

減圧 CVD 法を用いたグラフェン成長 における触媒金属依存性



平成 27 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

量子エレクトロニクス研究室

松浦 佑介

目次

目次	1
第1章 序論	3
1-1 グラフェン	3
1-1-1 グラフェンの電子構造	3
1-1-2 グラフェンの電気伝導	5
1-2 グラフェンの応用	6
1-2-1 グラフェントランジスタ	6
1-2-2 フレキシブル透明電極	6
1-2-3 スピン輸送デバイス	7
1-3 グラフェンの作製法	8
1-3-1 機械的剥離法	8
1-3-2 化学的剥離法	8
1-3-3 炭化ケイ素(SiC)の熱分解による成長法	9
1-3-4 化学気相成長法	10
1-4 ノズル照射型減圧 CVD 法	12
1-5 本研究の目的	13
第2章 理論	15
2-1 CVD 法による薄膜形成メカニズム	15
2-2 熱 CVD 法 (触媒 CVD 法) によるグラフェン成長メカニズム	18
2-2-1 遷移金属上での成長メカニズム	18
2-2-2 炭素固溶限の小さな金属上でのグラフェン成長メカニズム	20
2-2-3 炭素が非固溶な元素・化合物によるグラフェン成長メカニズム	21
2-3 ラマン分光法	22
2-3-1 ラマン分光法の基本原理	22
2-3-2 共鳴ラマン効果	23
2-3-3 グラフェンのラマン分光	24
第3章 実験方法	26
3-1 減圧 CVD 装置	26
3-1-1 CW 型減圧 CVD 装置	26
3-1-2 HW 型減圧 CVD 装置	27
3-2 基板作製	29
3-2-1 基板の表面処理	29
3-2-2 触媒薄膜の形成	29
3-3 減圧 CVD 法によるグラフェン成長	33

3-3-1	CW型減圧CVD法によるグラフェン成長	33
3-3-2	HW型減圧CVD法によるグラフェン成長	34
3-4	グラフェンの評価	35
3-4-1	ラマン散乱分光法によるグラフェン測定	35
3-4-2	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	36
3-4-3	透過型電子顕微鏡(TEM)による観察	37
3-4-4	X線光電子分光法(XPS)による化学結合評価	38
3-4-5	X線回折(XRD)による結晶性評価	40
第4章	実験結果及び考察	42
4-1	Fe触媒上でのグラフェン成長	42
4-1-1	CVD温度依存性	42
4-1-2	ガス流量依存性	47
4-1-3	CVD圧力依存性	50
4-2	Ni触媒上でのグラフェン成長	54
4-2-1	CVD温度依存性	54
4-2-2	ガス流量依存性	58
4-2-3	CVD圧力依存性	61
4-3	Cu触媒上でのグラフェン成長	65
4-4	炭素源ガス種による影響	67
4-5	触媒薄膜形成法による影響	72
4-6	加熱方式による影響	77
4-7	X線光電子分光法による原子組成の評価	84
4-8	絶縁基板上へのグラフェンの転写	87
4-9	考察	94
4-9-1	触媒金属の影響	94
4-9-2	炭素源ガス種の影響	100
4-9-3	薄膜形成法による影響	101
4-9-4	加熱方式による影響	103
4-9-5	絶縁基板上への転写についての考察	105
第5章	総括	106
	文献目録	109
	謝辞	112

第 1 章 序論

1-1 グラフェン

グラフェン(graphene)は, 炭素原子同士が sp^2 結合してハニカム構造を形成し, これが隙間なく敷詰められて形成される, 炭素の 2 次元結晶シートである。2004 年にマンチェスター大学の Geim と Novoselov らがスコッチテープを用いて HOPG(高配向熱分解グラファイト)からグラフェンを剥がし, これを基板に転写, 光学顕微鏡で確認する一連の技術を開発し [1], グラフェンの特異な電子特性を明らかにした [2]。これにより, グラフェンの研究は急速に進展し, 高い光の透過率 [3, 4], 高いキャリア移動度 [5], 化学的安定性 [6], 大きな比表面積 [7], 室温での量子ホール効果 [8], 可変バンドギャップ [9, 10]などの多くの優れた特性を有することが判明している。これらの特性は, グラフェンの様々な応用可能性を示すものである。特に, その 2 次元構造と高いキャリア移動度から, これを半導体材料として利用する試みが世界中で行われ, 同時にグラフェンを高品質で大面積に合成する手法の開発に世界の注目が集まっている [11]。さらに, 透明導電膜としてタッチパネルに利用する応用が精力的に進められている。以上のように, 現在, グラフェンに関する基礎および応用研究が国内外で盛んに行われている。

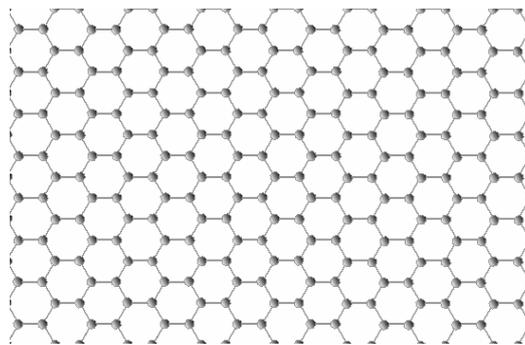


図 1.1 グラフェンの構造図

1-1-1 グラフェンの電子構造

グラフェンを構成する各炭素原子には最外殻電子が 4 個あり, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ の中の 4 個を占める。このうち 3 個の電子は $2s$, $2p_x$ および $2p_y$ が混成して形成される sp^2 混成軌道に入り, 残りの電子は $2p_z$ 軌道に入る。 sp^2 混成軌道に入る電子を σ 電子と呼び, 共有結合に寄与する。一方, $2p_z$ に入る電子を π 電子と呼び, グラフェン上を自由に移動する金属的な性質を持つ。

グラフェンの基本構造は、以下に示す 2 つの基本ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 により表される。

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$$

これを図示すると図 1.2(a) のようになる。ここで a は炭素原子間の結合長で、 $a=0.142 \text{ nm}$ である。逆格子の基本ベクトル \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* は以下のように表される。

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{3}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right)$$

これに対応する図 1.2(b) のようになり、そのブリルアンゾーンは図に示すような六角形になる。この中で対称性の高い点については、 Γ 点、 K 点、 M 点と呼ばれる。

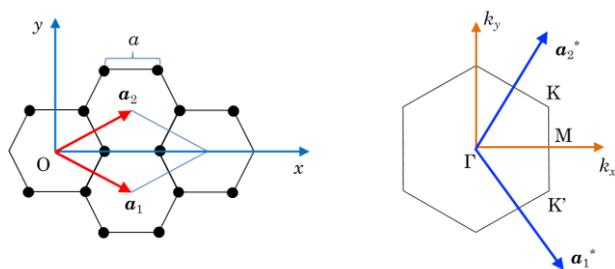
π バンド(π 電子が作るバンド)の分散関係を図 1.3 に示す [12]。2 つのバンドが波数空間上で接する点を K , K' 点(ディラック点)と呼び、これらは前に示したブリルアンゾーンの図[図 1.2(b)]の K 点および K' 点に対応する。フェルミエネルギーはその間に存在する。この点近傍の分散関係は次式のように近似的に与えられる [13]。

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (1-1)$$

ここで(k_x , k_y)はディラック点を基準に取った波数であり、 v_F はフェルミ速度と呼ばれる。 $+$ は伝導帯、 $-$ は価電子帯に対応する。この式は、金属中の自由電子の分散関係が、

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1-2)$$

のように k の二次式で表されるのとは異なり、グラフェンのディラック点における分散関係が k の一次式で表されることを示す。つまり、グラフェンの電子は波数 k によらず常に同じ速さで動くことを意味する。速度 v_F は、光速の約 $1/300$ ほどの大きさを持つ。この v_F により、グラフェンの電子のほとんどの性質が決定される [14]。



(a) 実格子

(b) 逆格子

図 1.2 グラフェンにおける基本ベクトル

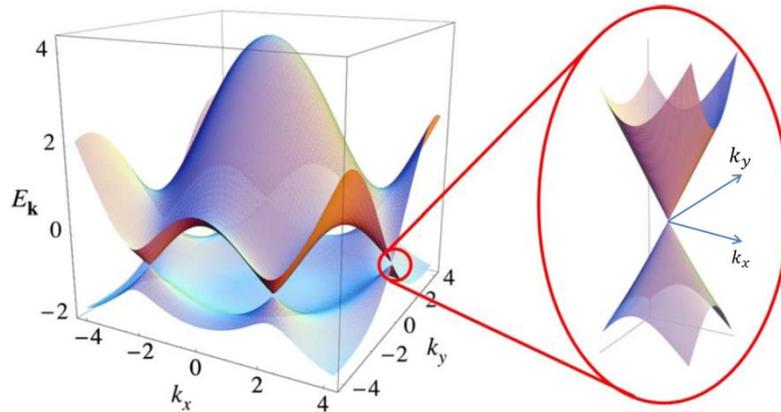


図 1.3 グラフェンのバンド構造 [12]

1-1-2 グラフェンの電気伝導

フェルミエネルギーがディラック点からずれた状況($\varepsilon_F \neq 0$)、およびディラック点付近($\varepsilon_F = 0$)にある状況の 2 つについて考える。前者はグラフェンにドーピングを行うことで実現することができる。電子が平均時間間隔 τ で不純物により散乱されている状況を考えると、この散乱による電子のエネルギーのゆらぎは量子力学の不確定性原理より \hbar/τ で与えられる。これと比べ、フェルミエネルギー ε_F が十分大きいならば、電気伝導度 σ はボルツマン理論により以下のように与えられる。

$$\sigma = g \frac{e^2}{4\pi\hbar^2} \varepsilon_F \tau \quad (1-3)$$

ここで e は電荷素量、 $g=4$ は電子のスピンの縮重度とバレー縮重度(電子が \mathbf{K} 点にいるか \mathbf{K}' 点にいるか)の積で与えられる自由度である。上式は通常自由電子の伝導度とほとんど同等であるため、フェルミ準位がディラック点とずれている場合にはグラフェンも自由電子とあまり変わらないことを意味する。

対して後者の場合 ($\varepsilon_F = 0$) では、(1-3)式が成立しなくなる。不確定性原理により、エネルギーは \hbar/τ で揺らいでおり、 $\varepsilon_F = 0$ の代わりに \hbar/τ 程度の数を(1-3)式に代入するのが妥当である。そのため、(1-4)式ようになる。

$$\sigma \approx g \frac{e^2}{4\pi\hbar} \quad (1-4)$$

(1-4)式から、フェルミエネルギーがディラック点にあっても、グラフェンは有限の電気伝導度を持つ。ここで注目すべき点は、(1-4)式には τ が含まれていないことである。これは、電気伝導において不純物による散乱の影響がなくなることを意味する。このときの伝導度の値は、 e^2/\hbar のオーダーの一定値になることがわかる [14]。

1-2 グラフェンの応用

1-2-1 グラフェントランジスタ

前述のようにグラフェンのキャリア移動度は極めて高く，その値は $200,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ に達する [5]。これは，シリコンの移動度 $1450 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [15] よりもはるかに大きいため，次世代高速電子デバイスの材料として有望視されている。さらに，2次元平面であるグラフェンは，2次元基板平面上にリソグラフィベースでデバイスを作り込む現行のトップダウン型プロセスにとって非常に有利である。

実際，SiC 上で成長させた数層のグラフェン膜上に保護膜を塗布し，電子線リソグラフィと酸化エッチングを組み合わせることでグラフェンの所望部分だけを残し電極を取り付けるといった手法を用いてデバイス作製が行われている。2010年に Lin らは，前述のような手法によりグラフェントランジスタを作製し，カットオフ周波数 100 GHz を達成した [16]。このグラフェントランジスタはゲート長 240 nm と比較的長いですが，同じゲート長のシリコントランジスタではその半分以下の周波数しか達成されていない。そのため，さらなる作成プロセスの最適化を行うことで，現在よりも高周波で動作するデバイスが作成できると期待されている [17]。

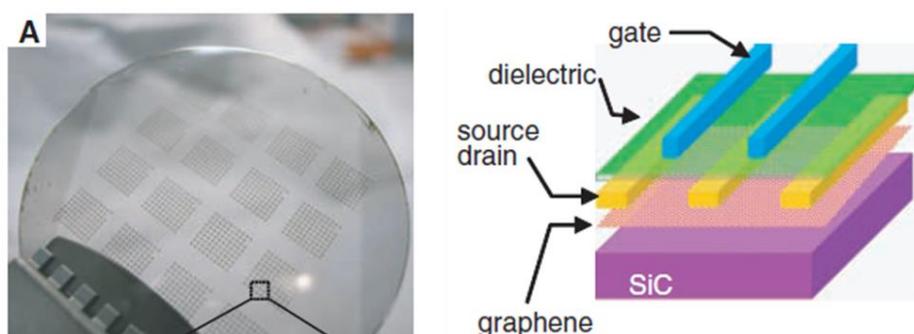


図 1.4 グラフェンウェーハ上に組み立てられたグラフェントランジスタとその断面概要図 [16]

1-2-2 フレキシブル透明電極

炭素原子が sp^2 混成軌道によりシート状に結合したグラフェンは高い光の透過率とキャリア移動度を有しているため，透明導電膜の有望な材料候補として注目を集めている。Hecht らは，シート抵抗が，グラフェンにドーピングを施すことで層数 N に応じて $R_s=62.4/N \ \Omega/\text{sq}$ に，透過率 T が $T=100-2.3N \ \%$ になる予想している [18]。さらに Bae らは，CVD 法により銅ホイル上でグラフェ

ンを成長させ、30 インチの PET 基板に転写した。この驚くべき大きさのグラフェン薄膜は、シート抵抗 $30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 、透過率 90%を達成している [11]。この結果は、市販の ITO(酸化インジウムスズ)に匹敵する高い電気伝導度と光の透過率を示しており、グラフェンの透明導電膜としての有望性を現している。

グラフェンは非常に高いキャリア移動度を持つ反面、ITO よりもキャリア密度が小さい。電気伝導度キャリア素量、密度、移動度の積で表されるため、結果としてグラフェンの電気伝導度は、ITO よりも小さくなる。しかしこれは、プラズマ振動からくる長波長側の吸収が小さいことを意味し、効率の良い光吸収が必要な太陽電池用透明電極には有利となる。ITO では、長波長側の透過率が落ち、2000 nm 付近まである太陽光のエネルギーの利用には不利になると予想されている。そのため、グラフェンを使った太陽電池用透明電極にかかる期待は非常に大きい [17]。



