

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 13 日現在

機関番号：11301
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2013～2014
課題番号：25870064
研究課題名(和文) ダメージレス・低コストな転写を目指す金属触媒酸化を介したグラフェン剥離プロセス

研究課題名(英文) Peeling methods of high quality graphene from metal catalysts by low-cost

研究代表者
小川 修一(Ogawa, Shuichi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00579203
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンの耐酸化性能の確認と水蒸気を用いたCu酸化法の開発：乾燥O₂分子を用いた基板酸化において、Cu基板と比較してグラフェン/Cu基板の表面酸化速度は著しく低下した。これはグラフェンがO₂分子の拡散バリアとして働き、Cu基板へO₂分子が供給できないことに起因すると考えられる。Cu基板の高速酸化のために、グラフェン/Cu基板を酸化させる手法としてO₂分子ではなくH₂Oを酸化種として用いることを提案した。
Cu₂O膜の炭素原子拡散阻止能の発見：グラフェン/Cu₂O/Cu基板を真空中で加熱し、グラフェン膜厚とCu中の炭素濃度を調べた結果、Cu₂O膜は炭素原子の拡散阻止能を持つことを発見した。

研究成果の概要(英文)：(1) Confirmation of oxidation resistance of graphene and catalysts oxidation using H₂O: Oxidation rate on graphene (Gr)/Cu substrates decreases compared with it on Cu surfaces. This is because graphene plays a role of barrier layer for oxygen and O₂ cannot reach Gr/Cu interface. For fast oxidation of Gr/Cu substrates, H₂O is proposed as oxidant in behalf of O₂.
(2) Finding of the stopping power of Cu₂O films for C atom diffusion: It was found that Cu₂O films can intercept the C atom diffusion into Cu bulk substrate. Using this knowledge, high quality graphene can be grown on Cu₂O/Cu substrates.

研究分野：表面プロセス工学

キーワード：CVD グラフェン Cu 光電子分光 酸化

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの更なる発展に向け、これまで利用されていた Si に加え、高電子移動度を持つグラフェンを用いたトランジスタの開発が進められている。グラフェントランジスタの作製には、金属触媒上に熱 CVD で成長させたグラフェンを絶縁膜上に転写することが必要である。そのためには金属触媒を酸で溶解させ、グラフェンを剥離しなければならない。触媒に利用される金属は Ni、Cu、Pt 等で、触媒の溶解には FeCl₃ 水溶液や KMnO₄ 水溶液を用いる必要がある[1]。これらの強酸溶液は触媒の溶解のみならず、グラフェンへも大きなダメージを与えてしまう。グラフェンの剥離過程において生じるダメージの低減が、グラフェントランジスタ開発における最大の障壁である。また、貴重な金属触媒を酸に溶解させてしまうため、触媒の再利用ができないというコスト的な課題も存在する。

2. 研究の目的

これらの問題を解決するため、金属触媒酸化を介したグラフェン剥離法を提案する。その模式図を図 1 に示す。Ni や Cu を触媒に用いた場合、グラフェンへのダメージが少ない希塩酸では触媒を溶解することができない。そこでグラフェン/金属界面を酸化することで界面には金属酸化物が形成され、この金属酸化物は希塩酸で容易に溶解する。このプロセスを実現するためには、グラフェン/金属界面での酸化反応の理解が必要不可欠である。これまで、一般的には半導体の酸化は O₂ 分子が[2]、金属の酸化には O₂-イオン[3]が支配的な役割を果たすことが報告されているが、本研究が対象とする半導体/金属界面の酸化反応については速度論的な議論はなされていない。本研究では、申請者がこれまでに提案してきた金属表面や SiO₂/Si 界面[4]での酸化速度論を拡張し、グラフェン/金属界面での酸化反応モデルを構築する。このモデルに基づいて高品質なグラフェンを剥離可能な酸化条件を探索し、グラフェンデバイス作製プロセスに資することを目的とする。

本研究では(1)グラフェン/金属界面における酸化反応速度の実測と、より高速に酸化させるための酸化種の検討、および(2)CVD 成長中に重要となる、C 原子の Cu 基板中への拡散機構の解明を目的とした。

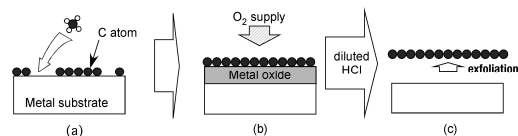


図 1 金属触媒酸化を介したグラフェン剥離法の模式図

3. 研究の方法

Cu(111)上グラフェン基板は産業技術総合研究所で作製された。Al₂O₃(0001)基板上にマグネトロンスパッタリングで 3 μm の Cu を堆積後、H₂ 中でアニールすることによって Cu(111)表面を得た。1000 に加熱した Cu(111)表面を 40Pa の CH₄、H₂、Ar 混合雰囲気 (流量 CH₄: H₂: Ar = 20 : 100 : 200 sccm) に 30 分間曝露し、グラフェンを CVD 成長させた。

