17p-B1-13

二成分金属触媒を用いたグラフェンの層数制御

Controlling number of layers of graphene with binary metal catalysts

九大院総理工 [1]，九大先導研 [2]　○竹崎 悠一郎 [1]，辻 正治 [1,2]，吾郷 浩樹 [1,2]
[1]Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University
[2]Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
°Yuichiro Takesaki[1], Masaharu Tsuji[1,2], Hiroki Ago[1,2]
E-mail: ago@cm.kyushu-u.ac.jp

【背景】グラフェンは優れた特性からタッチパネルの透明電極やトランジスタとしての応用が期待されている。しかし、単層グラフェンはバンドギャップをもたず半導体としての利用が困難である一方、金属としては単層ではシート抵抗を十分低くできないことが知られている。そのため二層以上のグラフェンの厳密な層数制御が望まれている。二層グラフェンは垂直電場を印加することで 0.2-0.3 eV のバンドギャップを開くことができるとされている[1]。三、四層のグラフェンは 90%を超える光透過率をもち、ITO と並ぶ 100Ω/□以下の低シート抵抗が期待される。しかし、グラフェンの層数制御は数例しか報告されておらず[2-4]、それらも電極や半導体として応用できるほど十分な電気特性を得たとは言い難いのが現状である。近年、金属触媒上での化学気相蒸着(CVD)法が低コストで大面積、かつ均一に合成する方法として注目を集めている。炭素固溶度の低い Cu を触媒とした場合には主に単層グラフェンが、炭素固溶度の高い Ni を触媒とした場合では不均一な多層グラフェンが成長することが知られている[3]。そこで、我々はエピタキシャル CVD 法で Cu と Ni の二種の金属を触媒とした層数制御を検討したので報告する。

【結果と考察】サファイア c 面基板上に Cu と Ni を RF スパッタにより堆積させ、H_2 アニールした後、1000 ºC で $CH_4/H_2/Ar$ 混合ガスで大気圧 CVD を行った。まず Cu と Ni の堆積の順序によって、形成される合金、およびその上に得られるグラフェンが大きく異なることが分かった。Ni を上にした Ni/Cu/サファイアでは、CVD 後の合金の結晶性が悪く、得られたグラフェンは欠陥由来の D バンドが強いピークを示した。それに対して、Cu を上にした Cu/Ni/サファイアでは、合金の結晶性が向上し、D バンドがほとんど見られず、層数が比較的均一になることが分かった。

次に、Cu/Ni/サファイアの Ni の割合を 1～40%と系統的に変化させて実験を行った。Ni が 10%以下の場合には単層グラフェンが基板を覆い、Cu のみを触媒として得られたグラフェンとほとんど変わらない結果となった（図 1(a)）。Ni の割合を 20%にした場合には二層領域の核が生成しはじめ、30%では二層領域が基板の 80%以上を覆うことが分かった（図 1(b)）。さらに、Ni の割合を 40%まで上げると二層領域が触媒全面を覆い、三層目も一部析出した。CVD の昇温中に Ni が表層の Cu 内部に拡散して Cu と Ni が合金を形成するため、炭素固溶度が変化して、Ni の割合に応じてグラフェンの層数が増えていったと解釈できる。Ni の割合をより高くしていくことで、三層以上の層数制御も考えられる。今回の結果は、半導体・金属の両方の応用に有効なグラフェンを与えるものと期待される。

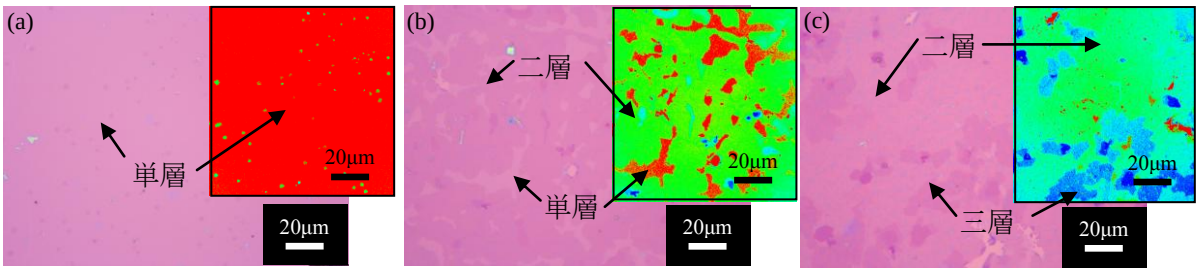

図 1　(a) Ni 10%, (b) 30%, (c) 40%での Cu/Ni 触媒を用いて合成・転写したグラフェンの光学顕微鏡像。
挿図は光学顕微鏡像のカラーコントラストによる層数分布で、赤、緑、薄青、青がそれぞれ 1, 2, 3, 4 層を示す。

[1] Y. Zhang *et al.*, *Nature*, **459,** 820 (2009).　[2] Y. Wu *et al.*, *ACS Nano*, **6,** 7731 (2012).
[3] X. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **115,** 11976 (2011).　[4] Z. Sun *et al.*, *ACS Nano*, **6,** 9790 (2012).

© 2013 年　応用物理学会