

C-22 グラフェン成長に用いる金属触媒のエッチング後のリンス条件探索 Search of Rinsing Conditions after Etching of Catalyst Metal Foil used for Graphene Growth

鈴木希¹、林佑太郎¹、星野峻¹、永田知子²、岩田展幸²、山本寛²

*Nozomi Suzuki¹、Yutaro Hayashi¹、Ryo Hoshino¹、Tomoko Nagata¹、Nobuyuki Iwata²、Hiroshi Yamamoto²

Abstract : We fabricated the graphene using Chemical Vapor Deposition (CVD) method. In this study, we report the search of rinsing conditions of catalyst metal foil used for single layer graphene growth. On the surface of the specimen without rinsing was observed overall on the brown. On the surface of the specimen with rinsing was reduced overall on the accretion.

1. 背景・目的

本研究では単層のグラフェンを作製し、任意の可曲性材料上に転写し加工することを目指している。我々は任意の層数のグラフェンを作製するために、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD)法により、低層のグラフェン作製を試みた。また、グラフェン成長には金属触媒を用いているため、成長後の特性評価や応用するためには金属触媒から任意の基板へ転写する必要がある。

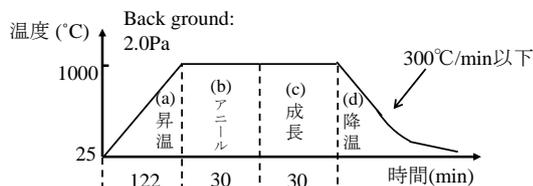
金属触媒を除去する方法として、エッチング法を用いる。エッチングを行うために、ポリメチルメタクリレート (Poly methyl methacrylate : PMMA)^[1]を保護膜とし、グラフェン/金属触媒上に作製する。次にエッチング溶液を用いて金属触媒を除去し、グラフェン/PMMA を作製する。その後、任意基板へ試料を転写し評価を可能とする。しかし、エッチング後の試料表面にはエッチング液が残る試料表面に蓄積されてしまうため、試料にはグラフェン以外の不純物を含むこととなりグラフェンとしての電気的評価が困難である。

本実験では、金属触媒のエッチング後にグラフェン上に存在する不純物を除去するため、エッチング後にリンスを行った。また、これを最適化するためリンス条件探索を行った。

2. 実験方法・条件

2.1 CVD 法

Figure 1 の CVD 条件で実験を行う。金属触媒として Cu 箔を用いた。アルゴン 50sccm 及び水素 50sccm 雰囲気下で Cu 箔を 1000 °C まで 122 分間で昇温。その後 30 分間還元処理をし、30 分間 48sccm のメタンガスを導入する。その後メタンの導入を止めて Cu 箔を管状炉外に移動させ、300 °C /min 以下で急速冷却し、グラフェンを成長させた。



全圧(Pa)	109	109	158	109
Ar (sccm)	50	50	50	50
H ₂ (sccm)	50	50	50	50
CH ₄ (sccm)	0	0	48	0

Cu箔:5×5mm²,厚さ20μm,99%

Figure 1 CVD 条件

アルゴン 50sccm、水素 50sccm、メタン 48sccm である。水素 50sccm 雰囲気下で Cu 箔を 1000 °C まで 122 分間で昇温。その後 30 分間還元処理をし、30 分間 48sccm のメタンガスを導入する。その後メタンの導入を止めて Cu 箔を管状炉外に移動させ、300 °C /min で急速冷却し、グラフェンを成長させた。

2.2 PMMA 膜作製方法

Figure 3 に PMMA 膜作製方法^[3]を示す。PMMA 膜をスピコート法によって CVD 後のグラフェン/Cu 箔上に PMMA 溶液を滴下し作製した。

スピコート法において、PC ファン(定格 12V 印加で 4, 000rpm)を使用した。作製した試料を PC ファンの中心部に設置し回転させ、PMMA 溶液を試料の中心部に滴下し、30 秒放置した。その後、ホットプレート上を 100°C に熱し、PMMA/グラフェン/Cu を置き、3 分間加熱後、急速冷却し PMMA を硬化させた。

2.3 Cu 箔のエッチング・転写

Table 1 にエッチング条件を示す。Figure 2 に Cu 箔エッチング・転写方法の手順を示す。作製した試料を Table 1 に示したエッチング条件の硝酸鉄水溶液で Cu を溶解させた。硝酸鉄水溶液に浸漬させる際、Cu/グラフェン/PMMA となるように浸漬させ、エッチングを行うことでグラフェン/PMMA を作製した。その後、SiO₂/Si 基板ですくい上げる。

Table 1 エッチング条件

エッチング液	作製条件	硝酸鉄(III)九水合物 1.0g
		純水 20ml
エッチング時間		24h

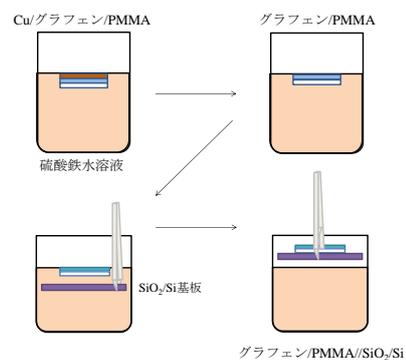


Figure 2 エッチング・転写方法

硝酸鉄水溶液中に Cu/グラフェン/PMMA を浸漬させ、24h エッチングした後、SiO₂/Si 基板ですくい上げて転写した。

2.4 グラフェン/PMMA のリンス

Figure 3 にグラフェン/PMMA のリンス方法の手順を示す。エッチング後の試料表面上の不純物除去するため、純水に再びグラフェン/PMMA を浸漬し 5 分後 SiO₂/Si 基板ですくい上げグラフェン/PMMA/SiO₂/Si を作製した。

