方法・条件

2-1. CVD 法によるグラフェン作製

Fig 1 に CVD 条件を示す。実験装置には CVD 装置を、金属箔には 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 箔上にグラフェン成長させた。(d)約 300 °C/min で Cu 箔の急速冷却を行った^[2]。

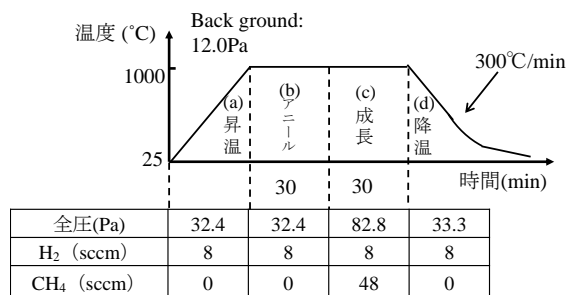


Fig 1.CVD 条件.

(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. スピンコート法による PMMA/グラフェンの作製

Table 1 にスピンコートの条件を示す。スピン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 箔に滴下し放置した。その後、ホットプレート上で乾燥させた。PMMA 溶液の濃度は下記の式(1)を使用して算出した。

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

Table 1 スピンコート条件

PMMA溶液濃度	0.1wt%
溶媒	クロロホルム (20ml)
適下量	0.1ml
回転数	1000rpm (30sec)
PMMA溶液 乾燥条件	ホットプレートで 100°C, 3min 加熱

2-3. PMMA 膜の転写

硝酸鉄(III)水溶液 20ml 中に PMMA/グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶かした。浸漬後の PMMA/グラフェンを SiO₂/Si 基板で拾い上げ転写した。

エッチング液作製条件は硝酸鉄(III)九水和物 1.0g に対し純水 20ml で作製した。

2-4. PMMA 膜の除去

24時間乾燥させたPMMA/グラフェン//SiO₂/Siを酢酸に24時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った^[3]。その後、再度24時間基板を自然乾燥させ、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

SiO₂/Si 基板に転写した試料の表面形態を光学顕微鏡像を用いて観察した。さらに、この試料がグラフェンであることを調べるため、Raman 分光測定を行った。

4. 結果及び考察

Fig.2 に PMMA 膜除去後の試料写真を示す。PMMA/グラフェンを転写した部分の境界 (Fig.2 点線枠) に沿って白い付着物が確認された。付着物が確認されない中央部分 (Fig.2 破線枠) および付着物が確認される境界付近 (Fig.2 実線枠) について、光学顕微鏡像および Raman スペクトルを観測した。

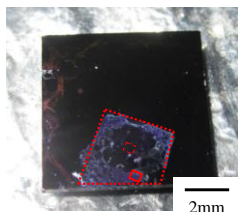


Fig.2 PMMA 膜除去後の(a)試料写真

Fig.3 に付着物が確認されない中央部分 (Fig.2 破線枠) の (a) 光学顕微鏡像、(b)(c)Raman スペクトルを示す。Fig.3(b)(c)Raman スペクトルより 1591.5 cm⁻¹ に G ピークが、2680.8 cm⁻¹ に 2D ピークが観測された。G ピークと 2D ピークの強度を比較すると 2D ピークが高強度であったことから、単層のグラフェンが成長していることが確認できた。

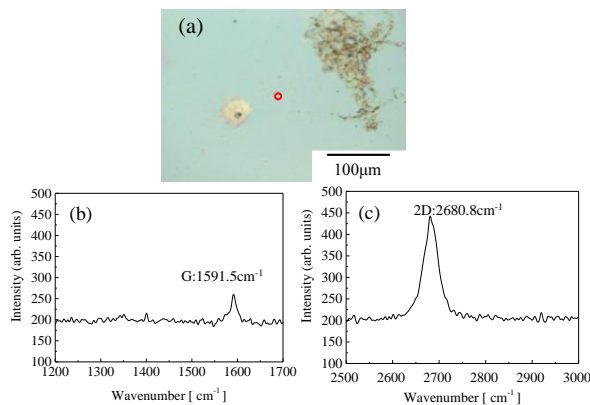


Fig.3 中央部分 (Fig.2 破線枠) の(a) 光学顕微鏡像、(b)(c)Raman スペクトル

Fig. 4 に、付着物が確認される境界付近 (Fig.2 実線枠) の(a)光学顕微鏡像、(c)(d)Raman スペクトルを示す。Fig 4(a)より、白い付着物だけでなく黒い斑点も確認された。Fig 4(b)(c)Raman スペクトルから 1344.4 cm⁻¹ に D ピークが、1591.2cm⁻¹に G ピークが、2680.8 cm⁻¹に 2D ピークが観測された。2D ピークの強度は G ピークより高いものの、その強度比は中央付近と比べて小さかった。2D ピークが G ピークより高いため、単層のグラフェンが成長している箇所が存在することがわかるが、D ピークが観測されたことから、6 員環構造の欠陥やアモルファス領域も存在することがわかった。

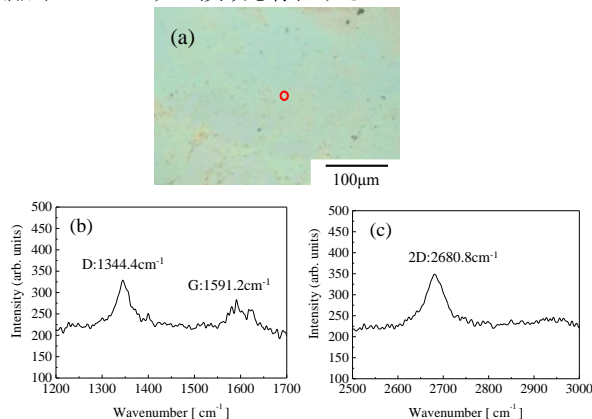


Fig.4 境界付近 (Fig.2 実線枠) の(a)光学顕微鏡像、(c)(d)Raman スペクトル

中央付近では単層のグラフェンが成長したが、境界付近では欠陥やアモルファス領域も形成されたことがわかった。

原因として、CVD 法によるグラフェン作製の際、Cu 箔の端部分が熱により収縮したために、グラフェン層が重なった箇所が存在したのではないかと予測している。

5. まとめ

CVD 法およびスピンコート法を用いて Cu 箔上に PMMA/グラフェンを作製した。これを SiO₂/Si 基板上へ転写し、PMMAの除去を行った。Cu箔中央部分で単層グラフェンの成長およびその転写に成功した。しかしCu箔の端部分は欠陥やアモルファス領域を含むことがわかった。この原因はCVD時のCu箔端部分の収縮であると予測している。当日は単層グラフェンを重ねた2層グラフェンのRamanスペクトル、及び電気特性についても報告する。

6. 参考文献

- [1] C. Mattevi, *et. al.* : “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper”, *J. Mater. Chem.*, No.21, pp.3324-3334, 2011.
- [2] Xuesong Li, *et. al.* : “Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes”, *Nano Lett.*, No.9, 4359-4363, 2009.
- [3] Michael Her, *et. al.* : “Graphene transfer with reduced residue”, *Physics Letters A.*, No.377, pp.1455-1458, 2013.
- [4] Zhenhua Ni, *et. al.* : “Raman spectroscopy and imaging of graphene”, *Nano Res.*, No.1, pp.273-291, 2008.