

ヒートビーム(HB)アニール法を用いたアモルファスカーボンからのナノカーボン合成

Nano-carbon material synthesis from amorphous carbon source

using Heat Beam annealing method

慶應大理工¹, °高原 健¹, 伊藤 和幸¹, 栗野 祐二¹Keio Univ.¹, °Ken Takahara¹, Kazuyuki Itou¹ and Yuji Awano¹

E-mail: ken_takahara@z2.keio.jp

【はじめに】 Cu に代わる有望な LSI 配線材料として、2 次元構造のグラフェンは水平方向に高い伝導性を示し、1 次元構造のカーボンナノチューブ(CNT)は縦方向に高い伝導性を示すため、それぞれ横配線・縦配線応用が期待される。一方、グラフェンの合成技術として、近年アモルファスカーボンと触媒金属の積層構造を高温アニールすることで、触媒金属上に多層グラフェンを合成する方法が報告されている[1]。一方、従来のアニール法では、炉全体を加熱するため、サンプル全体が加熱されるため素子へのダメージが大きい。また装置の大型化も熱歪のために難しい。本研究では、新たに開発した高温の不活性ガスによって基板表面を加熱するヒートビーム(HB)法[2]を用い、アモルファスカーボンからのグラフェン合成を行ったので報告する。

【実験】 サンプルは、SiO₂(300nm)/Si 基板上にアモルファスカーボン(a-C)を 30nm、Co を 50nm スパッタ法により順次堆積させた。このサンプルを、図 1 に示す HB 装置によってアニールを行った。ステージの移動速度、HB 流量、HB 領域の酸素残留濃度は、0.1 mm/sec、50 SLM、14 ppm である。アニール温度は HB のヒーター温度とステージ移動速度で制御できるが、今回は 700℃と 835℃で行い、アニール後のサンプルをラマン分光法および走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

【結果および考察】 図 2 は、アニール温度 700℃の場合のサンプル表面の SEM 像を示す。図 3(a)は同サンプルのラマン測定結果を示す。μm サイズのグラフェンが合成されていることが分かる。次にアニール温度 835℃にした場合のラマン測定の結果を図 3(b)に示す。この結果からグラフェンは Co 触媒表面には確認できないことが分かる。そこで Co 触媒をエッチング除去した後、再びラマン測定をしたところグラフェンと思われるラマンピークが得られた(図 3(c))。このことから 835℃の高温では、Co/SiO₂ 界面側にグラフェンが合成されたものと考えられる。以上の結果を考察すると、700℃では Co の炭素固溶限が低く、炭素の移動度が大きいため、加熱中に触媒金属に固溶された炭素は次々と Co 表面の粒界に集まりグラフェンが形成されたものと考えられる[3]。一方 835℃では、Co の炭素固溶限は大きいため、前述のメカニズムによる加熱時合成よりも、むしろ冷却時に Co に溶解しきれなくなった炭素原子が析出してグラフェンが形成された可能性がある。またグラフェンが Co 表面ではなく、SiO₂ 界面のみに見られた理由は明らかではないが、一つには HB 領域を通過後、冷却時にサンプルが酸素に晒されたことによって、Co 表面が酸化された可能性も考えられる。700℃アニールでは一部 CNT 成長も見られたが、詳細は当日報告する。

【まとめ】 高温の不活性ガスを用いる HB アニール法によって、グラフェンの合成に成功した。今後は基板温度の詳細な評価と合成の最適化を行っていく。

【謝辞】 日頃より、装置技術に関してご議論頂く(株)フィルテック清水紀嘉氏、高純度原料に関してご議論頂く気相成長(株)の町田英明氏に深謝いたします。

【参考文献】 [1] Motonobu Sato et al., : Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 04DB01

[2] K. Ito, et al, Applied Physics Express 6 115101(2013);

[3] K.L.Saenger, et al, Applied Physics Letters 96, 153105(2010);

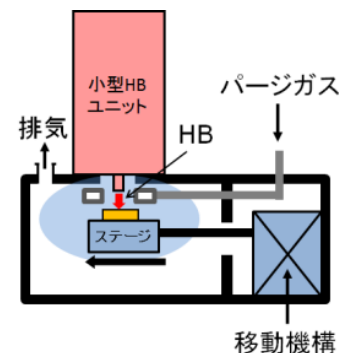


図 1 HB 装置の模式図

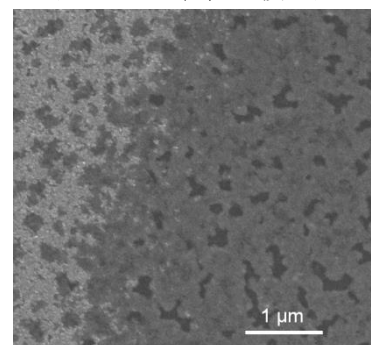


図 2 HB 合成グラフェンの SEM 像

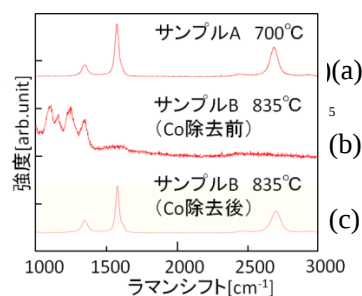


図 3 HB アニール後のラマン測定結果

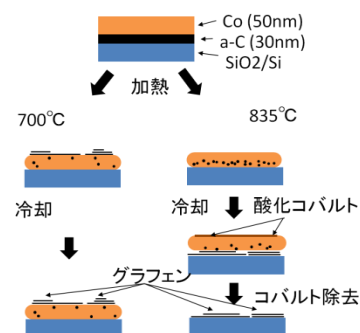


図 4 HB グラフェン合成過程の解釈