図 1.5 フレキシブルなグラフェンタッチパネル [11]

1-2-3 スピン輸送デバイス

スピン輸送デバイスは、電子の電荷とスピンを利用してエレクトロニクスをさらに高機能化させようというスピントロニクス分野において必須とされている。これまでの研究では、Si(シリコン)や GaAs(ガリウムヒ素)などの半導体材料が用いられていたが、極低温のみでの実現にとどまっていた。しかし、グラフェンは軽元素である炭素により構成されており、スピン軌道相互作用による影響が小さい。また、その炭素原子の 99%が核スピンを持たない ^{12}C であることから、グラフェン内の電子は電子スピンと各スピンの相互作用による散乱を受けにくい [14]。そのため、グラフェン中ではスピンの向きをほとんど変えることなく長距離を伝播させることが可能となる。

2007 年に白石らは、室温でグラフェンへスピンを注入し、スピンの揃った状態で電子が拡散していることを電氣的に検出することに成功している [19]。これは、グラフェンが、スピンの向きを変えずに流せる稀有な材料であることを示している。同様な研究が同じ年に海外のグループからも報告されており [20]、極めて競争の激しい分野であると言える [17]。

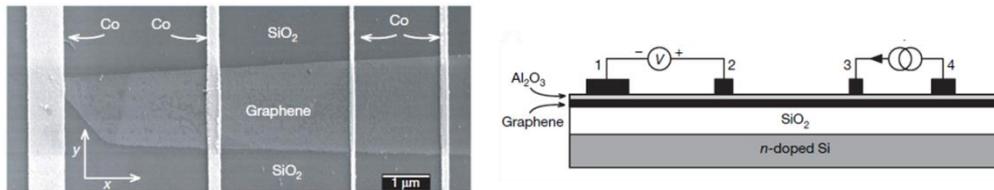


図 1.6 グラフェンスピンバルブの SEM 像と概要図 [20]

1-3 グラフェンの作製法

グラフェンの作製には物理的方法と化学的方法がある。物理的方法としては、HOPG からのスコッチテープによる剥離法が有名である。化学的手法としては、SiC の熱分解、酸化グラフェン溶液の還元、化学気相成長法、多環芳香族化合物を利用した合成、ナノダイヤモンドからの合成などが挙げられる。以下では、代表的なグラフェンの作製方法について説明する。

1-3-1 機械的剥離法

粘着テープを HOPG に張り付け、それを剥がすことによりテープにはグラフェンが付着する。この付着したグラフェンをテープにより何度も剥離を繰り返すことで、単層のグラフェンを形成することができる。このような方法を機械的剥離法と呼ぶ。この方法では、テープを有機溶媒で溶解させるかグラフェンを基板に転写する必要がある [1]。この方法の長所は高品質の HOPG からそのままグラフェンを取り出せることで、ほかの方法と比べて電子移動度などの点で優れている [5]。さらに、非常に簡便な方法で、高価で複雑な装置を必要としない点も魅力的である。ただし、形成自体は簡便であるが、単層グラフェンを確認するにはある程度の装置や基板条件を必要とする。この方法は長所ばかりではなく短所も存在する。それは、全くの偶然に頼る方法であるため、単層グラフェン形成箇所を制御できず、面積も一般には数十 μm 程度であることである。そのため、デバイスなどの応用には使えず、グラフェンの基礎物性やデバイスの可能性を示す研究において広く使われている [14]。

1-3-2 化学的剥離法

グラフェンを化学的なプロセスによりグラファイトから剥離して溶媒中に分散させることで、グラフェンを作製することができる。このような手法を用いると、グラフェンを低コストで大量合成することができる。グラフェンが多数積層した状態のグラファイトからグラフェンを剥離させるため、まずはじめに

グラファイト層間に何らかの分子を侵入させ（インターカレーション）て、その層間隔を増大させる処理が必要である。そのために粉末化したグラファイトを硫酸や硝酸で酸処理する方法が用いられる。これによりグラファイトは酸化するとともにその層間に酸化剤や水分子がインターカレートし、層間隔が増大するとともに親水性を有するようになる。その後これを水中で超音波分散する、あるいは遠心分離を繰り返すなどの処理によりさらに層間隔を増大させてゆくと、やがて層数が単層から数層程度のグラフェンが得られる。このようにして得られたグラフェンは酸処理により酸化しているため、酸化グラフェンと呼ばれる。酸化グラフェンの表面は親水基により終端しているため水溶性を有し、酸化グラフェン水溶液を得ることができる。これをスピコート法などを用いて基板上に塗布し還元処理を行えば、グラフェン薄膜を基板上に形成することができる。

上記の方法の最大の特長は、グラフェンの溶液化が可能であることであり、これによりグラフェンの薄膜を塗布法で作製することが可能になる。しかしながら、この方法では酸化グラフェンを適切に還元する処理が必要になり、また得られた還元グラフェン薄膜も多数の欠陥を含んだものとなり、その結果電気特性が劣化するという問題がある。この点についての改善が望まれる [17]。

1-3-3 炭化ケイ素(SiC)の熱分解による成長法

炭化ケイ素(シリコンカーバイド：SiC)は、炭素とケイ素の化合物であり、1,200~1,600°C 程度の高温で真空加熱することで、Si 原子が選択的に脱離する。その脱離に伴い、過剰となった炭素原子がエピタキシャル成長し、グラフェンを形成する。このように成長するグラフェンはエピタキシャルグラフェンと呼ばれる。SiC には多くの結晶多形が存在するが、その中でも 4H-SiC と 6H-SiC がグラフェン成長基板として用いられる。6H-SiC に成長させたグラフェンでは、SiC とその界面の層に存在する炭素原子の 1/3 が Si 原子と強い σ 結合を持っており、残りの 2/3 は炭素原子どうしで sp^2 結合をしている。この手法の大きなメリットは、使用する基板の面方位によって成長するグラフェンの構造や電子特性を制御できることと、グラフェンをウェハスケールで大面積成長を行うことができることである。さらに、純度の高いグラフェン得ることができ、SiC が半絶縁性であるため必ずしも絶縁基板上へグラフェンを転写する必要がないという利点もある。一方、SiC が高価であり、ステップ-テラス領域での不均一などのデメリットも存在する [14, 17]。

1-3-4 化学気相成長法

化学気相成長(Chemical Vapor Deposition ; CVD)法は、様々な薄膜を形成する方法として従来から用いられている方法である。この CVD 法はグラフェンの成長に先立って 1990 年代後半からカーボンナノチューブ(CNT)の成長法として盛んに研究されてきており、グラフェンもその延長で様々な手法が提案されてきた。CVD 法の原理については次章で述べるが、その基本プロセスは、原料ガス分子の気相からグラフェン成長基板表面への拡散、原料ガス分子の基板表面での熱分解による炭素の析出と副生成物の気相への拡散、炭素原子の基板上での拡散とグラフェン形成、の各段階により構成される。実際の CVD 法によるグラフェン成長は、高温(一般に 600~1,000°C 程度)に加熱可能な反応槽内にグラフェン成長用基板を置き、加熱しながら原料ガスを流すことでグラフェン薄膜を形成する [21]。原料ガスはメタン(CH₄)、アセチレン(C₂H₂)、エタノール(C₂H₅OH)などの炭化水素が用いられる。グラフェンの CVD 法による成長は一般に、Ni, Cu など遷移金属上で行う必要がある。これは、これらの金属の触媒作用がグラフェン成長に介在するためと考えられている。そのためこれらの金属上に CVD 法でグラフェンを成長させる方法を特に「触媒 CVD 法」と呼ぶ場合がある。基板としては、上述の遷移金属の板や箔、あるいは SiO₂ 基板上に遷移金属薄膜を形成したものなどが用いられる。このように金属上にグラフェンを成長させるため、デバイス応用では成長したグラフェンの絶縁性基板への転写が必要である。このため、グラフェン表面にポリマー薄膜(PDMS など)を形成し、下地の金属をエッチングしたのち再度グラフェンを絶縁性基板に貼り合わせたあと、ポリマーを溶解除去する方法などが用いられる [22]。CVD 成長の特徴は、工業的応用を考えたときに基板上への大面積成長が可能なことであり、量産に適している。一方、その品質は HOPG から剥離したグラフェンに及ばないという問題点もある。さらに、金属薄膜は多結晶であるため粒界が存在し、グラフェンも単一の連続膜ではなく、また、グラフェンと基板の熱膨張係数が異なるため冷却過程で「しわ」が発生する問題もある。

以下に代表的な CVD 法である熱 CVD 法、プラズマ CVD 法について説明する。

熱 CVD 法

熱 CVD 法は、目的の薄膜を形成するのに必要となる活性種を、原料ガスの基板表面での熱分解によって生成し、薄膜を形成する方法である。しかし、炭化水素ガスの結合エネルギーが大きいため熱分解でグラフェン成長させることは困難なため [23]、グラフェン成長における実際の CVD 法は、前述のように炭化水素に対し触媒効果を持つ遷移金属などの基板を用いることが重要になる

[14]。サファイアなど遷移金属とは異なる基板上にグラフェンを成長させる試みも報告されているが、今回は前者の遷移金属触媒を用いる方法に焦点を当て、熱 CVD 法によるグラフェン成長について説明する。

熱 CVD 法によるグラフェン成長で用いられる触媒金属は図 1.7 に示すように、炭素固溶限が大きな遷移金属(Fe, Ni, Co)と、炭素固溶限が小さな貴金属(Cu, Pt, Ir)に分類され、それぞれにおいてグラフェン成長メカニズムは異なる。

Cu や Ir では安定な炭化物を形成しにくいだけでなく、炭素固溶限は 1,700°C 付近では約 3%と大きい、1,000°C 以下では 0.1%程度まで小さくなる [14]。そのため、触媒表面での炭化水素ガスの解離吸着、表面拡散、会合反応などが支配的となる。一方、Fe や Ni などの遷移金属は炭化水素への触媒作用を持つだけでなく、大きな炭素固溶限を持つ。そのため炭素原子は金属触媒内へ容易に固溶できる。炭素固溶限は基板温度を低下すると小さくなるので、CVD 成長温度での炭素濃度が固溶限を越える温度まで冷却されたとき、炭素原子が表面析出してグラフェンが成長する。より詳細な成長メカニズムは 2 章で議論する。

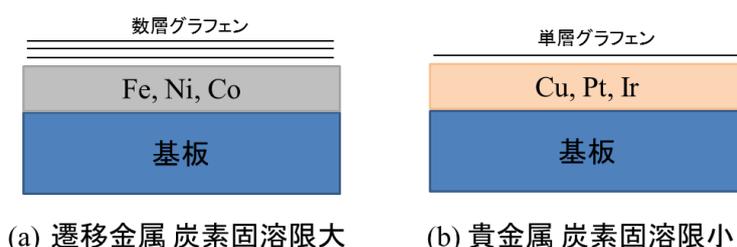


図 1.7 触媒 CVD の分類とグラフェン・多層グラフェン成長モデル

プラズマ CVD 法

プラズマはガスの一部が電離して電子、イオンおよびラジカルとして存在している状態である。これらの作用により原料ガスは活性化され、プラズマ中である程度解離した状態で基板表面に到達するため、単純な熱分解による方法と比較して原料ガスの分解促進が期待できる。たとえば炭化水素の C-H 結合は安定であり、CH₄ と H₂ 混合ガスを加熱のみで活性化しようとする、これらのラジカルが出現するのは約 2,700°C 以上においてである [14]。そのため、炭化水素の熱励起による解離は難しい。一方、プラズマ中ではこれよりもはるかに低い温度で活性化、さらに分解させることが可能である。そのため非熱的励起手法としてプラズマが利用されている。

プラズマ CVD では触媒作用を用いる熱 CVD とは異なり、グラフェン成長の原料ガスが気相から直接供給される。そのためグラフェンの成長メカニズムは、以下の 4 つの素過程に分けられる。

- ① グラフェンや基板表面への CH₃ ラジカルなどの吸着

- ②吸着ラジカルの表面拡散
- ③グラフェンエッジでのラジカルのトラップ
- ④トラップされたラジカルからの H₂ 脱離

プラズマ CVD 法の長所は前に述べた理由により，比較的低温でグラフェンを成長させることができ，触媒作用を持たない基板上でもグラフェンを直接成長させることが可能な点である [24]。一方，イオンシースによる基板表面へのイオン照射(損傷，エッチング)，過剰なラジカル供給によるアモルファスカーボンの堆積などが原因となり，成長するグラフェンが熱 CVD 法のものと比較して，低品質もしくは多層という問題点がある [14]。

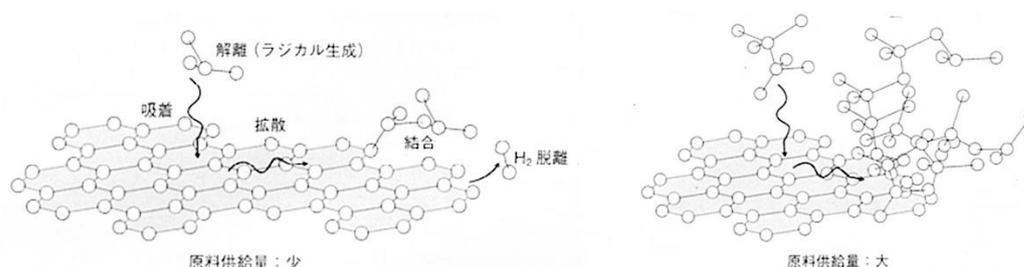


図 1.8 プラズマ CVD によるグラフェン成長の表面反応モデル [14]

1-4 ノズル照射型減圧 CVD 法

気相反応の抑制や均一な膜形成には，ガス分子の平均自由行程が長くなる減圧状態が有利である。減圧下であることを強調する場合を減圧 CVD (low pressure CVD, LPCVD) と呼ぶのに対し，強制排気をしない常圧での膜形成は，常圧 CVD (atmospheric pressure, APCVD) と呼ぶ [25]。減圧 CVD 法は，膜厚の均一性が著しく向上することから，LSI の製造行程において急速に普及してきた。

