M-7

単層グラフェン作製における Cu エッチング条件探索

Etching conditions search of Cu in the single- layer graphene produced

○山岸多門[1]，　星野崚[1]，　倉金夏己[1]，櫻井亮太[1]，永田知子[2]，　岩田 展幸[2]，山本 寛[2]
*Tamon Yamagishi [1],Ryo Hoshino[1],Natsuki Kuragane[1] , Ryota Sakurai [1], Tomoko Nagata[2], Nobuyuki Iwata[2], Hiroshi Yamamoto[2]

Abstract: In order to realize superconductivity at room temperature, we fabricate metal intercalated bilayer graphene. The electron-exciton coupling is expected to generate high temperature superconductivity. We fabricated the graphene using Chemical Vapor Deposition (CVD) method ,using CH_4, H_2 and Ar as process gases. After the graphene growth Graphene was dipped by iron nitrate (III) aqueous solution for Cu etching. When using iron (III) nitrate aqoueous solution as an etching solution in Cu foil, Fe is attached as a residue of the etching solution. In this study, we report synthesis of single layer graphene without metal from etching solution.

1. 背景および目的

単層グラフェンの優れた電気伝導に着目し、拘束力の小さな 2 層グラフェン間に金属原子をインターカレートし、電子ー正孔対（エキシトン）を用いた超伝導モデルを実現することで、超伝導転移温度の飛躍的な上昇が見込めると考えている[1]。

単層グラフェン作製時、化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法で Cu 箔表面にグラフェン成長させた後、Cu 箔のエッチング溶液として硝酸鉄(III)水溶液を用いる場合、エッチング溶液の残渣として Fe が付着し、単層グラフェンの電気特性に影響を与える。従って 2 層グラフェン層間化合物を作る上で、残渣の原因となるエッチング液を再考する必要があった。

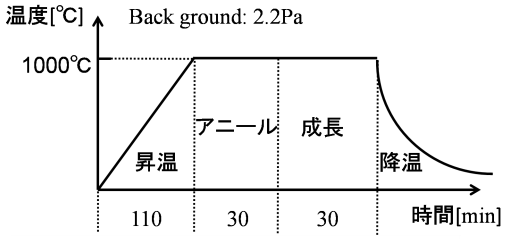
本研究では、2 層グラフェン層間化合物作製の為、金属を含まない溶解度の強いエッチング溶液を探索し、金属の残渣のない単層グラフェンの作製を目的とした。

2. 実験方法・条件

2-1.CVD 法によるグラフェン作製

CVD 法によるグラフェン成長には低層のグラフェンを作製できる Cu 箔を用いた。Cu 箔は 5×5 mm^2、厚さ 20 μm のものを使用した。

CVD 条件の詳細については図 1 に示す。



全圧[Pa]	94.4	105	154	104
Ar[sccm]	50	50	50	50
H_2[sccm]	50	50	50	50
CH_4[sccm]	0	0	48	0

図 1　CVD 条件

H_2：50 sccm、Ar：50 sccm 雰囲気下で Cu 箔を 1000ºC まで加熱した。その後 30 分間、還元雰囲気を維持したまま、Cu 箔上の酸化物層を除去するためにアニールを行った。アニール後 30 分間、CH_4：48 sccm を導入した。その後 300ºC/min で急速冷却を行い、グラフェン/Cu 箔を作製した。

2-2. スピンコート法による PMMA/グラフェンの作製

CVD 法で成長させたグラフェンをポリメタルメタクリレート(Poly methyl methacrylate : PMMA)を用いて SiO_2/Si 基板へ転写する。PMMA 溶液の濃度は以下により求められる。

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

スピンコーターの上に CVD 後の Cu 箔を設置し、スピンコーターを 1000 rpm で回転させた。クロロホルムを用いて作製した PMMA 溶液を回転中の Cu 箔に滴下し 30 秒間回転させた。その後、スピンコーターの上から PMMA/グラフェン/Cu 箔を取り外し、ホットプレートで 3 分間 100ºC で加熱して乾燥させた。

2-3.PMMA/グラフェンの SiO_2/Si 基板への転写

図 2 に PMMA/グラフェン転写の手順を示す。
硝酸鉄(III)水溶液 20 ml 及びに 35%過酸化水素水 20 ml に PMMA/グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させた。
浸漬後の PMMA/グラフェンを SiO_2/Si 基板で拾い上げ転写した。

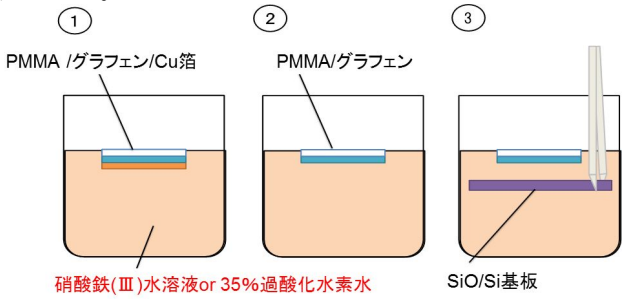


図 2　エッチング・基板転写

1：日大理工　学部　　2：日大理工・教員　電子

2-4.PMMA 膜の除去

24 時間乾燥させた PMMA/単層グラフェン//SiO2/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った。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した。

