

C-16

DC-RF マグネトロンスパッタ法により作製した Ni-Cu 薄膜合金触媒の結晶性向上
Improvement of the Crystalline Ni-Cu Alloy Film Synthesized by DC-RF Magnetron Sputtering Method

○竹原 広樹¹, 鈴木雅登², 岩田展幸³

*Hiroki Takehara¹, Masato Suzuki², Nobuyuki iwata³

Abstract: To obtain crystalline graphene with large grain of several cm-order, we investigate the annealing condition of Ni-Cu alloy catalyst. From the XRD results, it is found that the annealing condition of 800°C, 60min just before CVD process is suitable for crystalline graphene growth.

1. 背景

現在超伝導物質において、超伝導転移温度(T_c)は LaH_{10-x} ($x=2\sim 1$)において、260K(188GPa)が最高であり、デバイス応用を考えた場合冷却が必要不可欠である^[1]。超伝導技術の応用を更に広げるには、 T_c が室温を越える物質を見つけることが必要である。グラファイト層間化合物(Graphite-Intercalation-Compound : GIC)は、電子-正孔対(エキシトン)を媒介としたクーパー対の生成による T_c の上昇が期待されているが、現在までに報告されている T_c の最高値は、グラファイトに Ca をインターカレートした場合での 11.5 K に留まっている^[2]。我々はグラファイトに替わる炭素系室温超伝導物質として、グラフェンに着目した。現在、Ca をインターカレートした 2 層グラフェンにおいて、 $T_c=4\text{K}$ が報告されている^[3]。

熱 CVD 法を用いたグラフェン合成では炭素固溶度の低い Cu では触媒表面を炭素が拡散することにより単層のグラフェンが形成されやすく、炭素固溶度の高い Ni 触媒では昇温時に触媒中に炭素が溶け込み、冷却時に析出することで 1~10 層程度のグラフェンが形成されるなど様々な触媒によるグラフェンの構造制御が報告されている。実験方法として、DC-RF マグネトロンスパッタ法でサファイア基板 ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) の単結晶上に Ni-Cu 薄膜合金触媒を作成した。本研究では条件の異なる DC-RF マグネトロンスパッタ法によって作製した Cu/Ni/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 積層膜に、異なる条件でアニール処理を行うことで薄膜合金の結晶性が向上するかを X 線解析により評価する。

2. 目的

2 層グラフェン層間化合物作製に用いる単層グラフェンにおいて、グレインの大きな(数 cm オーダー)面内配向している単結晶グラフェンを作製するために、その下地となる金属触媒を $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上にスパッタ

リング法により成膜し、アニール処理を施すことにより、結晶性・配向性の向上を目的とした。

3. 実験方法・作製手順

3.1. Cu/Ni/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ の作製

DC-RF マグネトロンスパッタ法を用いて $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に Ni-Cu 薄膜を表 I の条件で作製し、大気暴露せず、チャンバー内でアニール処理(650°C, 60min)を行った。

Sample1~5 について、ホットウォール型 CVD 装置を使用しアニールを行った。アニール条件を表 II に示す。Sample1 は、アニールを行わなかった基準となる試料である。

表 I 成膜条件

成膜温度(°C) Ni/Cu	200/400
Ar(ccm)	10
成膜時間 Ni/Cu (min)	7.6 / 44.2
Ni, Cu ターゲット-直径(inch)	2
成膜時圧力(Pa)	1
投入電流 DC(A)	1.0
投入電力 RF(W)	80

表 II アニール条件(全圧:72.9Pa)

	温度(°C)	時間(min)	H ₂ (sccm)	Ar(sccm)
Sample1	—	—	—	—
Sample2	800	—	—	—
Sample3	900	30	20	100
Sample4	1000	—	—	—
Sample5	800	60	—	—

4. 評価方法

X 線回折装置により、結晶構造解析およびロックン グカーブ測定により、合金薄膜の結晶性・配向性を調べた。

1: 日大理工・学部・電子 2: 日大理工・院(前)・電子工学専攻 3: 日大理工・教員・電子

5. 結果, 考察

Sample1~5 の結晶構造解析を図 1 に示す. すべての試料に対して, Ni-Cu (111), (002)ピークを確認した. Ni-Cu (111)ピークは Ni と Cu の(111)ピーク位置の間にあり, Ni(111)ピーク位置の方が 2θ のプラス側である. Sample1, 2, 3 の Ni-Cu(111)ピーク位置の 2θ 値は同じであった. Sample4 の(111)ピークは二つに分離した. 高いアニール温度によって, Cu が蒸発し, Ni(111)ピークが顕著に現れたと考えている.