我々はこれまでに，この減圧 CVD 法にノズルを通して直接炭素源ガスを吹き付ける，ノズル照射型減圧 CVD 法による，単層 CNT およびグラフェンの成長を調べてきた。ノズル照射の概略図を図 1.9 に示す。この方法は基本的に，前に述べた熱 CVD 法，あるいは触媒 CVD 法に分類されるものであるが，ノズルにより基板にガスを集中的に照射する点が特長である。この手法を用いることで，単層 CNT の成長を従来よりも低い温度で行えることを実証しており [26]，グラフェンについても Fe 触媒上で比較的低温である 750 °C で成長することを確認している [27]。これはノズルによる基板への効率的な炭素源の供給と，減圧下 (1.0×10^{-4} Pa) による炭化水素ガスの熱分解で生じる副生物の速やかな除去が貢献していると考えられる。このように，比較的低温下で高品質なグラフェンを成長させるうえで，ノズル照射型減圧 CVD 法は有望な方法であると言える。

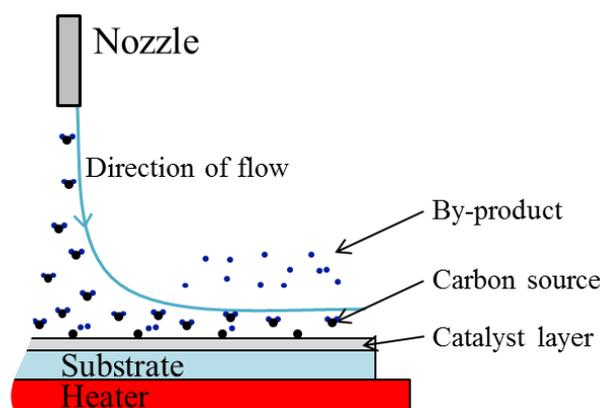


図 1.9 ノズル照射の概略図

1-5 本研究の目的

これまで述べたように、グラフェンは非常にユニークな特徴を持っているため、1-2節で述べたようなグラフェントランジスタ、透明電極などの電子デバイス応用をはじめ、様々な分野への応用が期待されている。これらの応用技術に求められるものは、大面積で高い結晶性を持つグラフェンであり、かつ量産化対応の合成プロセス技術である。グラフェンの作製には様々な方法が存在するが、その中でも大面積成長が可能であり、低コストでグラフェン成長を行える CVD 法が実用的な観点から最も有望視されている。しかし、CVD 法により成長するグラフェンの物理特性は HOPG から剥離させたものと比べると低レベルにとどまる。これはグラフェンと触媒金属の熱膨張係数の違いによるシワの形成に起因するものである。そのため、CVD 法のグラフェン量産プロセスへの適用に際しては、その合成温度のさらなる低温下が望まれる。さらに、触媒金属上に形成されたままのグラフェンは物理的評価ができないだけでなく応用が限定されるので、剥離して SiO₂ 膜などの絶縁基板への転写が必要となる問題がある。

そこで、我々は 1-4 節で述べたようなノズル照射型減圧 CVD 法のグラフェン成長プロセスへの適用可能性を検討してきた。しかし、過去の研究結果では層数が均一なグラフェンは成長しておらず、ドメインサイズも比較的小さなものにとどまっている。

グラフェンは触媒金属内に炭素が固溶し冷却の際にこれが析出し形成されるため、触媒金属の結晶粒径にドメインサイズが制限される [14]。つまり触媒金属の結晶性が大きくグラフェンの成長に影響を与える。そのためグラフェン成長触媒としてしばしば使用される Ni や Cu と比較して炭素固溶限の大きな Fe 触媒では、単層グラフェンを形成するのに必要以上の炭素原子が固溶しやすく、その結果、層数が不均一なグラフェンを成長させてしまう。そこで、これらの

要因を解決することで本手法により成長するグラフェンの品質向上とドメインサイズの拡大が期待できるのではないかと考えた。

そこで本研究では、さらなるグラフェンの品質向上とドメインサイズの拡大を目的として、本手法における最適触媒金属の検討、触媒薄膜の形成法及び基板依存性を調査した。また、炭化水素のガス種により成長するグラフェンの成長特性が異なる報告がなされているため [28]、ガス種依存性についても調査を行った。さらにデバイス応用にむけて、触媒金属上に成長したグラフェンを SiO_2/Si 基板に転写し、転写前後のグラフェンについて特性評価を行った。

第2章 理論

2-1 CVD法による薄膜形成メカニズム

CVD法は、ガス状原料の供給とその化学反応を制御して、必要とする薄膜を形成する方法である。一般に、CVD法は、化学反応を制御するために供給するエネルギーの形態の違いにより、1) 熱CVD法と2) プラズマCVD法、3) 光CVD法とよばれる。1) 熱CVD法は、原料ガスの分解反応を熱エネルギーにより促進させる方法であり、CVD法の中で最も基本的な方法である。2) のプラズマCVD法および3) の光CVD法は、それぞれプラズマ中や光照射で原料ガスの解離を促進させるもので、これにより生成された化学的活性種が膜堆積に寄与する。以上のようなCVD法により成膜する場合、高品質な成膜を実現するには、CVDプロセスにおける素過程の十分な理解とその精密制御が必要となる。

CVD法における薄膜形成過程は、次に列挙する5つの素過程の一連として捉えることができる [29]。

- [I] 反応前駆体の基板表面への輸送(気相拡散)
- [II] 反応前駆体の基板表面への吸着，表面拡散
- [III] 反応前駆体の分解，表面反応，核形成
- [IV] 反応副生成物の脱離
- [V] 脱離反応副生成物の排気(気相拡散)

[II]および[III]の過程では、基板表面に存在する物理的および化学的吸着点が薄膜堆積過程に重要な役割を果たす。吸着点是一種の触媒的作用を有し、ここに吸着した前駆体は、その触媒的作用により分解が促進される。したがって基板表面の吸着点密度は、膜堆積速度や堆積形態に大きな影響を与える。また、高品質な薄膜形成を実現するには、[I]や[V]の拡散過程が速やかに進むこと、気相における反応生成物を極力少なくするようなCVD条件が実現される必要がある [29]。

これらの素過程は、基板上でのガスの流れに大きく影響される。そこで、原料ガスの流れについて考える。ここではガス流がサセプター(加熱可能な基板保持台)および基板表面に平行で、層流条件を満たしている場合におけるガス滞留層の厚さについて考察する。図2.1に示すように、基板表面鉛直方向(y方向)には速度分布が生じている。基板近傍に発生するガス滞留層の外では一定速度の層流があるのに対し、滞留層内では壁面からの摩擦抵抗力によって徐々に速度

が減少し、表面では流速が 0 となる。気体の粘性を考えると、滞留層内の流体が基板表面から受ける単位面積あたりの抵抗力 F は、ガス流速の y 軸方向の変化率に比例し、次式のようになる。

$$F = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) \quad (2-1)$$

ここで、 η は粘性係数である。この抵抗力が、滞留層内の微小幅 dx の要素 $\delta(x) \cdot dx$ に働くことを考慮すると、次のように書ける。

$$\eta \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right) \cdot dx = \delta(x) \cdot dx \left(\frac{dv}{dt} \right) \quad (2-2)$$

(2-2) 式の微分形式を差分表示で近似し整理すると、

$$\delta(x)^2 = \frac{\eta x}{\rho v} \quad (2-3)$$

となる。ここで ρ はガス密度である。(2-3) 式より、滞留層の厚さは距離 x の平方根で増大する。距離 L 内での平均滞留層厚さ δ_{av} は、(2-3) 式を距離で積分し、平均値を求めればよいので、(2-4) 式のようになる。

$$\delta_{av} = \frac{2}{3} \left(\frac{\eta L}{\rho v} \right)^{1/2} \quad (2-4)$$

これを図示すると、図 2.2 のようになる。

次に膜成長の律速過程を考察する。ガス濃度は、滞留層外では一定であるのに対し、滞留層内では基板表面に向かい低下していく(図 2.3)。滞留層外から層内へ流れ込むガスの流速(F_1)は、ガスの濃度勾配と拡散係数 D の積で表される。

$$F_1 = \frac{D(C_g - C_s)}{\delta_{av}} = h_g(C_g - C_s) \quad (2-5)$$

ここで C_g , C_s は、それぞれ、滞留層外でのガス濃度と基板表面のガス濃度をしめしており、 h_g は輸送係数である。表面反応速度係数を k_s とすると、基板表面へのフラックス(F_2)は、

$$F_2 = k_s C_s \quad (2-6)$$

定常状態では、 $F_1 = F_2 = F_3$ となり、1 層分の堆積を C_a とすると、堆積速度 G は、

$$G = \frac{F}{C_a} = \frac{h_g k_s}{(k_s + h_g)(C_g / C_x)} \quad (2-7)$$

で与えられるため、

$$k_s \ll h_g \text{ では, } G \cong k_s \left(\frac{C_g}{C_a} \right) \quad (2-8)$$

$$k_s \gg h_g \text{ では, } G \cong h_g \left(\frac{C_g}{C_a} \right) \quad (2-9)$$

となる。よって、輸送係数が表面反応速度係数より大きければ、膜成長速度は、表面反応律速となる。その逆では、膜成長速度は、輸送律速または供給律速となる [25]。

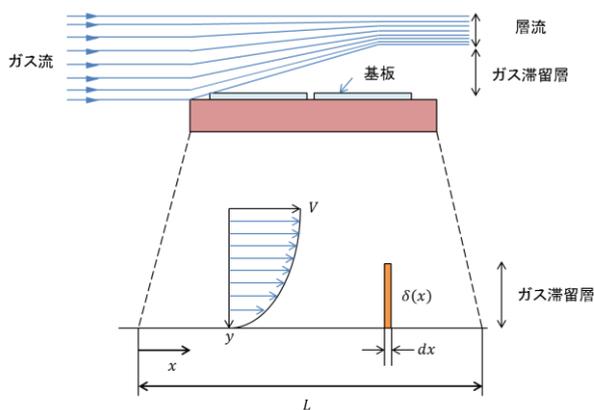


図 2.1 基板サセプター上の流速分布とガス滞留層

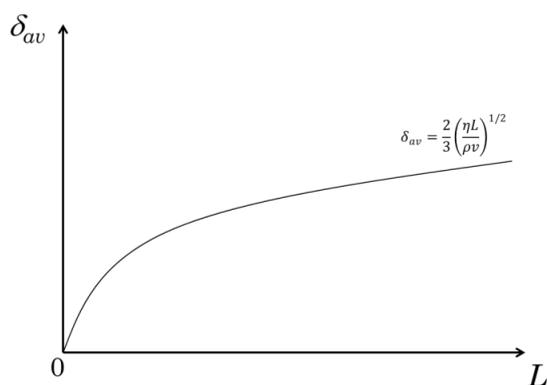


図 2.2 平均滞留層厚さ(δ_{av})と距離(L)の関係

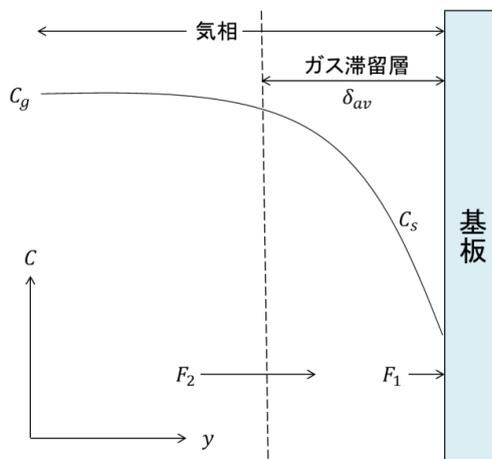


図 2.3 原料ガスの空間分布とガス滞留層

2-2 熱 CVD 法（触媒 CVD 法）によるグラフェン成長メカニズム

熱 CVD 法によるグラフェン成長は、触媒金属上で行われることが多いため、この方法はしばしば触媒 CVD 法と呼ばれる。ここでは、その呼称を熱 CVD 法に統一する。熱 CVD 法では、用いる触媒金属によって、グラフェンの成長メカニズムが大きく異なる。1-3 節で述べたように、①炭素固溶限が大きな遷移金属 (Fe, Co, Ni)、②炭素固溶限が小さな貴金属 (Cu, Pt, Ir)、さらに上記では述べなかったが、③炭素が非固溶の元素・化合物 (Ga, Al₂O₃) の 3 つに分類される。以下では、この 3 種類のグラフェン成長メカニズムを説明する。

2-2-1 遷移金属上での成長メカニズム

グラフェン成長プロセスは、図 2.4 のプロセスタイムチャートで説明され、(I) 基板温度を所定の温度まで昇温する過程（昇温過程）、(II) 基板温度を所定の時間一定に保つ過程（定温過程）、(III) 基板温度を降温させる過程（降温過程）から成っている。本論文では、これら (I) ~ (III) の過程をまとめて「CVD プロセス」と呼ぶ。Fe や Ni などの遷移金属は大きな炭素固溶限を持つため、解離吸着した炭素原子は基板である、もしくは基板上に堆積させた触媒金属内へ容易に固溶できる。触媒金属の炭素固溶限は、基板温度が低下するにつれて減少する。この固溶限が触媒金属に溶解している炭素濃度よりも小さくなると過飽和となり、炭素の析出が起こる。前述の昇温過程および定温過程で触媒金属内に固溶した炭素濃度が固溶限を越える温度まで冷却されたとき、炭素原子が表面析出して 3 次元的に成長する。単層原子以下の 2 次元的な成長にとどまるときは表面偏析と呼ばれる [30]。この表面析出もしくは表面偏析において、触媒金属の結晶構造がテンプレートとなって、グラフェン、多層グラフェンが成長する。このように炭素固溶限が大きな遷移金属の熱 CVD では、冷却過程でグラフェンが出現することになる [31]。そのためグラフェン成長において、CVD 条件ももちろん重要であるが、冷却速度にも強く依存することになる。冷却前の段階では解離吸着した炭素原子が触媒金属内に固溶しており、その後の冷却処理の方法によって形成されるグラフェンは大きく異なってくる。冷却速度が速い場合、固溶している炭素原子はクエンチされて表面析出しにくく、もしくは十分な体積拡散が行われなため表面析出が優先的に進み多層グラフェンを形成する。一方、遅すぎると内部への炭素拡散が進行して炭素原子の表面析出は見られない。そのため、最適化された冷却速度がグラフェン成長において必要不可欠であり、バランスのとれた内部拡散と表面析出の競合によって高品質なグラフェンの成長が可能となる [31]。これらのことから、形成されるグラフェンの層数は、以下の 3 つにより決定される。

