

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656450
 研究課題名（和文） マイクロ波熱プラズマ CVD によるグラフェンの固相析出エピタキシー
 研究課題名（英文） Epitaxial precipitation of graphene
 by microwave plasma chemical vapor deposition
 研究代表者
 光田 好孝（MITSUDA YOSHITAKA）
 東京大学・生産技術研究所・教授
 研究者番号：20212235

研究成果の概要（和文）： グラファイト構造炭素の単原子層はグラフェンと呼ばれ、電気伝導などに関して特異な性質を持つことが知られている。これまでのグラフェンの合成手法では大面積なものが得られず、研究や応用の妨げとなっていた。本研究では、液体の食塩水の温度を下げると固体の塩の結晶が析出するように、高温の固体金属から炭素が析出する現象を用いてグラフェン成長が可能かを実験的に調査した。結果として、結晶性を持つ金属から非晶質の炭素膜が析出することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： It is widely known that graphene, monolayer graphite sheet, has unique physical properties such as extremely high mobility of carriers and quantized transport phenomena. Graphene has been synthesized mainly through a lab-based primitive method, and deposition method on large area is explored. We examined precipitation of graphene from a solid state metal and found that amorphous graphite was precipitated through crystalline metal thin film.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：工学・材料加工・処理

キーワード：グラフェン、拡散、析出

1. 研究開始当初の背景

炭素原子からなる単原子層の sp^2 結合ベールサンプレーン(グラフェン、graphene)が高い電子移動度や量子ホール効果を発現するという実験結果及び理論[1]に注目が集められている。こうした特異な性質を実際のデバイスへと結びつけるには、大面積で高結晶性のグラフェンが必要不可欠である。このような背景のもと、Ru(ルテニウム)や SiC(炭化シリコン)、Cu(銅)、Ni(ニッケル)上への気相合成[2]に関する研究が進められているのが本分野の研究現状である。

研究代表者らは、マイクロ波熱プラズマ(microwave thermal plasma、図1)を用いたダイヤモンド薄膜の合成を研究対象としてきました。これまでに、半導体として広く用いられる Si(シリコン)を成長基板とした実験(異種基板上での薄膜の気相成長)を行ってきた。この過程で見出された現象の一つに、表面近傍及び気相中で過飽和状態となった炭素原子が基板表面に析出する現象がある[3,4]。このような実験事実に基づき、気相からの原料供給と固相内部への拡散、固相内部からの熱力学的安定相の析出反応を通じてグラフェンの原子

層数を制御する本研究の着想を得た。

具体的な手法は、以下の通り。酸化物単結晶基板をグラフェンの成長基板として選択する。基板上に直接グラフェンを成長させるのではなく、まず、金属薄膜をエピタキシャルに(基板の結晶方位関係を引き継いで)成長させる。次に、エピタキシャル成長した金属薄膜中へ炭素を過飽和に固溶させることで、金属と酸化物基板の界面に高結晶性のグラフェンを析出させる。

この時、炭素源は固相(紛体)の graphite や有機高分子などの種類によらないと考えられる。本研究では、当初、空間的な均一性が得られやすいことから気相のメタンを炭素源として用いる計画を立てました。他方、金属中への固溶と再析出をより明確に確認する実験として、アモルファス炭素の一つであるダイヤモンド・ライク・カーボン(Diamond Like Carbon)を用いることも検討した。

本手法は、基本的な気相合成手法の組み合わせで構成されるという応用上の優位性を持つとともに、面内でのパターン形成や層数、添加不純物を含む欠陥密度の制御も可能にする手法であると言える。本研究で示すプロセスが発展し、低欠陥密度のグラフェンが合成可能であることが示されれば、基礎物理をベースにしたグラフェンの研究に産業的な発展性を与えると予想される。

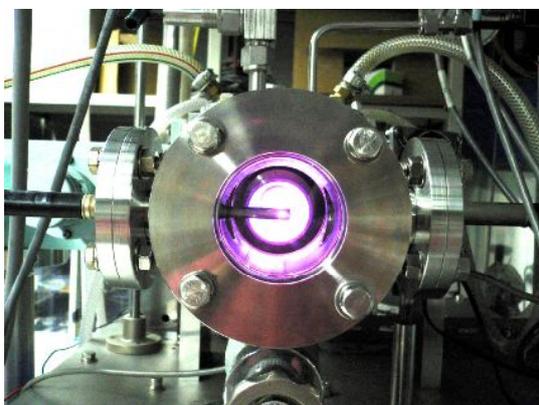


図 1: 実験に用いたマイクロ波熱プラズマ装置。気相中のイオンがマイクロ波の電界により加速する。この時、空間での衝突頻度が高いため、電子の速度とガス原子の速度が同程度近くとなる(粒子種間での熱平衡状態)ことにより、気相分子の平行運動温度を上げることが可能となる。

<関連する情報が記載された文献>

[1] K. S. Novosev, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.

