

CH₄-CVD 単層グラフェン成長における H₂ 流量効果Effect of H₂ flow rate on CH₄-CVD growth of monolayer graphene東大院工マテリアル¹, ハルビン工業大学²○元钧雷^{1,2}, 長汐晃輔¹, 西村知紀¹, 鳥海明¹Tokyo univ¹, HIT² ○J. L. Qi^{1,2}, K. Nagashio¹, T. Nishimura¹ and A. Toriumi¹

E-mail: jlqi@adam.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言 多くグラフェン合成方法で, CVD 法は高品質かつ大面積成長の観点から最も有望な方法と考えられる. CVD における反応雰囲気はグラフェンの品質に大きな影響を与える. 特に H₂ と CH₄ は互いに影響し, 触媒表面への CH₄ 吸着能力, CH₄ 分解速度, グラフェン核生成頻度及びグラフェン成長速度に関係し, 最終的に得られたグラフェンの結晶性を決定する. H₂/CH₄ 比率が高い場合, 欠陥が多いという報告がある一方, 逆に高品質が得られるという報告もあり, H₂ の影響は明確であるとは言い難い. そこで本研究では, CH₄ 流量を固定し, H₂ 流量を大きく変化させることでグラフェンの結晶性に対する H₂ 影響を検討した.

2. 触媒単結晶 Cu 膜形成 高品質大面積グラフェンの合成ため単結晶金属触媒が必要である. 本研究では, 単結晶 Al₂O₃ や MgO を代わる基板として Fujii ら[1]が報告している単結晶マイカ(001)を選択しグラフェンの触媒の単結晶 Cu 膜を堆積した. 剥離による劈開面を利用するため 1500°C 程度での高温表面処理を必要としない利点がある. 図 1 にマイカ上に堆積した 800 nm 厚さの Cu 膜及び Ar/H₂=100/50 (sccm) 中 1000°C, 30 分のアニール後の Cu 膜の光学顕微鏡像を示す. X 線回折の結果から Cu 膜は(111)配向した単結晶であり, 表面粗さに関しては AFM によりアニールによって rms (2µm²)が 13.6nm から 0.5nm と改善したことから表面が平坦となっていることがわかる.

3. H₂/CH₄ 比率の影響 1000°C でのグラフェン成長中において H₂ を流さない場合, 触媒 Cu 膜が酸化し, CuO と Cu との蒸気圧の違いや, 表面拡散速度の違いにより Cu 表面が大きく荒れたため, 成長中に一定量の水素を導入した. 成長時の導入ガス量を Ar/CH₄=100/20 (sccm)と固定し, 水素量のみを変化させ成長組織及び欠陥由来のラマン D バンドを評価した. 成長温度及び成長時間は, それぞれ 1000°C, 15 分と固定した. 図 2 に異なる H₂ 流量で成長したグラフェンの単層率(単層/単層+多層)とラマン測定における I_D/I_G 値を示す. H₂ 流量の増大に伴い, 成長したグラフェンの単層領域が増加した. H₂/CH₄ 流量比が 1 を超えると成長中の Cu 膜表面における H₂ と CH₄ の占有割合が逆転するため, グラフェン核生成頻度が減少する. さらに H₂ が CH₄ の分解を抑制することで, グラフェンの成長速度が低下する. このような成長速度が遅い領域では, ラマン測定における I_D/I_G から分かるように欠陥が少ない結晶性の良いグラフェンが成長している. しかしながら, H₂ 流量が 200 sccm を超えると, 欠陥が導入されることから, グラフェン内に C-H の結合を作っていることが推測される. 以上より, 高品質かつ大面積グラフェンの合成には, CH₄ 流量に対して最適な H₂ を導入することが必要である. 最後に, 図 3 に I_D/I_G 最小値になる条件 (H₂ 流量=200 sccm) において成長した単層グラフェンの I-V 特性を示す. 2 端子測定のためコンタクト抵抗の寄与を含むが, 移動度として 420cm²/Vs 程度の値を得ている.

参考文献 [1] T.Fujii, et al., Graphene 2012 Int. Conf. abstract, 2012.

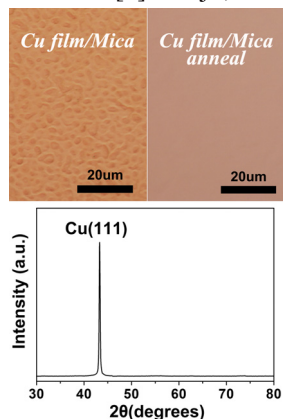


図 1. マイカ上 Cu 膜表面の光学顕微鏡写真. (左) 堆積直後, (右) アニール後. (下) XRD 結果.

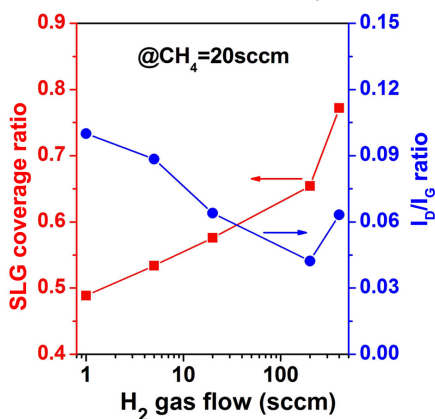


図 2. CH₄ 流量を 20 sccm と固定したときの様々な H₂ 流量で成長したグラフェンの単層率と Raman 測定における I_D/I_G 値.

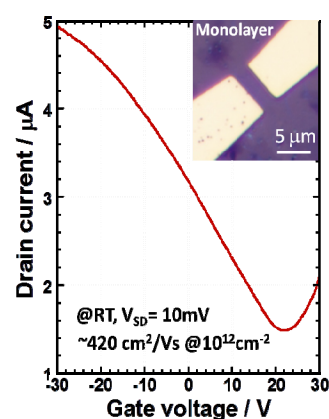


図 3. H₂ 流量 200 sccm において成長した単層グラフェンの I-V 特性.