- [I] 触媒金属への炭素固溶量(ガス圧力, CVD 時間, 温度, 金属膜厚)
- [II] 炭素固溶限の温度依存
- [III] 炭素の表面析出と内部拡散の競合

熱 CVD 法によるグラフェン層数制御のためには, 以上の 3 つの条件が最適化された成長条件が必要とされる [14]。グラフェンの成長模式図を図 2.5 に示す。

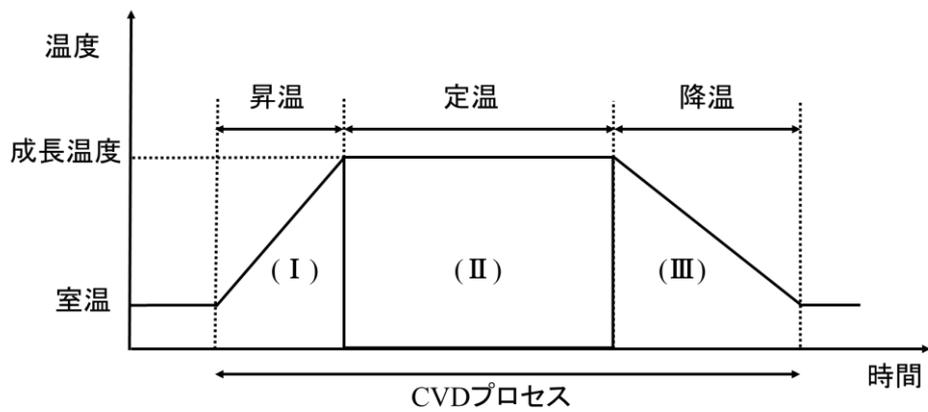


図 2.4 CVD プロセスチャート

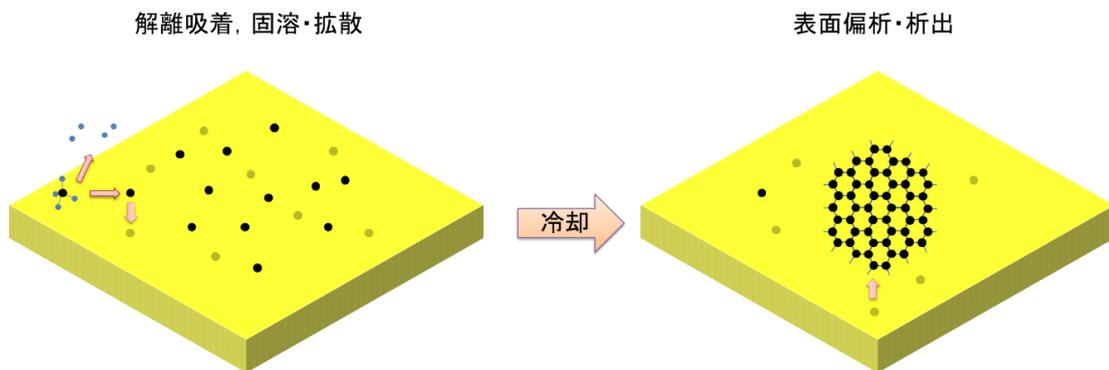


図 2.5 遷移金属上でのグラフェン成長模式図

2-2-2 炭素固溶限の小さな金属上でのグラフェン成長メカニズム

Ni の炭素固溶限は 900°C で約 0.1% であるが、Cu は同じ温度で約 0.001% と 2 桁も小さい [14]。そのため、炭素原子はほとんど触媒金属内に固溶せず、炭化水素ガスの解離吸着、表面拡散、会合反応などが支配的となる。成長模式図を図 2.6 に示す。1 層の炭素原子の被覆が触媒金属全体に達すると、触媒活性を有する Cu 上の吸着点が無くなるため、自己制御的にグラフェンの成長が止まり、単層グラフェンを形成する。しかし、電界効果トランジスタのような電子デバイスに組み込むには、単層グラフェン(SLG)ではディラック点においてバンドギャップが 0 となるため、大きな信号のオン/オフ比が得られないなどの不都合が多く、2 層グラフェン(BLG)が好ましい。そのため、BLG の簡便で効率的な製造方法が、重要な課題として残されている。最近、エタノールを炭素源として使用する場合、一定以上の炭素源のガス圧力範囲が、この SLG の自己制御成長を破壊し、ある平衡状態では 100% に近い BLG を形成するという報告がなされた [32]。これは、エタノールが分解される際に、生成される H_2 や H_2O などのエッチング効果により、第 1 層目でグラフェンフレークの置換が発生する。それに伴いファンデルワールス力により 1 層目のグラフェン上で 2 層目の核形成が始まり、第 2 層目を形成するというものである。この他にもメタンを用いた場合では、フレークの置換は発生せず、第 2 層目は形成された第 1 層目の下に成長するという報告もある [33]。このように、炭素源の小さな貴金属を用いると、比較的容易に単層グラフェンを成長させることができるが、BLG を成長させるには特別に設計された CVD プロセスが必要となる。

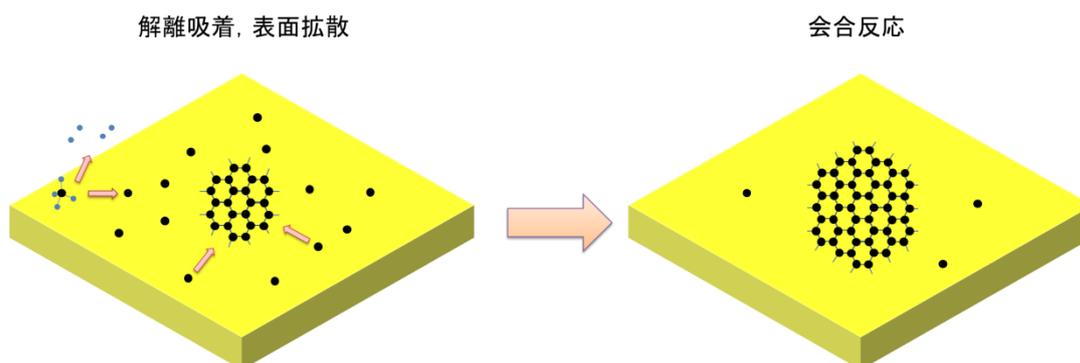


図 2.6 炭素固溶限の小さな金属上でのグラフェン成長模式図

2-2-3 炭素が非固溶な元素・化合物によるグラフェン成長メカニズム

大面積、高品質なグラフェン成長は、上記で述べたように、触媒金属を用いる CVD により行われてきた [11, 22]。しかし、デバイス応用にあたって、触媒金属上で成長したグラフェンは、触媒層を除去し絶縁基板上に転写する必要がある。この問題を解決するため、近年、触媒フリーでグラフェンを絶縁基板上に直接成長させる手法が提案されている [34, 35]。Saito らは、サファイア基板を用い、直接成長の成長温度帯の中では比較的低温である 1000°C で、高い G/D 比(1.48)を持つグラフェンを成長させることに成功している [34]。サファイア上でのグラフェン成長メカニズムは、CVD 初期段階で起こるサファイアの選択的な酸素の脱離によるアルミナ層の形成によって、グラフェンの核形成が始まり、そこを起点にグラフェンが広がるというものである。このように絶縁基板上でのグラフェン直接成長に注目が集まっているが、現状、触媒金属上で成長したグラフェンと比較すると成長温度が高く、品質面においても劣っており、更なる成長特性の改善が望まれる。

2-3 ラマン分光法

本研究では、グラフェンの評価方法としてラマン分光法を主に使用している。ラマン分光法の基本原理と、グラフェンにおけるラマン分光法についてそれぞれ述べる。

2-3-1 ラマン分光法の基本原理

光が物質に当たると、その一部は透過し、残りは吸収されたり散乱されたりする。光の電場が物質に作用すると、電子雲がその作用によって原子核の中心からずれ、電気双極子が発生する。電場の向きが反転すると、電子の動きは非常に速いため電子雲はすぐ移動するが、原子核は動かないので双極子モーメントの向きは反転する。そのため、光電場が振動数 ν_0 で向きを変えるのに伴い、それに付随して双極子も振動数 ν_0 で向きが変化する。振動する電気双極子からその振動数の電磁波が四方に放射されることをマックスウェル方程式が示しており、これに従い原子から振動数 ν_0 の光が放射される。これが光の散乱であり、入射光と同じ振動数の光の散乱をレイリー(Rayleigh)散乱と呼ぶ [36]。

一方、入射光とは異なる振動数をもつ強度の弱い光を生じる散乱も起こり、これをラマン(Raman)散乱と呼ぶ。原子核が振動数 ν で振動している場合、電子雲の電子と原子核の振動の周期に違いが現れる(図 2.7)。この系の双極子モーメントは、図 2.5 に示されるように、(a)→(b)→(c)と振動数 ν_0 で振動する成分以外に、これよりも遅い成分[(a)~(g)を半周期]が重なってくる。その結果、二つの波の重なりにより「うなり」が生じ、交流電場の振動数が ν_0 で、原子核の振動数が ν のとき、 $\nu_0 + \nu$ で振動する成分と $\nu_0 - \nu$ で振動する成分に分かれる。これがラマン散乱であり、波長の長い成分($\nu_0 - \nu$)をストークス散乱、波長の短くなった成分($\nu_0 + \nu$)をアンチストークス散乱と呼んでいる [36]。

ラマン分光学で重要なのは入射光(ν_0)と散乱光($\nu_0 + \nu$)の振動数の差(ラマンシフト)であって、散乱光自身の振動数ではない。このラマンシフトは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である [37]。そのため、あるラマンシフトでの散乱光強度(ラマンスペクトル)を調べることで、物質の状態に関する情報を得ることができる。

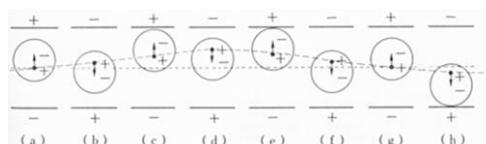


図 2.7 原子核と電場の振動により生じるラマン散乱

(a)と(g)は原子核の位置が同じ、+は原子核、-は電子雲の中心を意味する [36]。

2-3-2 共鳴ラマン効果

入射光の波長を分子の吸収帯の波長に近づけると、その吸収帯を与える部分のラマンスペクトルが格段に強くなる。これを共鳴ラマン効果(resonance Raman effect)という。基底状態における電子の振動準位を m , n とし、励起状態の電子のエネルギー準位を e と定義する。ここで、入射光のエネルギーが電子遷移のエネルギーに達しているときのラマン散乱を考える(図 2.8)。入射光の強度を I_0 , 振動数を ν_0 , 関係する分極率成分を $\alpha_{\rho\sigma}$ とすると、ラマン散乱光の強度 I_{mn} は(2-10)式で表され、分極率の 2 乗に比例する。

$$I_{mn} = \frac{16\pi^4(\nu_0-\nu)^4}{c^4} (\alpha_{\rho\sigma})^2 \cdot I_0 \quad (2-10)$$

この分極率は Kramers-Heisenberg-Dirac の分散式として知られる(2-11)式で表される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \sum_e \left\{ \frac{(M_\sigma)_{me}(M_\rho)_{en}}{E_e - E_m - h\nu_0 - i\Gamma_e} + \frac{(M_\rho)_{me}(M_\sigma)_{en}}{E_e - E_n + h\nu_0 - i\Gamma_e} \right\} \quad (2-11)$$

ここで E_e , E_m , E_n はそれぞれの状態 e , m , n のエネルギー, $(M_\rho)_{me}$ は m から e への電子遷移による双極子モーメントの ρ 成分, Γ_e は減衰定数と呼ばれ、吸収スペクトルのバンド幅に対応する量である。(2-11)式の第 1 項の分母を見てみると、 $E_e - E_m$ は電子遷移のエネルギーギャップであり、入射光子のエネルギーがそれに近づくと分母が小さくなり $\alpha_{\rho\sigma}$ は大きくなる。 $E_e - E_m - h\nu_0 = 0$ となるところで $\alpha_{\rho\sigma}$ は最大となり、散乱光の強度 I_{mn} もそれに伴い増大する。これが真性共鳴ラマン散乱である [36]。一つの原子層であるグラフェンでもラマン分光が観測できるのは、グラフェンが可視光付近のすべての光エネルギーにおいて光吸収を伴うため、共鳴ラマン効果によりスペクトル強度が格段に強くなるためである [38]。

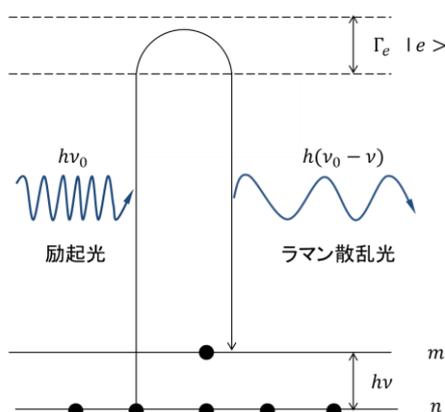


図 2.8 真性共鳴ラマン散乱

m , n は基底状態における振動エネルギーレベル, e は励起状態の電子のエネルギー順位を, $|e\rangle$ はエネルギー固有状態を表す。

2-3-3 グラフェンのラマン分光

グラフェンをラマン分光で評価すると、そのスペクトルには G バンド、D バンド、および 2D(G') バンドと呼ばれる 3 つのピークが現れる。グラフェンは、共通の sp^2 結合で結晶格子を作るので sp^2 結合に関連した格子振動の振動数はグラフェン共通の値を取る。グラフェンの場合、 1585 cm^{-1} に付近観測され、これを G バンドと呼ぶ [39]。また、その結晶格子に欠陥(結晶端、点欠陥など)があると、 1350 cm^{-1} 付近に D バンドと呼ばれる、欠陥に起因したラマンスペクトルが現れる。欠陥が少ないグラフェンでは D バンド強度が小さくなるので、D バンドは結晶の品質の評価をする場合によく用いられ [40]、とくに G バンドと D バンドのピーク面積の比である I_G/I_D 比を用いて(2-12)式からグラフェンの結晶のドメインサイズ(L_a)を推測できる [41]。

$$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_G}{I_D} \right) \quad (2-12)$$