表 III に Ni-Cu (111) / (002)ピーク強度比を示す. アニール条件を 800°C, 60 分(Sample5)にしたとき, 強度比が最も高くなった. 配向性が最も向上した試料は, Sample5 であることがわかった.

表 IV に Sample1~5 それぞれにおけるロックン グカーブの半値幅の値(FWHM)を示す. Sample2 で FWHM は一旦上昇し, その後 Sample3, 4 では減少した. アニール温度の上昇と共に Cu の蒸発と元素の拡散が活発となり, アニールによる複合的な元素の移動が起こっていると推察できる. Sample2 では, 元素拡散が起こり, 配向性は向上したが, 合金化が進行したため, 結晶性は低下したと考えられる. Sample3 では, (111)ピークの 2θ の値に変化が無いため Cu の蒸発は無いと考える. そのため, 結晶性の向上と共に配向性も向上すると予想するが, 結果は予想と反していた. 原因は不明である. Sample4 では, Cu の蒸発があり, 高いアニール温度のため, 結晶性が改善したが, 配向性は改善されなかったと考えて良いであろう. Sample5 については, Sample2 と同様の考え方が成り立つと考える. 元素の拡散時間が増大したため, 配向性の上昇と共に合金化がさらに進行し FWHM の値が上昇したと考えて良い.

ピーク位置, 配向性, FWHM の値から, 800°C, 60 分(Sample5)が最も適したアニール条件であることがわかった.

表 III Sample1 を基準とした Sample2~5 の Ni-Cu (111) / (002)ピーク強度比

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
強 度 比	28.0	69.0	31.2	35.2	3340

表 IV ロッキングカーブ測定による半値幅

Sample	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
FWHM	0.215°	0.274°	0.267°	0.175	0.300°

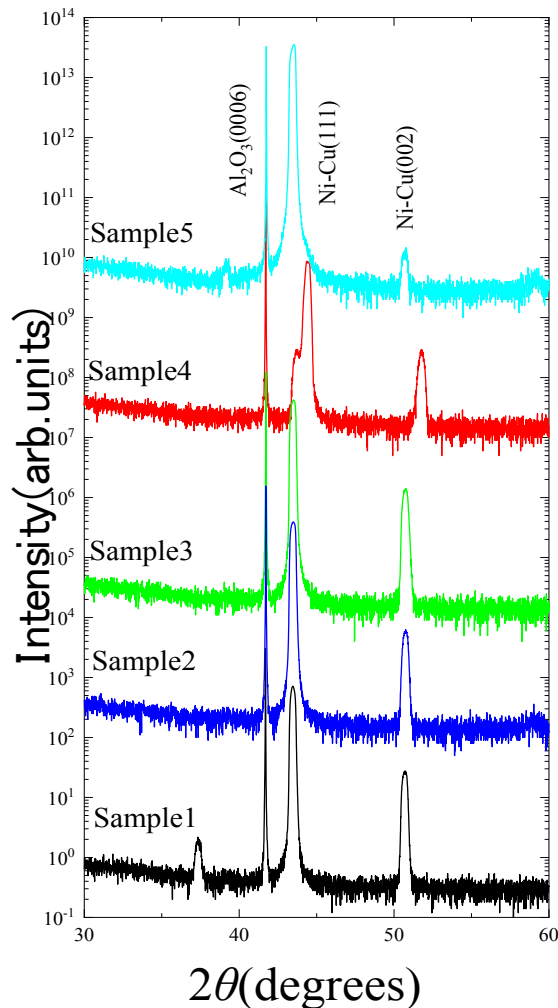


図 1 Sample1~5 の 2θ - θ プロファイル

5. まとめ

c-Al₂O₃ 基板上に DC-RF マグネトロンスパッタ法による Ni-Cu 薄膜合金触媒を作成した. 作製した Cu/Ni/c-Al₂O₃ 積層膜に, 異なる条件でアニール処理を行い, 結晶構造解析を行った. グラフェン作製には, 800°C, 60 分のアニールが最適であることがわかった.

6. 参考文献

[1] M. Somayazulu, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **122** (2019) 027001.
 [2] T. Bohlmann, *et. al.*, Adv. Mater. **24** (2012) 5826-5831
 [3] S. Ichinokura, *et al.*, ACS Nano **10** (2016) 2761.