Grigorieva, A. A. Firsov, Science **306** (2004) 666.
[2] P. W. Sutter, J. I. Flege, E. A. Sutter, Nature Materials **7** (2008) 4067.
[3] Y. Mitsuda, T. Moriyasu and N. Masuko, Diamond and Related Materials **2** (1993) 333.
[4] J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, Surface Science **43** (1974) 493.

2. 研究の目的

本研究ではまず、Ni 中の C 原子の溶解度と拡散係数を用いることで、温度と Ni 厚さに依存した炭素原子の拡散現象を数値計算により予想し、現実的な時間のプロセスにおいて本手法が有効であるか否かを判断することを目的としました。

この理論的結果に基づき、実験において、炭化水素濃度や金属膜温度、拡散時間を制御することで酸化物基板上の金属膜に炭素原子を析出させることを試みました。その後、界面での炭素成分(graphite を含める)の析出現象を確認し、金属膜や基板に応じた面内の層数や結晶性の分布を同定し、それらの制御法を確立することを試みました。このように形成された試料について、金属膜の溶解除去後の表面分析を行い、析出物の構造や組成などを明らかにしました。

3. 研究の方法

(1)金属/酸化物界面への graphite の析出条件の決定

グラフェン成長基板としてサファイヤステップ基板を用いた。炭素固溶体となる Ni 薄膜をスパッタリング法により堆積した。金属薄膜として Ni を選定した理由は炭素固溶度の高さと耐酸化性、Ni(111)面に対する graphite の格子整合、すなわち、(0001)graphite // (111)Ni および [11-20]graphite // [1-10]Ni があるためである。この時、格子定数は graphite/Ni = 2.461/2.497 であり、格子定数の違いによる結晶歪の発生を極力低減することが可能であると考えた。

界面へ graphite の成長は、処理時間、Ni 膜厚と温度により制御した。それらの値については既往の報告における Ni 中の炭素固溶限と表面での graphite モノレイヤー安定温度領域に関するデータ[5]を参考とした。

その後、各温度における 1 次元の拡散方程式の数値解を Ni 中で C の拡散係数をもとに、

各温度で求めることとした。析出相の過度な偏析を生じさせないために必要な拡散時間(冷却速度)を見積もり、現実的なプロセス時間で拡散と裏面への析出を実現させる基板温度と膜厚を決定した。実際には、表面と界面における炭素原子の化学ポテンシャルは大きく異なるため、それらの比率も踏まえた条件を実験的に探し出す必要があった。

[5] M. Eizenberg and J. M. Blakely, Surf. Sci. 82 (1979) 228.

(2)graphite の層数、組成、構造の分析法

上記の処理により金属基板表面に graphite 薄膜が形成されたことを SEM(Scanning Electron Microscope 走査型電子顕微鏡)観察、XPS(X-Ray photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法)測定により評価した。さらに、XPSにより C と Ni のピーク相対強度を測定し、電子脱出長をもとに、薄膜上面の graphite 層数を決定することを試みた。この測定においては、グラフェンの層数に応じたステップ的なピーク強度の変化(Ni ピークがグラフェンの層に遮蔽されて、急激に減少する。炭素ピークはそれと対称的な変化を示す)が観察できると予想した。他方、薄膜の表面状態は AFM(Atomic Force Microscope; 原子間力顕微鏡)により評価した。

Ni 薄膜中への C 固容量は XRD による格子面間隔の変化により同定することとした。必要な金属薄膜の厚さが数 nm 程度以下であれば、Ar スパッタによる XPS 深さ方向分析も有効となると予想した。これらの評価を通じて、表面と界面でのグラフェン形成条件の違いを明らかにし、単層のグラフェンを得る実験パラメーターを決定することとした。

4. 研究成果

(1)平成 23 年度

初年度に実験的に明らかとなった内容は以下の 3 点にまとめられる。

- ① 結晶性 Ni バッファ層の形成条件。
- ② 拡散シミュレーションによる Ni 中の炭素原子の固溶および拡散の最適温度の見積り。
- ③ 熱プラズマ CVD における加熱の不均一性。