ここで、 λ_{laser} はレーザー波長である。

2700 cm^{-1} あたりに強く観測されるのが 2D(G') バンドである。2D バンドはグラフェン骨格特有なスペクトルであり、欠陥が無い場合に存在する。一方、欠陥を多く含む場合、2D バンドの強度が小さく、D バンドの強度が増加する [40]。単層グラフェンの場合には、G バンドと 2D バンドが観測されるが、2D バンドのスペクトル幅が他のナノカーボンに比べて細く、G バンドより強度が大きいのが特徴である [42]。これは、グラフェンの 2D バンドの 2 重共鳴条件を満たすフォノン q が限定されているためである [39]。これに対し二層グラフェンの場合には、面間の相互作用によって、 π バンドが分裂することによって 2 重共鳴条件を満たす波数が増える [43]。この場合 2D バンドは 4 つのラマンスペクトルの合成波となるため、スペクトルは広がる。各層数におけるグラフェンのラマンスペクトルとエネルギーバンド構造を図 2.9 に示す [44]。グラフェンの層数の決定は、G バンドの強度がおおよそ層数に比例するため、(1)G バンドの強度、(2)2D/G の相対強度、(3)2D バンドのスペクトル幅(または形)により決定することができる。この時、(3)に関しては、CVD 法により成長したグラフェンでは、単層以外でもスペクトル幅が狭く、単一のローレンツピークを示すという報告があるので [45]、注意する必要がある。

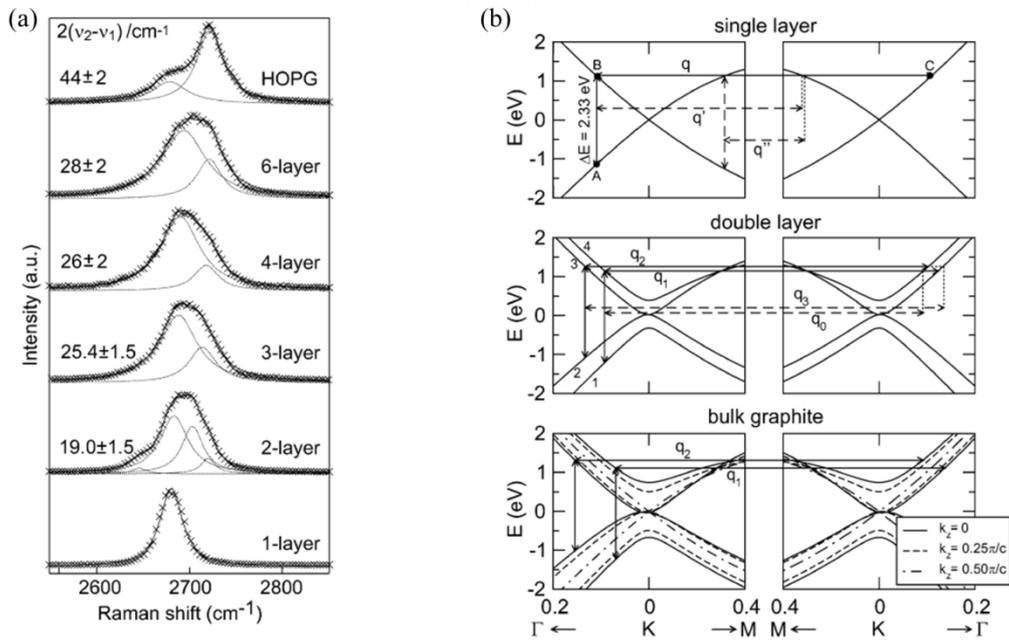


図 2.9 (a)各層数におけるグラフェンの 2D バンドと (b)エネルギーバンド構造 [44]

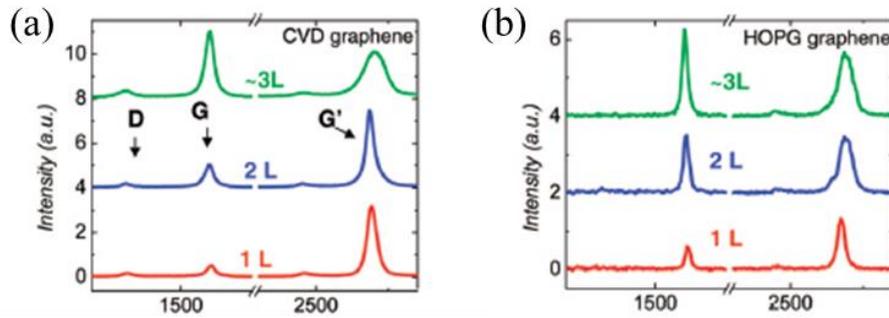


図 2.10 (a)CVD 法と (b)機械的剥離によって作製されたグラフェンのラマンスペクトル [45]

第3章 実験方法

3-1 減圧 CVD 装置

今回のグラフェン成長では、コールドウォール型(CW)とホットウォール型(HW)の装置をそれぞれ用い、実験を行った。それぞれの装置構成図を図 3.1(CW型)、図 3.2(HW型)に示す。

3-1-1 CW 型減圧 CVD 装置

CW 型減圧 CVD 装置は、リアクター、複合型ターボ分子ポンプ、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプからなる排気系と、エタノール蒸気及びメタン蒸気導入系によって構成されている。リアクター内の圧力は電離真空計、シュルツゲージを圧力領域に応じて使い分け測定を行う。基板を加熱する際に用いるセラミックヒーターは、セラミックボンドで直接ヒーター上に接着した熱電対により測定する。

グラフェン成長の炭素前駆体であるエタノール、メタン蒸気の流量は、フローメータにより制御している。また、炭素源を基板に照射する際に使用するノズルは、長さ 50 mm、外径 1.6 mm、内径 0.5 mm のものを用い、ノズルと基板間の距離は 15 mm で、入射角は 60° になっている。ノズルによる炭素源ガスの直接照射を行うため、照射されたガス分子は四方に拡散されずノズル下方向に強制的な流れが生じており(図 1.9 参照)、ノズルから放出された全てもしくは大部分のガス分子が基板に入射している。本装置の構成部品を表 3.1 に示す。

表 3.1 CW 型減圧 CVD 装置構成部品一覧表

部品名	製造元	形式
複合分子ポンプ	OSAKA VACUUM	TG220F
メカニカル ブースターポンプ	ULVAC	MBS-030
ロータリーポンプ	ULVAC	GLD-135
電離真空計	ANELVA	U80-1S
シュルツゲージ	ANELVA	LG-11S
温度調節器	SHIMADEN	SR91
サイリスタレギュレータ	CHINO	JB-2020
流量計	KOFLOK	RK1250
熱電対	ニラコ	—

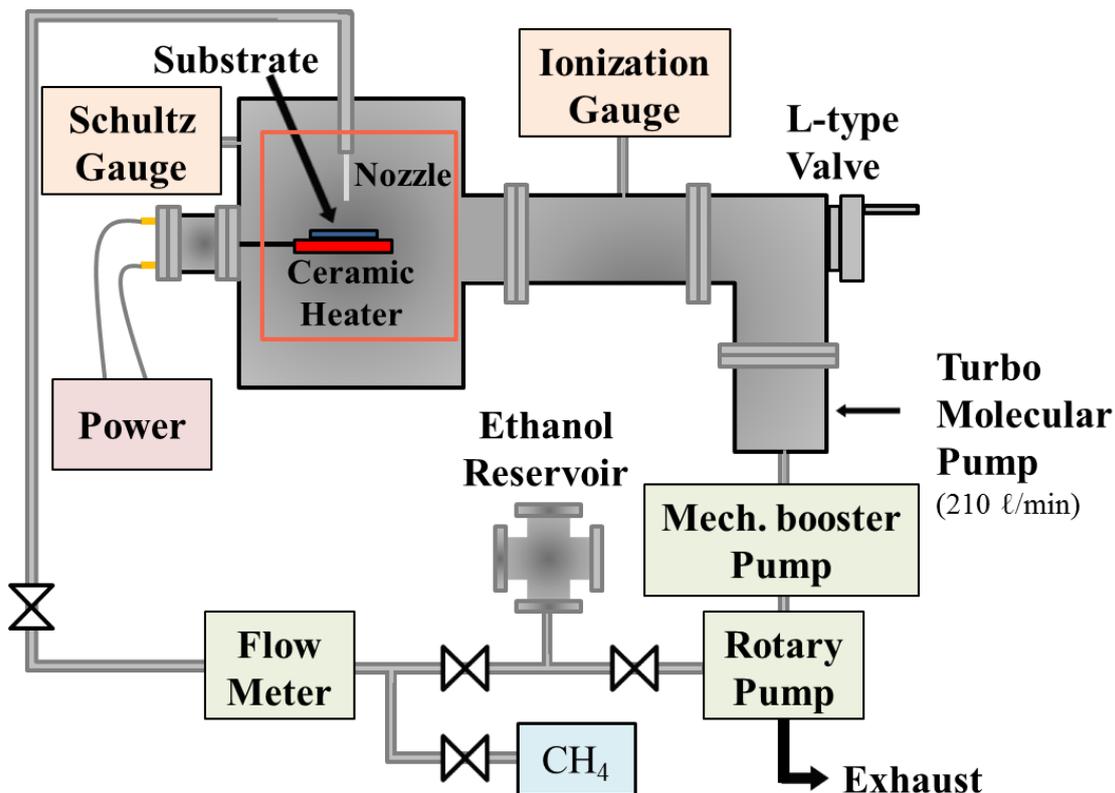


図 3.1 CW 型減圧 CVD 装置概略図

3-1-2 HW 型減圧 CVD 装置

HW 型減圧 CVD 装置は、石英管リアクター、ロータリーポンプからなる真空系とエタノール蒸気、Ar ガス、 H_2 ガスの導入系から構成されている。リアクター内の圧力は、ピラニー真空系、キャパシタンスマノメーター、ブルドン真空計で計測した。石英管リアクターを管状電気炉によって加熱し、管内温度は石英管中央部に取り付けられた熱電対により測定した。これは、セラミックヒーターにより基板のみを加熱する CW 型と大きく異なる点の 1 つである。

グラフェン成長の炭素前駆体であるエタノール蒸気は、液体エタノールが入ったリザーバーにヒーターを巻きつけ加熱気化させ、流量はフローメータにより制御した。HW 型では CW 型とは異なり、ノズルによるガス分子の強制的な流れがなく、ガス流は基板に平行であり、ガス分子はリアクター内を一様に、CW に比べて遅い流速で流れている。また、エタノール蒸気が導入管中で凝縮し液化することを防ぐために、導入系を断熱材で囲み、配管にはヒーター線を巻き付けて加熱した。本装置の構成部品を表 3.2 に示す。

表 3.2 HW 型減圧 CVD 装置構成部品一覧表

部品名	製造元	形式
石英ガラス管	—	—
管状電気炉	ISUZU	KRO-13K
温度調節器	SHIMADEN	SR91
サイリスタレギュレータ	CHINO	JB-2020
熱電対	—	—
スライダック	東京理工舎製	RSA-10
ロータリーポンプ	ALCATEL	PASCAL 2010
ピラニ真空計	ULVAC	GP-1DA
キャパシタンスマンオメータ	ULVAC	CCMT-100A
ブルドン真空計	ULVAC	—
フローメーター (Ar, C ₂ H ₅ OH)	KOFLOC	—
フローメーター(H ₂)	KOFLOC	8300MC-0-1-1
石英ボード	名城化学工業	—

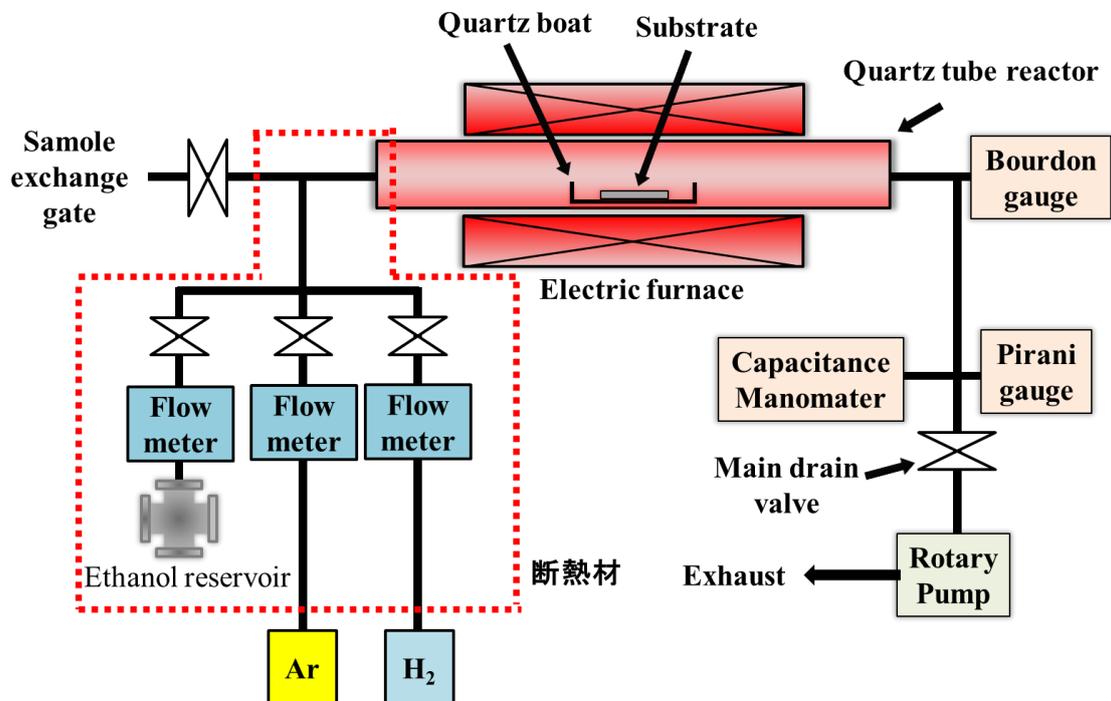


図 3.2 HW 型減圧 CVD 装置概略図

3-2 基板作製

CVD を行う際に必要となる基板の作製を

1. 基板の表面処理(wafer の割断, 洗浄)
2. 触媒薄膜の形成(真空蒸着法, スパッタリング法)

