

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

Discussion about epitaxial graphene growth on Cu(111) substrates based on the results of vacuum annealing experiments

東北大多元研¹, 産総研², 長岡技科大³, 原研⁴ ○小川 修一¹, 山田 貴壽²

石塚 眞治³, 吉越 章隆⁴, 長谷川 雅孝², 寺岡 有殿⁴, 高桑 雄二¹

Tohoku Univ.¹, AIST², Nagaoka Univ. Tech.³, JAEA⁴

°S. Ogawa¹, T. Yamada², S. Ishidzuka³, A. Yoshigoe⁴, M. Hasegawa², and Y. Takakuwa¹

E-mail: ogasyu@tagen.tohoku.ac.jp

Cu は大面積グラフェン合成のための基板として有力視されている。大きな炭素固溶率をもつ Ni や Co では高温で金属中に固溶した C 原子が低温になるときに表面に析出しグラフェンが合成される[1]。一方、Cu 基板は炭素の固溶率が小さいため、Cu 基板中への C 原子の拡散はなく、Cu 表面における表面反応のみでグラフェンが形成されると考えられている。今回、高温 Cu 基板における炭素固溶と、固溶した炭素がグラフェン成長に与える影響を確かめるため、グラフェン/Cu(111)基板を真空中で加熱/冷却し、その過程を光電子分光観察した[2]。

実験は SPring-8 の BL23SU に設置されている表面化学実験ステーションで行った。試料は 1000°C の熱 CVD で作製したグラフェン/Cu(111)/Al₂O₃(0001)基板である。10⁻⁸ Pa 以下の超高真空中で試料を加熱し、C 1s、O 1s、Cu 3s スペクトルを測定した。C 1s と Cu 3s 強度比から求めたグラフェンの換算膜厚を Fig. 1 に示す。この図において、膜厚約 0.4 nm で単層グラフェンに相当し、0.2 nm ではグラフェンの被覆率が約 50%であることを示す。約 600°C まで単層グラフェンが残っているが、更なる温度上昇によってグラフェンの被覆率が減少している。900°C では被覆率が 30%程度まで減少している。グラフェンの分解の原因として、①CO や CO₂ の形成による気相脱離、もしくは②Cu 基板中への C 原子の拡散、が考えられる。O 1s 光電子分光スペクトルの解析より、CO や CO₂ の形成は否定され、Fig. 2 に示す SIMS プロファイルから、高温アニールによるグラフェンの分解は C 原子が Cu 中に拡散して生じることが分かった。このとき、CVD 成長は真空中アニールより高温の 1000°C で行っているにも関わらず、アニール前の試料は Cu 中の C 原子濃度が小さい。これは CVD 成長中は Cu 表面に C 原子拡散を阻害するバリア層が存在していると示唆される。講演ではバリア層の化学組成についても議論する。

[1] Q. Yu *et al.*: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 113103.

[2] S. Ogawa *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 110122.

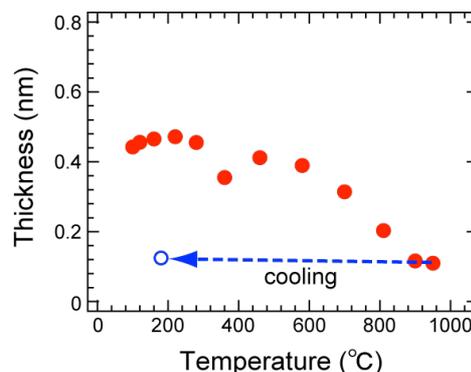


Fig. 1. Cu 上グラフェン換算膜厚のアニール温度依存。

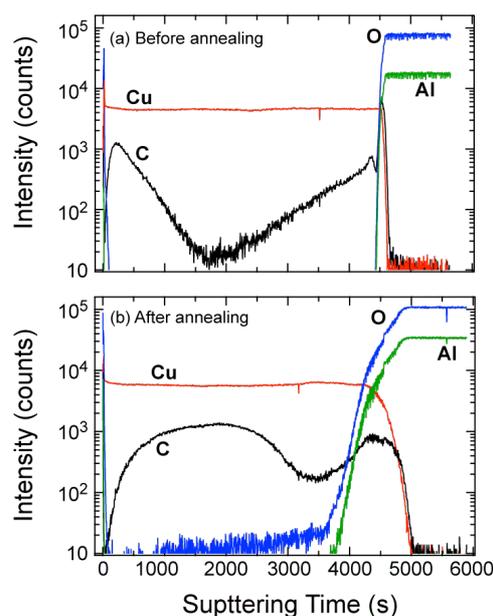


Fig. 2. (a)アニール前および(b)アニール後の SIMS プロファイル。