図 2 に堆積された Ni バッファ層の XRD 測定結果を示す。拡散層である Ni の結晶性は析出する炭素の結晶構造に直接の影響を与えると予想され、その結晶性評価は非常に重要で

ある。

ここでは、fcc 構造を有する Ni 薄膜がサファイヤ基板にエピタキシャル成長していることが確認できる。優先配向方向は $\text{Al}_2\text{O}_3(0001) // \text{Ni}(111)$ であるが、わずかに $\text{Ni}(100)$ も含まれていることが判明した。

この実験により、結晶性が高い Ni 薄膜を堆積し、XRD 測定により(111)配向した薄膜が得られることが示されたが、AFMにより観察された表面粗さは数 nm の粒状態構造を示しており、均質な単層の析出には不向きであることが予想される。

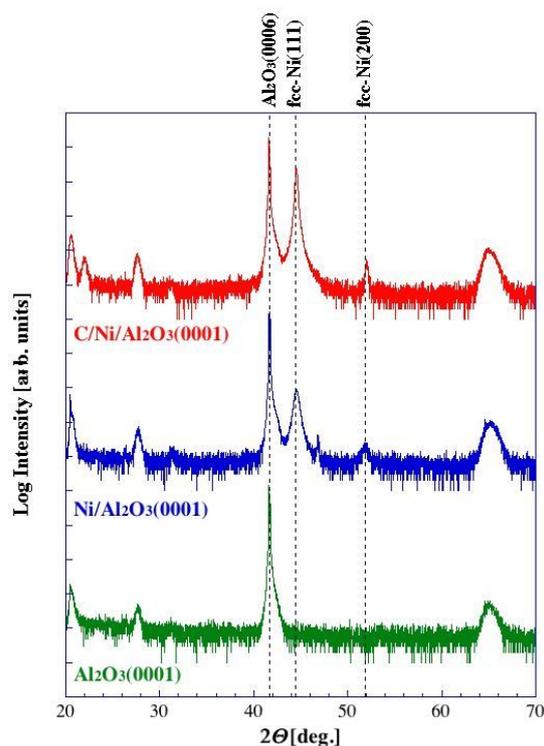


図 2: C/Ni/Al₂O₃ および Ni/Al₂O₃ 構造の XRD パターン。Al₂O₃ (0001)面上に Ni(111)が優先的に成長している。Ni の膜厚は約 100 nm。

Ni 薄中の C 原子の溶解の理論計算結果を図 3 に示す。この図には、熱平衡過程における Ni と C との混合状態を示されている。すなわち、特定の温度 T において、C 濃度が高くなるにしたがって、(1) Ni 中へ C が完全固溶、(2) Ni 表面に C 単層(モノレイヤー)が形成、(3) Ni 表面に graphite が析出、の 3 つの過程が順番に観察されることが予想される。逆に、室温への冷却により単原子層の C が析出する

C濃度を算出することが可能となった。

これらと拡散シミュレーションの結果(図4)をあわせることで、単層グラフェンの析出に必要な処理時間を見積もった。Ni膜厚が100 nmと厚い場合には、870 Kにおいて約3000 s程度の拡散時間が必要であることが明

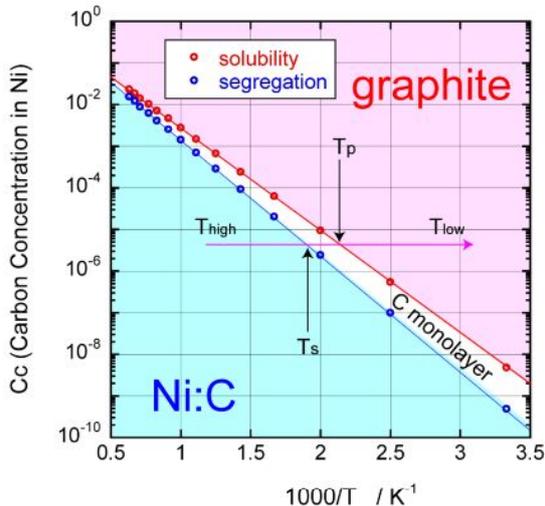


図3: 理論的に予想されたNi中のC原子濃度-温度の状態図。Ni中のCの溶解度を超えるCを高温(Thigh)で溶かしこみ、温度を下げる(Tlow)ことで単原子層(C monolayer)が析出する状態があることがわかる。TsとTpの間に析出温度を設定すれば良いと考えられる。

