アルコール CVD 直接成長グラフェン膜の Ni を用いたポストアニール処理

Post anneal effect on direct synthesis of Graphene films via Alcohol CVD with Nickel 静大工¹,静大院工², ⁰山田 憲史¹ 中村 篤志², 天明 二郎²

Shizuoka Univ.¹, Grad. School of Eng., Shizuoka Univ.², K. Yamada¹, A. Nakamura², J. Temmyo² E-mail: remint904@gmail.com

1. はじめに

我々は今までアルコール CVD を用い,直接成長によってグラフェンを成長させ,透明電極等の応用 を行ってきた¹⁻³.しかし,ドメインサイズが触媒成長のものと比べて~14nm 程度と小さく,シート抵抗 は4kΩ/sqと高いのが課題である.触媒成長では金属膜への炭素原子の固溶/析出現象を利用した高品 質グラフェン膜が得られている⁴.今回はNiの触媒作用に着目し,直接成長グラフェンのNiを用いた ポストアニール処理によって炭素の固溶/再析出プロセスによるドメインサイズの改善を試みた.

2. 実験

原料が EtOH のアルコール CVD 法を用いて, a 面サファイアおよび合成石英ガラス上にグラフェン

を成長させた.成長の際に EtOH の供給量を1-20sccm と制御 してグラフェン層数を変化させた.その後,Niを 50 nmt 蒸着 させ,ポストアニール作業を行った.この時,アニール温度は 900-1000°C, 圧力 10-300Torr の範囲で制御し,アニール時に EtOHを0-20sccm 供給することを検討した.Niを除去する方 法として,Niの蒸発またはエッチングの2つを試みた.グラ フェンの構造はラマン分光により評価し,光学顕微鏡, FE-SEM で表面観察を行った.光学特性は分光透過率,電気特 性は四探針法によって評価した.

3. 結果と考察

Fig.1 (a)にNi エッチング後の表面画像を示す.Fig.1 (a)は直接成長グラフェン厚を約2.2nmt,アニール温度,圧力を900°C,10 Torr.エッチングは、FeCl₃の50mM/L溶液で2分間撹拌によって行った.ポストアニール処理によって、基板上のグラフェンの一部がNiに固溶し、一部が白く析出しているのがわかる.析出したグラフェンのドメインサイズをFig.2 (b)のラマンスペクトルから求めると、160nmとなり、直接成長の14nmと比べると約10倍以上に広がったことを確認できた.だが、膜状にグラフェンが析出せず、Niが炭素を固溶したままエッチングされるという問題も判明した.ポストアニール条件によっては、特性が改善したグラフェンをシート状に析出できる可能性が見出された.

Fig.1 (b)に Ni 蒸発検討の表面画像を示す. ポストアニール 処理の際に, EtOH:20sccm を供給することで Ni が縞状の組織 に変化し, Fig.2 (c)からグラフェンドメインサイズが 214nm と 拡大したことを確認した. さらに, Fig.3 (c)の分光透過率より 光が透過しているのが判明した. これは, Ni に炭素が多量に 溶け込むことで, 通常の Ni の融点よりも低温で蒸発を始める ことが考えられる. さらに, 蒸発途中の Ni 上のグラフェンド メインサイズを Fig.2 (c)から求めると, 214nm と直接成長の物 に比べて約 15 倍広がったことを確認できた. これらの現象を 利用し, アニール時の炭素の供給量, 温度, 圧力を制御するこ とで Ni を蒸発させて尚且つ基板上に, ドメインサイズが拡大 したシート状のグラフェンが生成されることが示唆された.

4. 参考文献

Y. Miyasaka, A. Nakamura, J. Temmyo, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 04DH12., [2]
M. Mizoguchi, C. Sakai, A. Nakamura, J. Temmyo, SSDM 2013 Fukuoka P-5-4L,
Sept. 26, 2013, [3] T. Nakagaki, M. Mizoguchi, A. Nakamura, J. Temmyo, A. Kubono,
in the 2013 JSAP Autumn Meeting Kyoto, Sept. 16, 2013, 16p-P7-49. [4]D. Su, M.
Ren, X. Li, W. Huang, Journal of Nanoscience Nanotechnology, Vol. 13, 6471-6484, 2013



Fig.1 Optical Microscope image of (a) is after Nickel etch , (b) is after evaporation of Nickel on a-sapphire.



Fig.2 Raman spectra of graphene. (a) Raman spectra of direct growth grapheme. (b) Raman spectra of segregated graphene. (c) Raman spectra of graphene after evaporation Nickel on a-sapphire



Fig.3 Optical-transmittance spectra of the graphene (a) as grown. (b) after Nickel etch. (c) after evaporation of Nickel on a-sapphire