3. 評価方法

作製した試料に単層グラフェンが成長できていることを確かめるために、2つの基板にRaman分光測定を行った。グラファイトおよびグラフェンは1590 cm^{-1}付近にGピーク、2700 cm^{-1}付近に2Dピークを示す。Gピークは炭素の六員環構造に起因する振動、2Dピークは二重結合プロセスに起因する振動である[2]。

4. 結果・考察

4-1. 硝酸鉄(III)水溶液

図 3 に、硝酸鉄(III)水溶液に浸漬した単層グラフェン//SiO_2/Si の Raman スペクトルを示す。1592 cm^{-1} に G ピークが、2707 cm^{-1} に 2D ピークが観測されたことから、低層グラフェンが成長していることが確認できた。

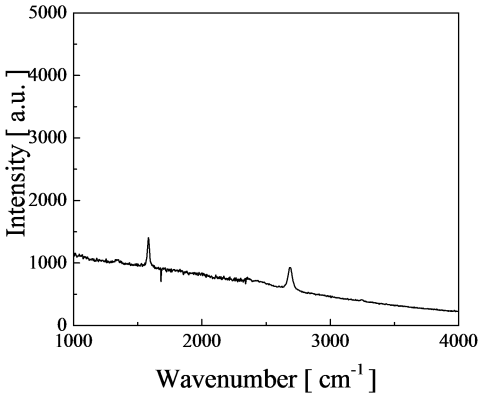


図 3　硝酸鉄(III)に浸漬させた単層グラフェン//SiO_2/Si 基板の Raman スペクトル

4-2. 過酸化水素水

図 4 に、過酸化水素水に浸漬させた試料の Raman スペクトルを示す。比較のため、1586 cm^{-1} に D ピークが、2680 cm^{-1} に 2D ピークが観測されたことから、低層グラフェンが成長していることが確認できた。また、硝酸鉄(III)水溶液の単層グラフェンでは観測されなかった山なりのスペクトルも確認できた。

図 5 に Cu 箔のみの試料の Raman スペクトルを示す。Cu 箔のみのスペクトルとは特徴が一致しないので、Cu の残渣ではないと推測する。過酸化水素水は硝酸鉄(III)水溶液と比較して酸化力が弱いことが要因だと考えている。

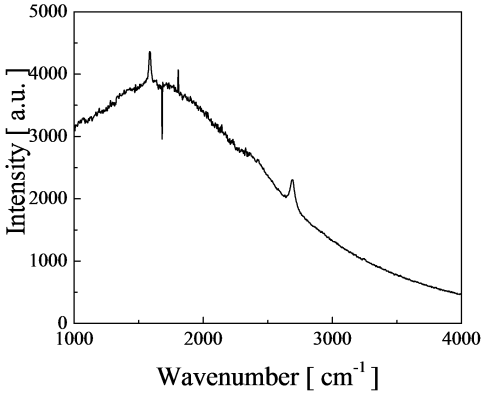


図 4　過酸化水素水に浸漬させたグラフェン/Cu 箔の Raman スペクトル

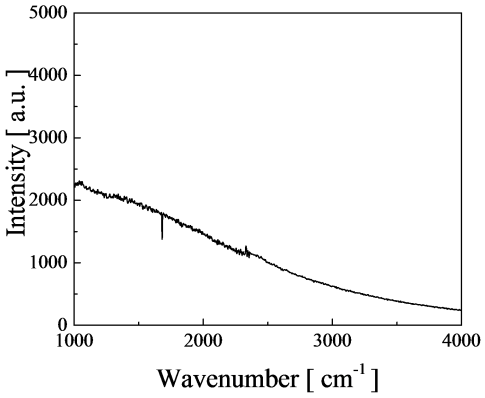


図 5 Cu 箔の Raman スペクトル

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。硝酸鉄（III）水溶液では Cu 箔が溶けたが、過酸化水素水で Cu エッチングした試料では Cu 以外の残渣が確認された。過酸化水素水は硝酸鉄(III)水溶液と比較して酸化力が弱いことが要因だと考えている。

当日は作製した試料の SEM-EDX による結果、及びエッチング溶液を変更したグラフェンエッチングについても報告する。

6. 参考文献

[1] T. Bohlmann,*et.al.*, *Adv. Mater*.**24**(2012)5826-5831.

[2]C.Casiraghi,*etal*.:“Raman Fingerprint of Charged Impurities in Graphene”, Materials Science. **91** 233108 2007.