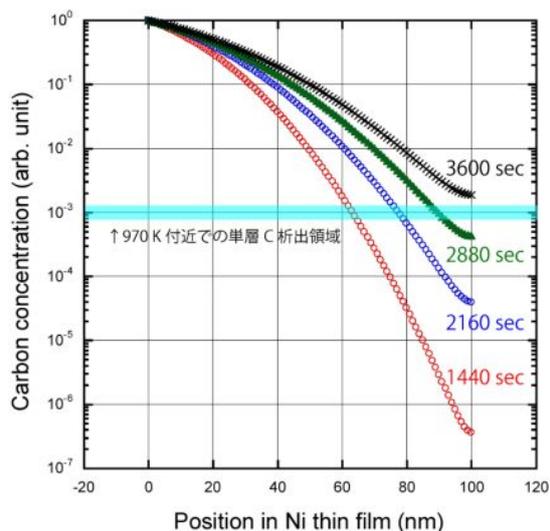


図4: 熱処理におけるNi中でのC濃度の時間変化。この図より、厚さ100nmでは、970 K、3600 secの条件が基準となることが予想される。Ni膜厚を薄くした場合には、処理時間の短縮が可能

となることもわかる。

らかとなった。この結果より、現実的な処理時間において単層 graphiteの析出が可能であることが示された。

冷却により炭素拡散が制限されることと、界面での炭素の化学ポテンシャルは表面よりも高くなる可能性を考慮し、固相炭素の析出を確認するため膜厚として100nmよりも十分に薄い数nmを基準とすることとしました。また、熱処理温度として870 K以上で、Niの融点(1728K)以下が実験範囲となることが明らかとなりました。

以上の理論、実験成果をもとにして、熱プラズマ CVD 装置における炭素析出実験を行った。マイクロ波入力を420Wとし、基板温度を1150 K近傍となるように条件を設定した。Niをマスクパターンで形成し、プラズマ CVD 条件で炭素を拡散させ、その後、酸処理によりNiを除去し、残存した炭素成分をXPSにより測定した。この実験によれば、もともとNiが堆積されていない領域ではSiO₂のOとSiが主要成分であることが判明した。この時、Siの結合エネルギーは酸化物の状態である。この結果は、メタン/水素熱プラズマにおいても、SiO₂の還元は生じず、表面平坦性が保たれることを示唆している。他方、Niが堆積されていた領域では、表面は固相の炭素成分と微量のNiにより覆われていることが示され、この領域ではSiは検出されなかった。これらの結果はNi中に固溶した炭素の界面への析出を裏付けるものである。しかし、基板面内の温度の不均一性とマイクロ波による局所的な加熱により、膜が部分的に蒸発する現象が確認された。この実験により、気相との反応性がよりマイルドな反応条件である、抵抗加熱による完全な熱平衡状態での拡散実験がより適切であるとの知見が得られた。

(2)平成24年度

初年度に予想された条件から熱アニールを行うことで、炭素成分の界面への析出を試みた。第二年度の成果は以下のようにまとめられる。

- ① 極薄、超平坦 C/Ni 構造の形成が可能となった。
- ② 熱拡散と酸溶解処理後の炭素成分の析出を実証した。
- ③ 構造解析により、析出物が炭素のアモルファス成分であることが明らかとなった。

Ni からなる下地層の原子間力顕微鏡による表面観察から、表面粗さが数オングストローム程度であることが確認された(図5)。これは、膜厚に比べて十分に小さいものである。この結果は、膜厚の均質性を示すものであり、後述する界面析出した炭素層の均質性に直接に寄与するものと考えられる。

これらの拡散層の上に2から20nm程度の厚さの炭素薄膜を堆積し、870から970Kの温度域において1時間の熱拡散を行った。熱拡散直後には膜は茶褐色を呈しており、膜厚が保たれていることが示唆された。これらの試料を希塩酸に浸漬することで、数分から30分程度の時間で、Ni膜が除去されることが確認された。このことは、炭素を固溶したNiが、バルクと同様な溶解反応をすることを示唆している。Ni拡散層除去後のサファイヤ基板には均質な、ごく薄い灰色の外観となった。