合成したグラフェン/Cu 基板は SPring-8 の BL23SU で測定した。SPring-8 までは大気中で輸送した。そのため、大気中の酸素や水蒸気によって Cu 基板が酸化され、グラフェン/Cu 界面には酸化膜が形成されていた。酸化膜は 400 の真空中アニールで除去される。これによって形成したグラフェン/Cu 基板を用いて、Cu 基板酸化実験および真空中加熱実験を行った。

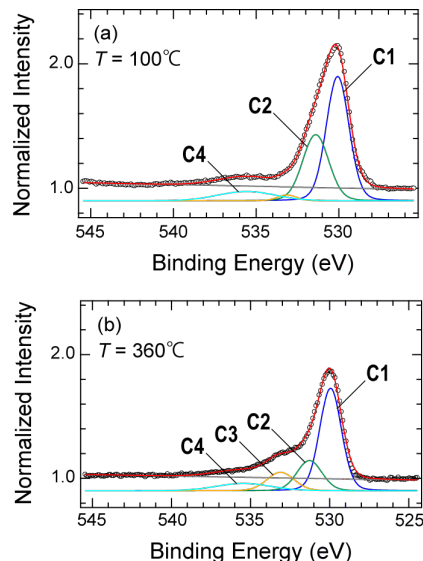


図 2 大気輸送後のグラフェン/Cu 基板の O 1s 光電子スペクトル

4. 研究成果

まずはじめに、形成された酸化膜の組成を明らかにするため、クリーニングを行っていない試料の O 1s 光電子スペクトルを測定した。図 2 に示すスペクトルのピーク分離解析、ならびに約 400 の真空中加熱で界面の酸化膜層が完全に消失したことから、大気輸送中に界面に形成された Cu 酸化膜は Cu₂O であることが明らかとなった。

真空中加熱により界面の酸化膜が完全に除去された状態で、乾燥 O₂ ガスを曝露しグラフェン/Cu 基板を酸化させた。しかしながら、清浄 Cu(111)表面と比べてグラフェン/Cu 表面の酸化速度は極めて遅く、十分な膜厚の酸化膜を形成することができなかった。これはグラフェンが高い O₂ バリア性を持っているため、供給した O₂ 分子が界面まで到達できなかったためと考えられる。その一方で、

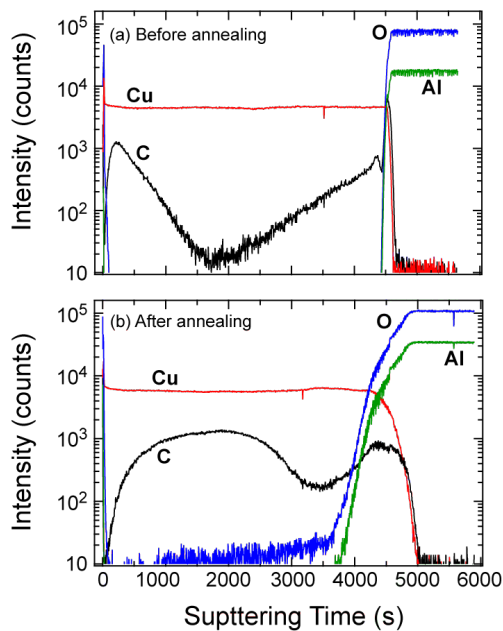


図3 (a) 加熱前、および(b)加熱後の原子濃度の深さプロファイル

大気輸送中には十分な膜厚の酸化膜が形成された。この違いとして、水蒸気の影響が考えられる。O₂に比べてH₂Oはグラフェンに阻害されることなくCu界面まで到達できる。その結果十分な膜厚のCu₂O膜が界面に形成できたと考えられる。そのため、金属触媒酸化には乾燥O₂ガスよりも水蒸気を用いる方が効率が良いことが予想される。

次に高温状態におけるC原子の挙動を解明するため、グラフェン/Cu基板の真空アニール実験を行った。約600℃までのアニールによってグラフェンは約1層の厚さをもち、高品質なグラフェンが維持できていることが分かった。さらに温度を増加させるとグラフェンの被覆率が減少し、900℃では被覆率が約1/3まで低減した。これはC原子が脱離もしくは基板中に拡散したことを示している。これを確かめるため、真空加熱前のグラフェン/Cu基板と、加熱後の基板の二次イオン質量分析(SIMS)を行った。