の順で行った。

以下に, 各手順の詳細について説明する。

3-2-1 基板の表面処理

本研究では, 基板として酸化膜層(SiO_2 , 300 nm)付き p 型 SiO_2/Si wafer を, $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 0.7 \text{ nm}^t$ に割断したものを使用した。基板表面の不純物を取り除くために, 割断した SiO_2/Si 基板をアセトン(純度 99.5%)中に浸し, 10 分間超音波洗浄を行ったのち, 一度アセトンを廃棄し, 再度同じアセトンを使用して 10 分間の超音波洗浄を行った。さらに, メタノール(純度 99.5%)中で 5 分間の超音波洗浄を行った。これらの洗浄後, 基板を取り出しホットプレート上で乾燥させた。

3-2-2 触媒薄膜の形成

第 2 章で述べたように, CVD 法では金属触媒上にグラフェンが成長するため, 基板上への金属触媒膜の形成が必要不可欠となる。そこで本研究では, 真空蒸着法, スパッタリング法の 2 種類の成膜法を用いて, 金属触媒(Fe, Ni, Cu)を成膜した。

真空蒸着法

原理

真空蒸着法は, 1857 年に Faraday が初めて行った薄膜形成法であり, その原理は, 薄膜堆積させる材料を加熱蒸発させ, その蒸気を基板上で凝集させるというものである。スパッタリング法とは, 蒸発過程が熱的過程である点が大きく異なる。

この方法の利点としては,

- (1) 装置全体の構成が比較的簡単である
- (2) 加熱により蒸発させることが可能な物質であれば容易に適用できる

- (3) 蒸発粒子の直進性が高く基板裏面への回り込みが少ない
 - (4) 成膜時の圧力が低く不純物ガスの膜中への取り込みが少ない
- などが挙げられる。

この方法の装置構成は、真空チャンバーおよび真空ポンプ、フィラメントを加熱し蒸発させる加熱装置および、基板面から成る。真空中で物質を加熱する方法には、抵抗加熱法、電子衝撃法、高周波誘電加熱法などがあるが、本研究では比較的簡易な装置構成で薄膜形成が行える抵抗加熱法を用いた。この方法は、蒸着源となる材料よりも融点の高い金属(W, Ta)の線に、蒸着源材料を巻きつけ、金属線に電流を流し、蒸着源を加熱蒸発させる [46]。融点が概ね 2000°C 以下の材料であればほぼ蒸着を行うことができる。図 3.3 に装置概略図を示す。

成膜法

装置には ULVAC 製の EBH-6 を用いた。蒸発源にはタングステンワイヤーを使用し、これに蒸発材料(Fe, Ni)を巻きつけた。成膜条件は、圧力を 2×10^{-4} Pa 程度まで真空引きを行い、フィラメント-基板間距離は 100 nm, 成膜時の基板温度は常温下である。基板に堆積する金属膜厚は真空蒸着装置に設置している水晶式膜厚計によって測定した。成膜制御はフィラメントと基板間に設置されたシャッターにより行った。

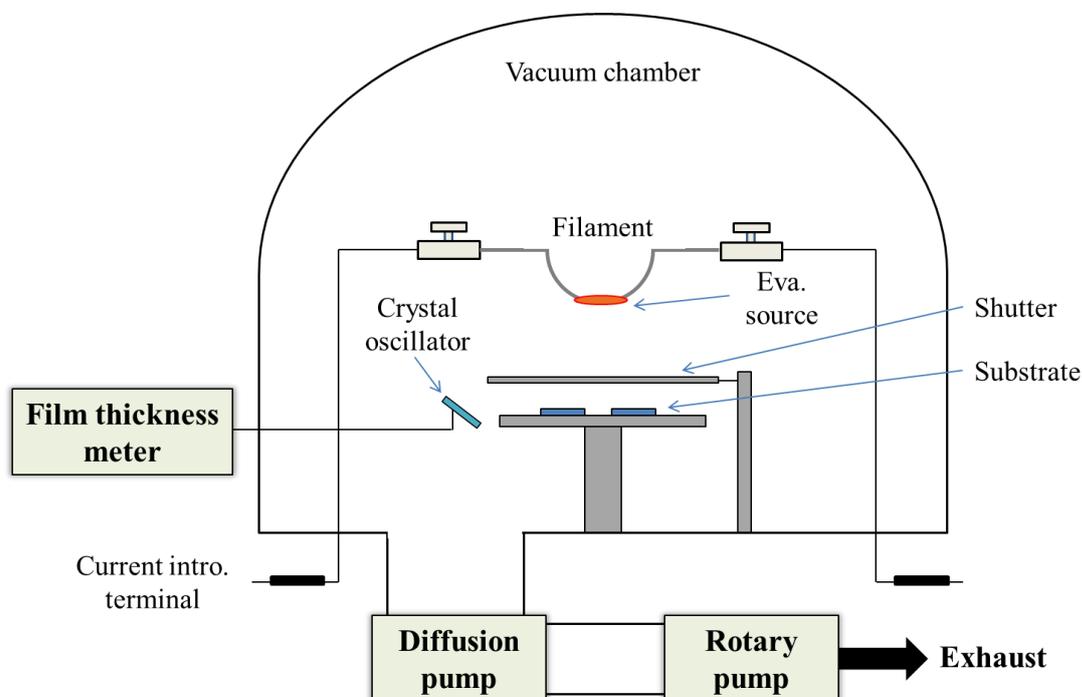


図 3.3 真空蒸着装置概略図

スパッタリング法

原理

高エネルギーの粒子をターゲットとよばれる薄膜の固体に入射させると、入射粒子からエネルギーを得たターゲットの構成原子がターゲット表面から放出される。これをスパッタリング現象という。スパッタリング現象により放出された粒子を基板に入射させることで、薄膜堆積を行うことができる（スパッタ成膜法）。スパッタリング現象の詳細は以下のとおりである。Arなどの不活性ガスイオンが数100 eV以上の運動エネルギーで金属ターゲット面に入射すると、入射イオンとターゲット原子とが弾性または非弾性衝突を起こす。その結果、入射イオンとターゲット原子間でエネルギーのやりとりが生じる。このエネルギーがターゲットの結晶ポテンシャル障壁を乗り越えるほど大きければ、ターゲット原子は新しく運動を開始する。このようにターゲット原子が反跳原子と衝突を繰り返すことで、表面に達した原子のエネルギーが表面結合エネルギーよりも大きければターゲット表面から原子が放出される。スパッタ粒子のエネルギーは、真空蒸着の熱蒸発原子の運動エネルギー(0.1 eV)よりも100倍程度大きく、そのためスパッタ成膜により形成した薄膜は、基板へ密着性が強いといった特徴を持つ [25]。

本研究ではマグネトロンスパッタリング装置を使用した。この装置では、ターゲット裏面に磁極が互い違いになるよう磁石を配置し、ターゲット表面中央から漏れ出した磁力線がターゲット外周部に入射してドーナツ状に分布した磁界を発生させるようになっている。ターゲット表面から放出された二次電子は、平行平板間にかかる電場と磁石による磁場によってローレンツ力をうけ、電界のベクトル \mathbf{E} と磁界のベクトル \mathbf{B} の外積 ($\mathbf{E} \times \mathbf{B}$) 方向に閉じた軌跡を描いてドリフト運動をする。その結果、磁場の影響で電子の寿命が伸び、低圧力でも大電流密度放電が可能になり、ターゲットに入射する正に帯電した不活性ガスイオン数が増加し、スパッタリング速度を著しく大きくすることができる [25]。本装置の主な構成部品を表 3.3 に、概略図を図 3.4 に示す。

成膜法

RF(高周波)マグネトロンスパッタリング装置を用いて触媒金属を基板上に堆積させた。成膜条件は、圧力を 2.0×10^{-3} Pa 以下になるまで真空引きを行った後、Arをチャンバー内へ導入する。成長圧力を 3.0 Pa とし、高周波電力 (40 W) をターゲットに供給してプラズマを発生させスパッタリングを行った。堆積した触媒金属の膜厚は、成膜前後の基板の重量を測定することにより算出した。

表 3.3 RF マグネトロン装置構成部品一覧表

部品名	製造元	形式
ロータリーポンプ	Edwards	E2M5
油拡散ポンプ	ANELVA	CDP 300
キャパシタンス マノメータ	ULVAC	CCMT-10A
クリスタルイオンゲージ	ANELVA	M-336MX
バリアブルリーク バルブ	VG	MD6
高周波電源	ADVANCED ENERGY	RFX-500

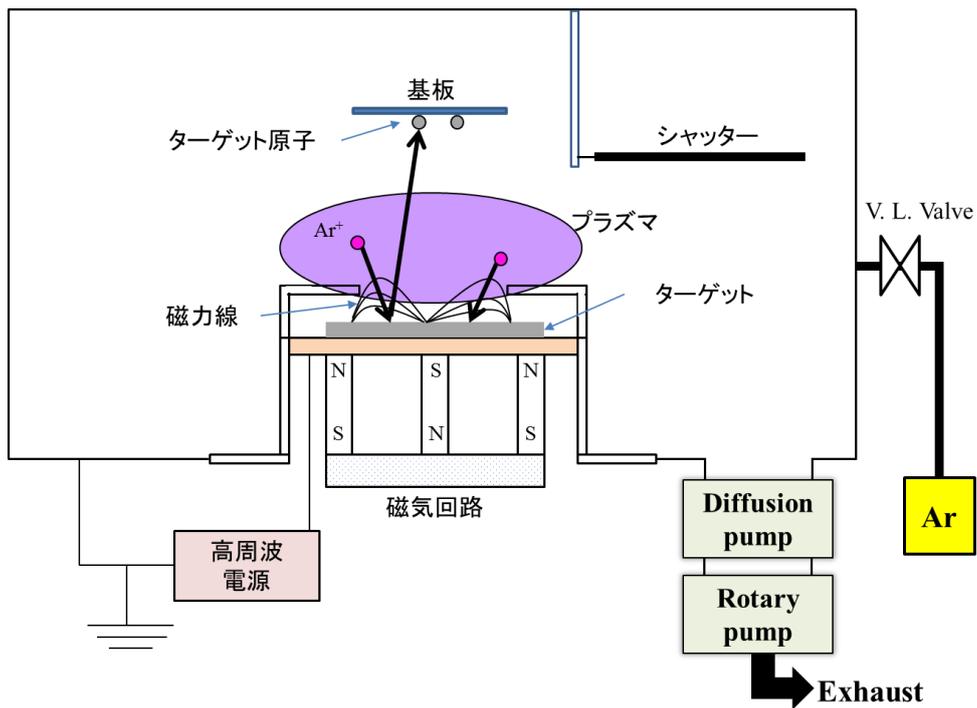


図 3.4 RF マグネトロンスパッタリング装置概略図

3-3 減圧 CVD 法によるグラフェン成長

本研究では CW 型, HW 型の 2 種類の減圧 CVD 法によってグラフェン成長を行った。この 2 つにおける成長プロセスを以下に示す。

3-3-1 CW 型減圧 CVD 法によるグラフェン成長

CW 型減圧 CVD 装置については 3-1-1 節で述べた。ここでは、実験手順について説明する。なお、成長条件の詳細は第 4 章で述べる。

成長プロセスのタイミングチャートを図 3.5 に示す。まず初めに、セラミックヒーター上に基板を設置し、ノズルと基板の角度が 60° になるよう固定する。その後、ロータリーポンプ、メカニカルブースターポンプ、ターボ分子ポンプを用いて真空チャンバー内が 1.0×10^{-4} Pa に到達するまで真空排気を行う。ベース圧力到達後、セラミックヒーターで基板の昇温を開始する。所定の成長温度に到達後、加熱条件を揃えるため、昇温を開始してから 15 分経過したところで、炭素源(エタノール, メタン)を所定の流量になるように流量計により調節する。流量調整後、チャンバー内の圧力を L 型バルブで調節し、CVD を行う。所定の時間、CVD を行ったところで、炭素源を流すのを止め、再び真空排気を行う。その後、温度調節器の設定温度を調整し一定の冷却速度($50^\circ\text{C}/\text{min}$)で室温まで冷却を行う。最後に、試料を取り出し評価を行った。

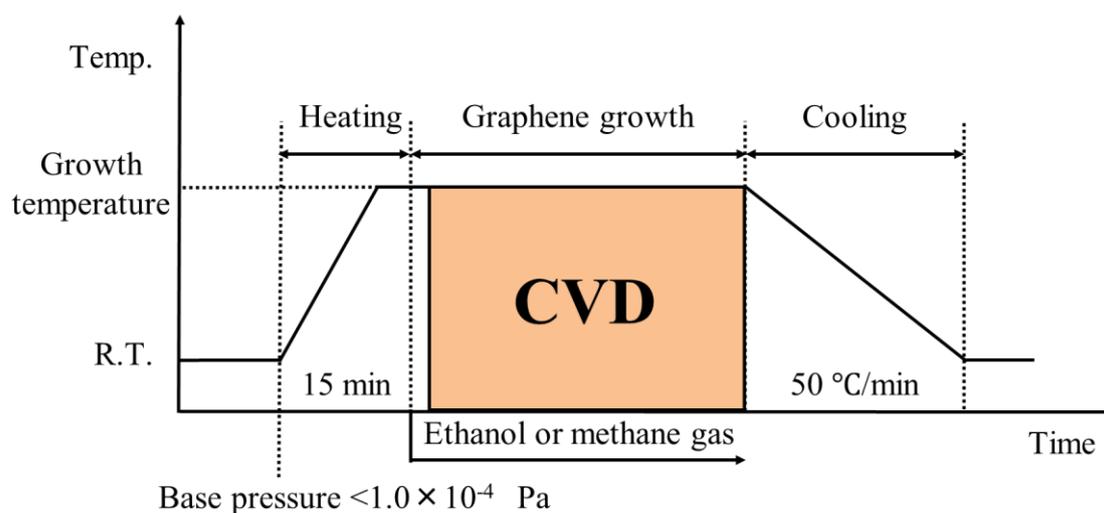


図 3.5 CW 型プロセスタイミングチャート

3-3-2 HW 型減圧 CVD 法によるグラフェン成長

HW 型減圧 CVD 装置については 3-1-2 節で述べた。ここでは、実験手順について説明する。なお、成長条件の詳細は第 4 章で述べる。

成長プロセスのタイミングチャートを図 3.6 に示す。初めに、炭素源であるエタノールを気化させてリアクター内に導入するために、ガス導入系を覆う断熱材の内部をリボンヒーターで加熱し温める(50°C)。断熱材内部が均一な温度分布になるまで約 1 時間程度待ち、基板を石英ボード上に乗せ、リアクター内に搬入する。ここでの基板位置は、管状電気炉の中心である。基板搬入後、ロータリーポンプを用いてリアクター内を 10 Pa 以下の圧力まで真空排気する。ベース圧力到達後、Ar を 300 sccm の流量で 5 分間導入し(6.6×10^3 Pa)、リアクター内の不純物を取り除く。その後、Ar を 290 sccm、H₂ を 10 sccm 流しながら(6.6×10^3 Pa)、昇温を開始する。昇温には電気炉を用いる。電気炉の中心温度が所定の成長温度になった後、Ar と H₂ を止め、管内からこれらを排気するために再び真空排気(<10 Pa)を行う。その後、エタノールガスを所定の流量、圧力で調整し CVD を行う。所定の CVD 時間後、エタノールガスの導入を止め、管内のエタノールを排気(<10 Pa)し、一定の冷却速度(30°C/min)で冷却を行う。管内の温度が 100°C 以下になってから、石英ボードを回収し、基板を取り出し評価を行った。