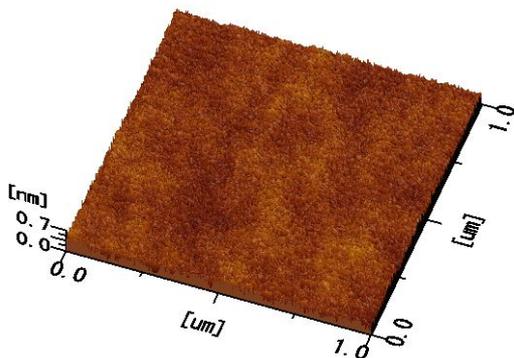


図5: 極薄(2nm)Ni 薄膜の AFM 像。RMS=0.2nm 程度の原子ステップレベルの平坦性が得られている。

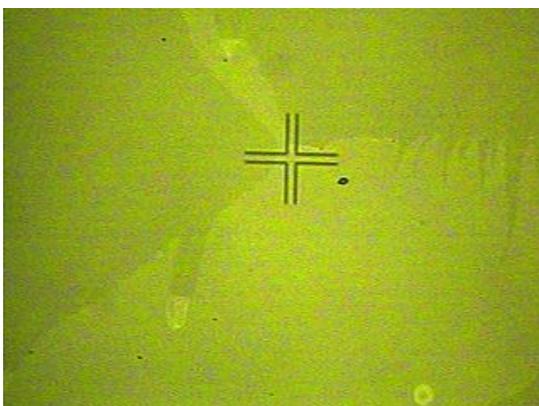


図6: Ni 薄膜の溶解除去後の光学顕微鏡像。明るい領域が基板上に形成された薄膜。

光学顕微鏡像(図6)によれば、基板の一定の部分はサファイヤが露出しており、析出が確認されなかったが、広い領域で析出物が生成していることを示している。

この領域に対して、表面のラマン散乱測定を行い、析出物の構造を同定したところ、図7に示されるように、1600と1350 cm^{-1} 付近にブロードな振動モードが生じていた。これらはアモルファス炭素の構造に起因すると考えられる。他方、図8に示す2670 cm^{-1} 付近にはグラフェン特有の2Dピークは観察でき

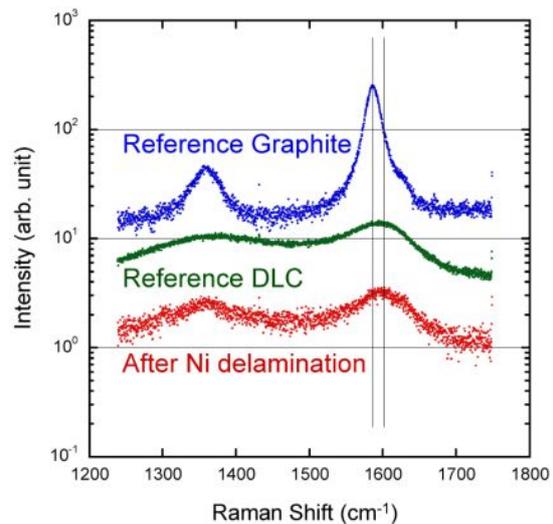


図7: ラマン散乱スペクトル。アモルファス炭素膜が析出している。

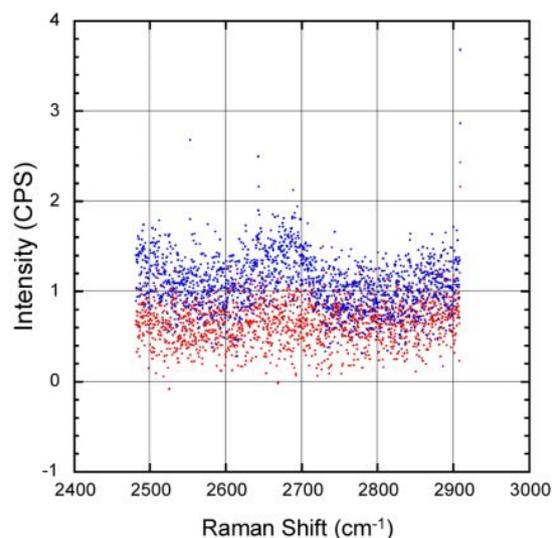


図8: ラマン散乱スペクトル(2400 - 3000 cm^{-1})。graphite の2Dピークは確認できず、モノレイヤー炭素膜の成分が存在しないことが示唆される。

なかった。これらのことから、数原子層以上のアモルファス炭素層が形成されているといえる。グラフェン析出の可否については更なる実験及び理論的研究が必要となるものの、970K という比較的低温域においても、炭素の結晶相が生じないことは、析出条件を絞るうえで重要となる実験事実であると考えられる。

以上の結果は、萌芽的研究段階として、結晶性の Ni から非晶質の炭素が析出することを示すものであり、固相中の固溶原子の移動と析出メカニズムについての新たな知見が得られたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ips.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

光田 好孝 (MITSUDA YOSHITAKA)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20212235