図3にSIMSで求めた原子濃度の深さプロファイルを示す。真空加熱前ではCu基板中のC原子濃度が少ないのに対し、加熱後ではCu基板中のC原子濃度が増加していることが分かった。ここで着目すべきなのは、CVDの成長温度が1000℃なのに対し、真空中の加熱温度は900℃であることである。すなわち温度の低い真空中加熱によってC原子がCu基板中に拡散したことを示している。

この原因として、CVD成長中には大気中で形成された自然酸化膜(Cu₂O)が存在していた可能性が考えられる。CVD中は40Paという低真空なのに対し、真空加熱は10⁻⁸Paという超高真空環境で行った。Cu₂Oは真空中では約400℃で還元することが本研究でも確かめられたが、40PaではCu₂Oは約1200℃まで安定である[5]。CVD中にCu表

面に残っていたCu₂O膜がC原子の拡散を抑制し、Cu中の炭素濃度が低くなったと考えられる。

この結果から考えると、CVD成長中におけるC原子の拡散を抑制することで、高品質グラフェンのCVD成長につながると思われる。すなわち、CVD成長中にC原子がCu中に拡散してしまうと、既に成長したグラフェンからC原子が抜けていくことになってしまう。すると欠陥の多いグラフェンが成長することは明白である。このことを考えると、Cu表面におけるグラフェンのCVD成長は、成長Cu表面を用いるのではなく、あえてCu₂O膜を形成することで高品質なグラフェン成長につながる可能性がある。

今後は(1) Cu₂O膜を介した高品質グラフェン成長の実証、ならびに(2) 水蒸気を用いたCu基板の酸化を実験的に実証し、高品質グラフェンの成長技術ならびに転写技術の確立に向けて研究を進めていく。

引用文献

- [1] Y. Lee et al.: Nano Lett. 10 (2010) 490.
- [2] B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770.
- [3] N. Cabrera and N.F. Mott: Rept. Progr. Phys. 12 (1949) 163.
- [4] S. Ogawa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2007) 7063.
- [5] K. Endo et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L393.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa,
 “Graphene Growth and Carbon Diffusion Process During Vacuum Heating on Cu(111)/Al₂O₃ Substrates”,
 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 110122-1 – 110122-7 (2013),
 DOI: 10.7567/JJAP.52.110122
 高桑雄二, 小川修二, 「表面科学と精密工学の接点」、精密工学会誌, Vol. 80, 429 - 432 (2014)

〔学会発表〕(計10件)

- S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, “Vacuum annealing decomposition of graphene on Cu studied by in situ photoelectron spectroscopy”, The 14th International Conference on the Formation of Semiconductor Interface, Gyeongju (South Korea), 2013年7月2日
S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishidzuka, A.

Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, "Catalytic graphene growth mechanism on epitaxial Cu(111)/Al₂O₃(0001) substrate", The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research, 東京工業大学(大岡山)2013年9月13日

S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, "Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Oxide Formation at Epitaxial Graphene/Cu(111) Interface Exposed to the Atmosphere", 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, つくば国際会議場(つくば市)2013年11月8日

S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, "Evaluation of thickness and oxidation state of Graphene/Cu(111)/Al₂O₃ substrates using photoelectron spectroscopy", 6th International Symposium on Practical Surface Analysis, 沖縄コンベンションセンター(宜野湾市)2013年11月11日

山田貴壽、小川修一、虻川匡司、長谷川雅孝、高桑雄二、「Cu(111)面上へのグラフェンのエピタキシャル成長」第13回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、東北大学(仙台市)2013年12月6日

(招待講演)小川修一、「光電子分光によるCu(111)基板上グラフェン成長過程の解明」平成25年度文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォーム第2回利用研究セミナー、イーグレ姫路(姫路市)2014年3月12日

小川修一、山田貴壽、石塚眞治、吉越章隆、長谷川雅孝、寺岡有殿、高桑雄二、「真空加熱実験に基づくグラフェン/Cu(111)エピタキシャル成長機構の考察」2014年第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学(相模原市)2014年3月18日

S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, "Growth mechanism of graphene on Cu(111) substrates studied by in-situ photoelectron spectroscopy", The International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid (Spain), 2014年9月8日

(招待講演)小川修一、「ナノカーボン材料開発における硬X線および軟X線光電子分光法の活用」日本真空学会2014年12月研究例会、東北大学(仙台市)2014年12月3日

(招待講演)小川修一、「『その場』観察光電子分光によるグラフェン・オン・ダイヤモンド構造作製プロセスの解明」多元物質科学研究所若手交流研究会、東北大学(仙台市)2015年1月23日

〔その他〕

ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/takakuwa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 修一 (OGAWA, Shuichi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00579203

(2) 研究協力者

山田 貴壽 (YAMADA, Takatoshi)

尾白 佳大 (QJIRO, Yoshihiro)

唐 佳芸 (TANG, Jiayi)