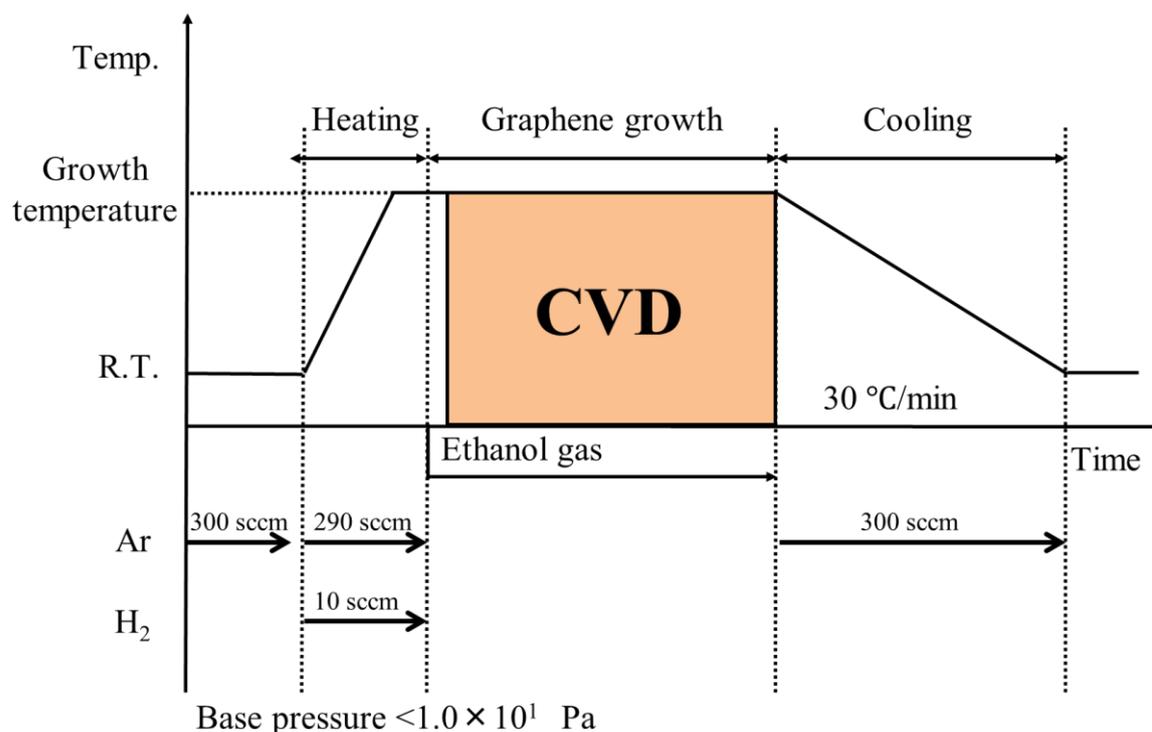


図 3.6 HW 型プロセスタイミングチャート

3-4 グラフェンの評価

減圧 CVD 法により成長したグラフェンの評価を，ラマン散乱(Raman Scattering)測定，走査型電子顕微鏡(SEM：Scanning electron microscope)及び透過型電子顕微鏡(TEM：Transmission electron microscope)観察，X線光電子分光法(XPS：X-ray photoelectron spectroscopy)により行った。また，触媒金属の結晶性評価をX線回折(XRD：X-ray diffraction)により行った。

3-4-1 ラマン散乱分光法によるグラフェン測定

原理

ラマン分光法の基本原理については，2-3節で述べた。ラマン分光測定装置の概略図を図3.7に示す。基本的な装置構成は，試料に光を照射するための光源，散乱光を分光する分光器および分光した散乱光を検出する検出器からなっている。また，顕微ラマン分光装置では，顕微鏡を組み合わせることで1 μm 以下の領域の情報を取り出すことができる。

測定方法

ラマン散乱分光測定装置には，nanophoton社製 Raman-11i（レーザー波長：532 nm，出力：2.5 mW，スポット径：1 μm ）を使用した。試料を励起レーザーが試料に対して垂直に入射するように試料台に設置した。1つの試料に対して，3箇所を選び，1箇所につき9~12点にスポットを当て測定した。

測定から得られるラマンスペクトルのDバンド，Gバンド，2Dバンドのピーク面積，ピーク位置の算出には，Origin社製ソフトウェア OriginPro.8.5Jを用いた。

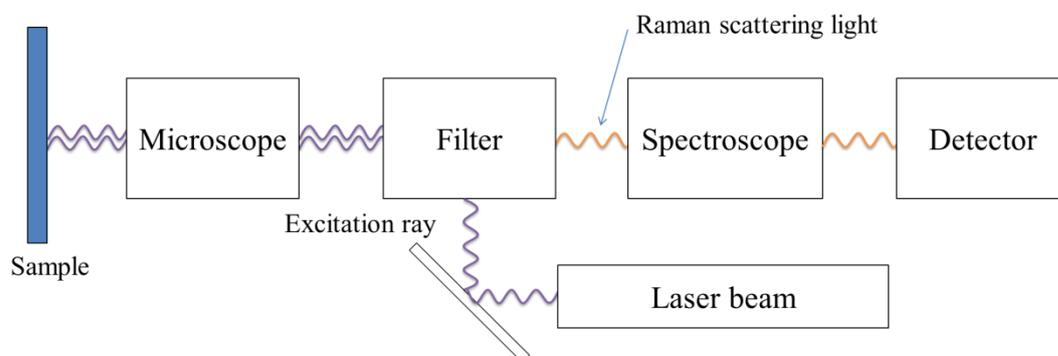


図 3.7 ラマン分光測定装置概略図

3-4-2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

原理

走査型電子顕微鏡(SEM)は、観察試料に電子銃から放出された電子線(数十~数百Å)を走査しながら照射し、この電子線によって生じる試料からの二次電子や反射電子を検出器を用いて検出し、像を形成する顕微鏡法である [47]。2次電子収率は表面の凹凸に依存する。そのため照射した場所ごとの二次電子量を画像化することで表面の凹凸を画像化することができる [47]。表面の凹凸の他、仕事関数、組成、結晶方位などを画像化することも可能である。SEMの装置概略図を図3.8に示す。基本的な装置構成は、加速電子の発生部から試料に至るまでの電子光学系(電子銃、レンズ系、検出器)、試料室、排気系、表示観察・操作系から成る [48]。

観察方法

SEM観察には、日立製作所製電界放出型電子顕微鏡S-4000を用いた。観察時の加速電圧は25 kVである。資料台にカーボンテープを用いて測定試料を固定した。この試料台をSEM内に搬入し、観察を行った。

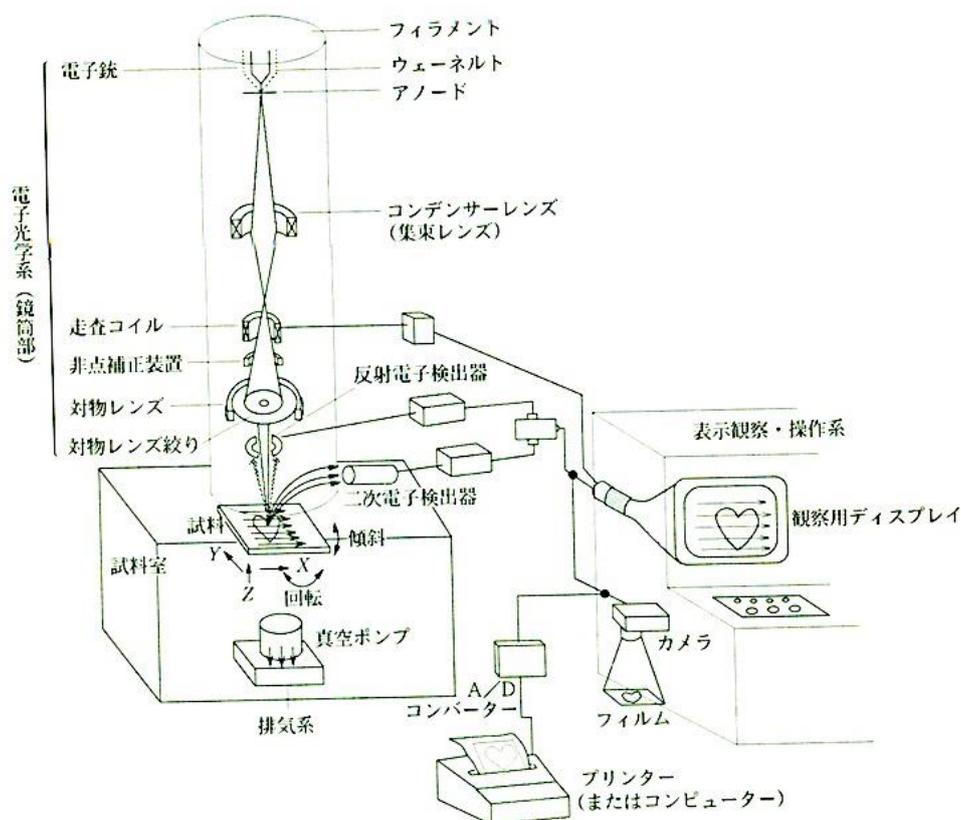


図 3.8 走査型電子顕微鏡(SEM)装置概略図 [48]

3-4-3 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

原理

透過型電子顕微鏡(TEM)の装置概略図を図 3.9 に示す。TEM においては、100~1000 kV 程度で加速した高エネルギーの電子線を観察試料に照射し透過させる。その際に試料中で原子により散乱、回折された電子ビームを結像させ、これをスクリーンに拡大投影させることで、試料の微細構造を観察することができる [48]。透過ビームで結像した像を明視野像、回折ビームで結像したものを暗視野像と呼ぶ。暗視野像は回折された波を用いて結像するので、像自身に結晶学的情報が含まれている [47]。試料で回折されたビームにより回折像を形成すると、試料の結晶構造についての情報が得られる。これは透過電子線回折法(Transmission Electron Diffraction; TED)と呼ばれる。

TEM は、電子線が試料を透過できる程度に薄い試料を用いるか、あるいは薄片化処理をする必要があるが、SEM に比べて高倍率での観察が可能であり、また電子回折の観察により結晶構造・結晶方位などの情報を得ることが容易なため [48]、ナノカーボン材料の観察にしばしば用いられる手法である。

観察方法

TEM 観察には、日本電子製 JEM-1010 を使用した。加速電圧は 80 kV である。グラフェンの TEM 観察用試料は以下の手順で作製した。まず、成長したグラフェン基板の触媒金属をエッチングするために、塩化鉄(III)水溶液に基板を浸しエッチングを行う。エッチング後、剥離したグラフェンを蒸留水で数回リンスし、マイクログリッドですくい上げ乾燥させて観察用試料とした。

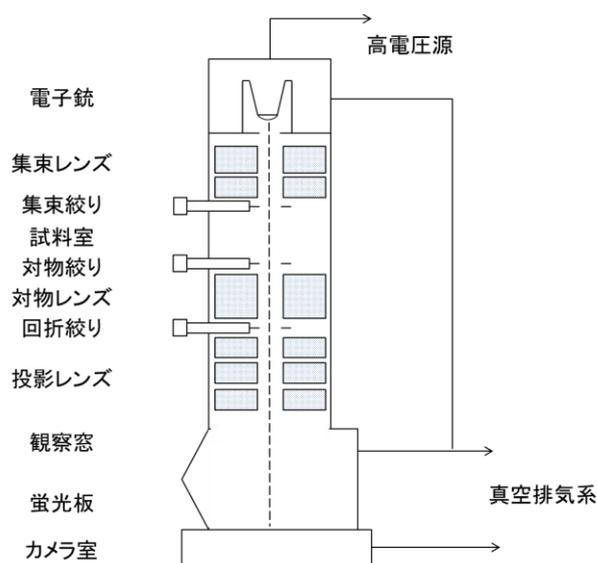


図 3.9 透過型電子顕微鏡(TEM)装置概略図

3-4-4 X線光電子分光法(XPS)による化学結合評価

原理

真空準位に対し始状態 E_i の電子が十分な光を吸収してエネルギー E_f の終状態となったとき、これが電子の束縛エネルギーよりはるかに高ければ、電子は原子、分子から脱出する(図 3.10)。電子放出に際して 2 次的な過程が起こらなければその運動エネルギーは、

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3-1)$$

となる。ここで、 E_b は電子の結合エネルギー、 $h\nu$ は光子のエネルギーである。 $h\nu$ のエネルギー光によって固体表面から放出した光電子の運動エネルギー E_k からフェルミ準位基準の電子の結合エネルギー E_b^F は、

$$E_b^F = h\nu - E_k - \phi_s \quad (3-2)$$

の関係から求まる。 ϕ_s は固体試料の仕事関数である。観測される電子の運動エネルギー E_k' は、これより装置(エネルギー分析器)の仕事関数 ϕ_{sp} と ϕ_s の差だけ異なる [47]。ここで E_b は元素固有のものであるため、光電子のエネルギースペクトルを解析することで、物質表面に存在する元素同定が可能となる。また、内殻準位の電子は原子芯に局在しているにもかかわらず、その結合エネルギーは原子の化学環境によって変化し、これが光電子スペクトルによって化学シフトとして観測されるため、このシフトから価数や結合状態の情報も得ることができる。一般的な X 線光電子分光(XPS)装置の概略図を図 3.11 に示す。