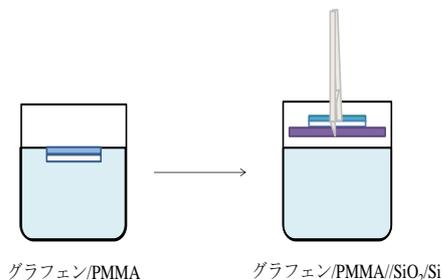


Figure 3 リンス

純水に再び浸漬し 5 分後 SiO_2/Si 基板ですくい上げグラフェン/PMMA/ SiO_2/Si を作製した。

Table 2 リンス条件

リンス液	作製条件	純水 20ml
リンス時間		5min

3. 評価方法

作製した試料においてグラフェンの成長を確認するため、ラマン分光法にて、表面像観察に光学顕微鏡を用いる。また、ラマン分光装置にてラマンスペクトル測定を行った。

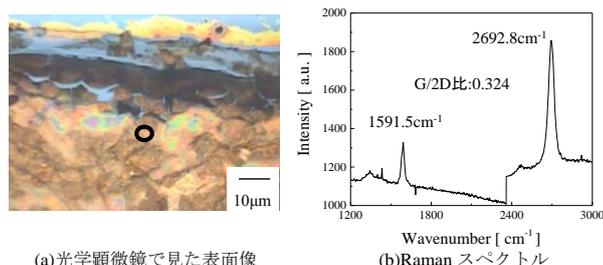
4. 結果・考察

Figure 4 にエッチング後のリンスをしていない光学顕微鏡像(a)及びラマンスペクトル(b)を示す。(a)の表面像にて、全体的にリンスしていない試料に茶色の付着物が付着していた。

(b)のラマンスペクトルの結果より 1591.5cm^{-1} に G ピーク、 2692.8cm^{-1} に 2D ピークを確認した。G ピークよりも 2D ピークの強度が高いことから、単層のグラフェンが確認できた。また 1408.8cm^{-1} に D ピークが確認された。

また、Figure 5 にエッチング後のリンスをした光学顕微鏡像(a)及びラマンスペクトル(b)を示す。(a)の表面像にて、全体的にリンスした試料では茶色い付着物が減っていた。(b)のラマンスペクトルの結果より 1591.5cm^{-1} に G ピーク、 2692.8cm^{-1} に 2D ピークを確認した。G ピークよりも 2D ピークの強度が高いことから、単層のグラフェンが確認できた。なお、この試料では D ピークが確認されなかった。

リンスしていない試料とリンスした試料を比較すると、表面像ではリンスしていない試料では茶色の付着物が残り、リンスした試料では茶色の付着物が減っていると考えられる。このことから、Figure 3 で示すように純水に浸漬し不純物と考えられる付着物を除去することができたと考えられる。この付着物の特定を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて観測し、リンス条件の探索を行い、その結果を当日報告する。

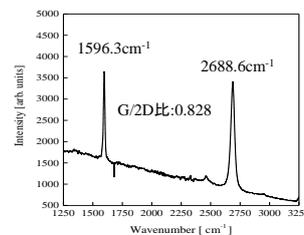


(a)光学顕微鏡で見た表面像

(b)Raman スペクトル

Figure 4 光学顕微鏡像及びラマンスペクトル

エッチング後にリンスをしていない試料の表面像及びラマンスペクトル。



(a)光学顕微鏡で見た表面像

(b)Raman スペクトル

Figure 5 光学顕微鏡像及びラマンスペクトル

エッチング後にリンスをした試料表面像及びラマンスペクトル。

5. まとめ

我々は任意の層数のグラフェンを作製するために、化学気相成長(CVD)法により、低層のグラフェン作製を試みた。本実験では、金属触媒のエッチング後にグラフェン上に存在する不純物を除去するため、リンス条件の探索を行った。CVD 条件で実験を行う。金属触媒として Cu 箔を用いた。アルゴン及び水素雰囲気下で Cu 箔を $1000\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温。その後、還元処理をし、還元処理後メタンガスを導入する。その後メタンの導入を止めて Cu 箔を管状炉外に移動させ、急速冷却し、グラフェンを成長させた。PMMA 膜作製方法において、PMMA 膜をスピコート法によって CVD 後のグラフェン/Cu 箔上に PMMA 溶液を滴下し作製した。硝酸鉄水溶液中に Cu/グラフェン/PMMA を浸漬させ、24 h エッチングした後、 SiO_2/Si 基板ですくい上げて転写した。その後、純水に再び浸漬し 5 分後 SiO_2/Si 基板ですくい上げグラフェン/PMMA/ SiO_2/Si を作製した。リンスしていない試料とリンスした試料を比較すると、表面像ではリンスしていない試料では茶色の付着物が残り、リンスした試料では茶色の付着物が減っていると考えられる。このことから、リンスによって Figure 3 で示すように純水に浸漬し不純物と考えられる付着物を減少することができたと考えられる。この付着物の特定を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて観測し、リンス条件を最適化した条件とその結果を当日報告する。

9. 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] T. Bohlmann et al, *Adv. Mater.*, **24**(2012)5826-5831.
- [3] C. Mattevi, et al., *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3324.
- [4] A.C. Ferrari, *Physical Review Letters*. **97** (2006) 197401
- [5] Zhenhua Ni, *Nano Res*1273-291(2008)
- [6] 伊与田正彦、玉浦裕、榎敏明「炭素の辞典」(朝倉書店,2007)