測定方法

XPS 測定には、アルバック・ファイ社製 **Quantera SXM** を使用した。まず始めに、0~1100 eV 間で **Survey** スキャンにより基板上の元素同定を行った。その後、検出された元素に絞ってさらに時間をかけて **Survey** スキャンを行い、化学結合の評価を行った。

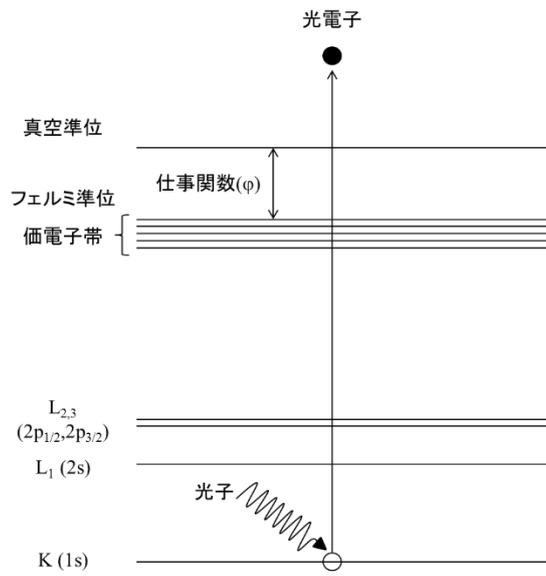


図 3.10 XPS における電子の放射

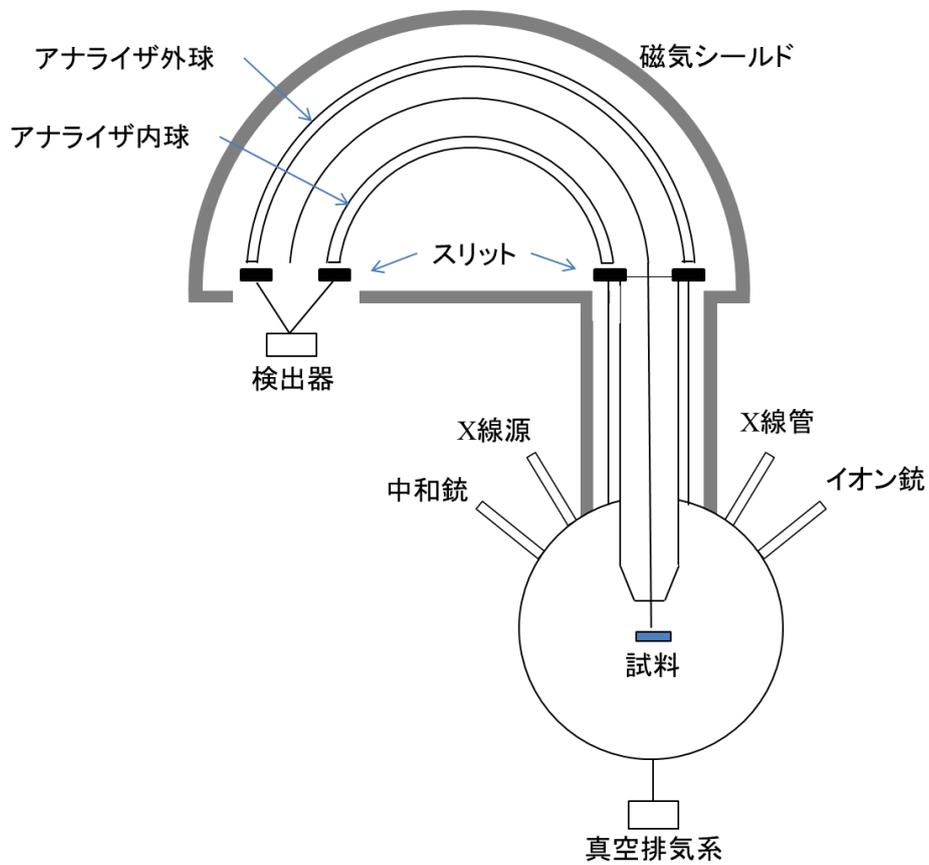


図 3.11 X 線光電子分光(XPS)装置概略図

3-4-5 X線回折(XRD)による結晶性評価

原理

波長が結晶格子の間隔と比べ同等もしくは短い X 線が結晶に入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、特定の方向へ散乱される波が互いに強め合う。この現象を回折という。図 3.12 に示すように、面間隔 d の格子面に波長 λ の X 線が入射すると、隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい場合、

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3-3)$$

の条件を満たすと、原子による散乱波の位相がそろって波が強め合い、回折が起こる。これがブラッグ条件（回折条件）である。 θ をブラッグ角（回折角）、 n をブラッグ反射の次数という。つまり、入射した X 線の波長 (λ) が分かっていると、回折される X 線の方向 (2θ) を測定できれば、結晶の面間隔 (d) を求めることができる。結晶によってブラッグ条件を満たす入射角が異なってくることを利用して、得られた結果から物質の同定、結晶構造の解析を行うのが X 線回折 (XRD) である。

図 3.13 に XRD の装置概略図を示す。XRD は、X 線源、コリメーター（ソーラースリット）、ゴニオメーター、検出器から構成されている。ゴニオメーターは試料を精密に回転させて、入射 X 線の角度 θ を連続的に変化させる装置である。検出器（および分光結晶）は、試料の回転と連動して、入射 X 線に対して角度 2θ の方向に移動させる仕組みとなっている。したがって、X 線回折パターンを表すグラフでは、横軸が 2θ と書かれる [49, 50]。

測定方法

XRD 測定には、PANalytical 社製 Empyrean を使用した。触媒金属の膜厚は 100 nm 以下の薄膜であるため、入射角を低角 ($\omega=1.0^\circ$) で固定することで X 線の侵入深さを長くし、検出器側を移動 (2θ) させ X 線回折スペクトルを測定した。そして測定した結果と PDF カードの情報とを比較することで物質の同定を行っている。

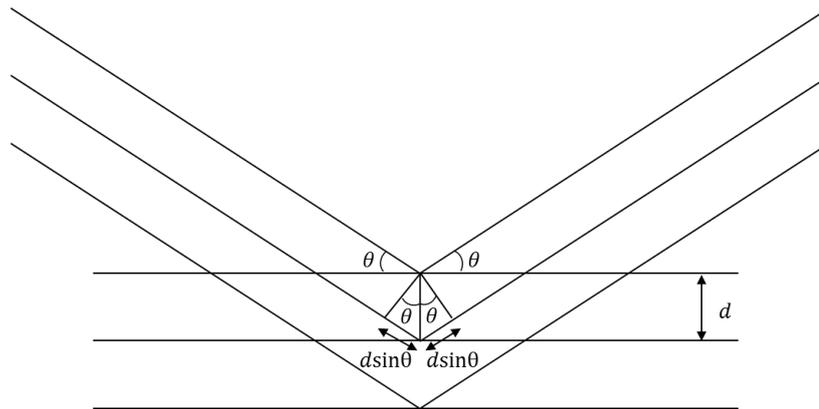


図 3.12 ブラッグ条件

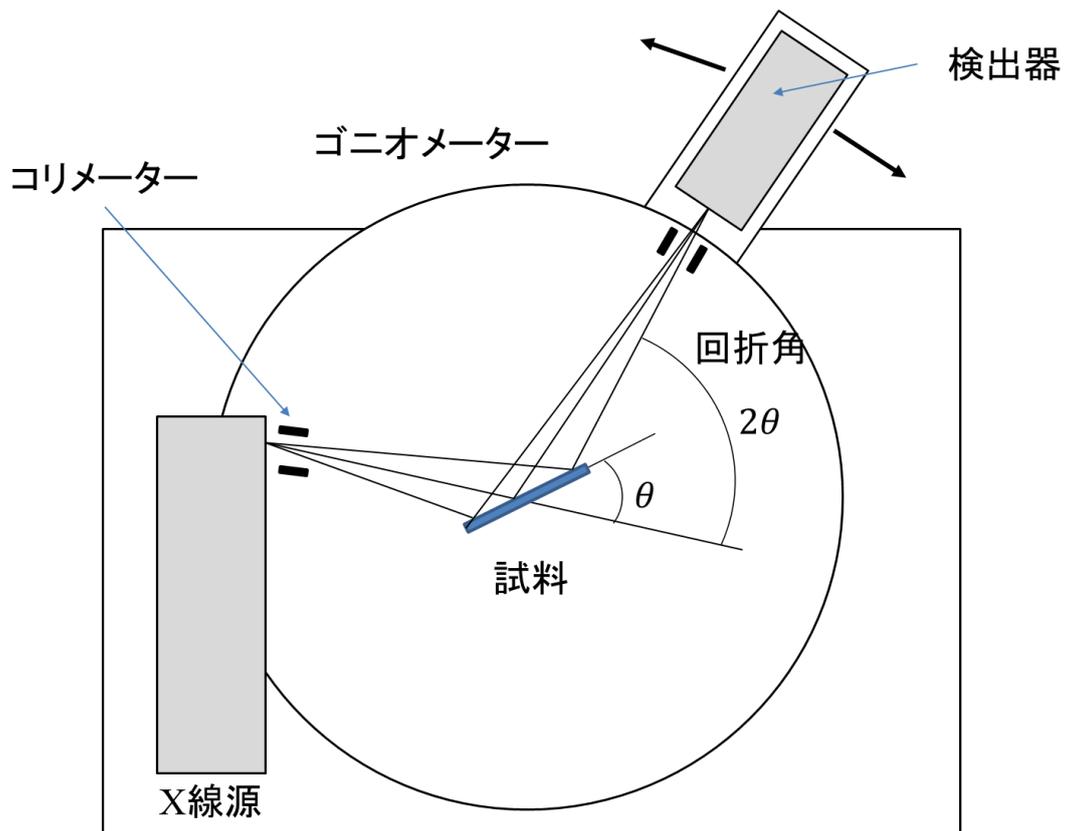


図 3.13 X 線回折(XRD)測定装置概略図

第4章 実験結果及び考察

概要

本研究では、ノズル照射型減圧 CVD 法により成長するグラフェンの触媒金属依存性を調査した。用いた触媒金属は鉄 (Fe), ニッケル(Ni)と銅(Cu)である。4.1 節では Fe 触媒における成長温度, 炭素源ガス流量及び CVD 圧力によって, どのようにグラフェン成長に影響が生じるかを明らかにすることを目的として CVD 温度依存性, 流量依存性, CVD 圧力依存性について調べた結果を述べる。次いで, 4-2 節では, Fe 触媒と同様に Ni 触媒についても同様の依存性を調べた結果を, 4-3 節では Cu 触媒について述べる。4-4 節では, 本手法における最適炭素源ガスを検討するため, 異なる炭素源ガスを用いて実験を行った。グラフェンは触媒金属上に析出するかたちで成長するため, 触媒金属の結晶性が重要となる。そのため, 4-5 節では触媒金属の成膜方法の違いによるグラフェン成長特性を調査した。次いで 4-6 節では, コールドウォール型(CW)とホットウォール型(HW)においてそれぞれ成長したグラフェンの成長特性の比較を行った。なお, 4.1~4.5 節の実験はコールドウォール型で行った。また, 4-7 節では成長基板の深さ方向に対する原子組成を調査するために, X 線光電子分光法を用いて測定を行った。最後に 4-8 節では, 成長したグラフェンを別基板に転写することを試みた。CVD 法により成長したグラフェンをデバイス応用するためには, 絶縁基板上にグラフェンを転写する必要があるため, 成長基板をウェットエッチングし, 剥離したグラフェンを SiO₂/Si 基板上に転写して, グラフェンの特性について調査した結果を述べる。

4-1 Fe 触媒上でのグラフェン成長

本節では, Fe 触媒上のグラフェンの成長特性を明らかにするため, CVD 温度依存性, 流量依存性, CVD 圧力依存性について述べる。

4-1-1 CVD 温度依存性

炭素固溶限の大きな遷移金属を用いる場合, 炭素原子が触媒金属内に固溶, 拡散し, 最終的に金属表面上に偏析することでグラフェンが成長する [23]。炭素固溶限は金属の温度に依存するため, グラフェン成長において CVD 温度は重要なパラメーターとなる。このことから, CVD 温度を 600~800 °C まで変化させてグラフェン成長を行った。CVD 条件については表 4.1.1 の通りである。

表 4.1.1 CVD 条件

Fe 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
60 nm	600, 650, 700, 750, 850 °C	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min

*原料ガス種：C₂H₅OH

実験結果

図 4.1.1 に Fe 触媒上でグラフェン成長させた各基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。これらの顕微鏡像から、全基板を通して多数の黒色の斑点が観察された。この黒色斑点は、CVD 温度上昇に伴い、そのサイズが大きくなっている。また、マッピング像より、層数の薄い箇所（赤いエリア）のサイズも、同様に温度上昇に伴い大きくなっていることが解る。各基板に対しレーザーを照射しラマン散乱分光を行い測定したスペクトルを図 4.1.2 に示す。ここで示されているスペクトルは、観察した領域での代表的なラマンスペクトルである。観測されたラマンスペクトルから、D、G、2D ピークが観られた。これは 2-3-3 節で述べたようにグラフェンに特有なスペクトルであり、各 CVD 温度においてグラフェンが成長していることが解る。また、図 4.1.2 より、温度増加に伴い D ピークが減少し、2D ピークが大きくなり鋭くなっていることがわかる。さらに表 4.1.2 より、750 °C では 2D ピーク位置のブルーシフトが確認出来ることから単層グラフェンが成長していることが推測される。

次に、図 4.1.3 に図 4.1.2 で測定したラマンスペクトルから算出したスペクトル強度 I_G 、 I_{2D} 、 I_D から求めた値および 2D ピークの半値幅(FWHM)を示す。図 4.1.3 において表示されるプロットは各条件で複数点観測したラマンスペクトルの平均値を表している。CVD 温度上昇に伴い、 I_{2D}/I_G 比の増加、FWHM の減少が観られ、750 °C で最大となっていることが分かる。ドメインサイズに関しては、750 °C まで温度増加に伴い拡大しているが 800 °C でほぼ飽和している。これは、750 °C において層数が少なくドメインサイズの大きなグラフェンが成長しているということを表している。

最後に、各基板の SEM 像を図 4.1.4 に示す。温度上昇により、結晶粒界のサイズが大きくなっており、表面が平滑になっていくことがわかる。しかし、750 °C から 800 °C への温度増加では、表面状態が大きく異なっており、表面ラフネスが増加している。

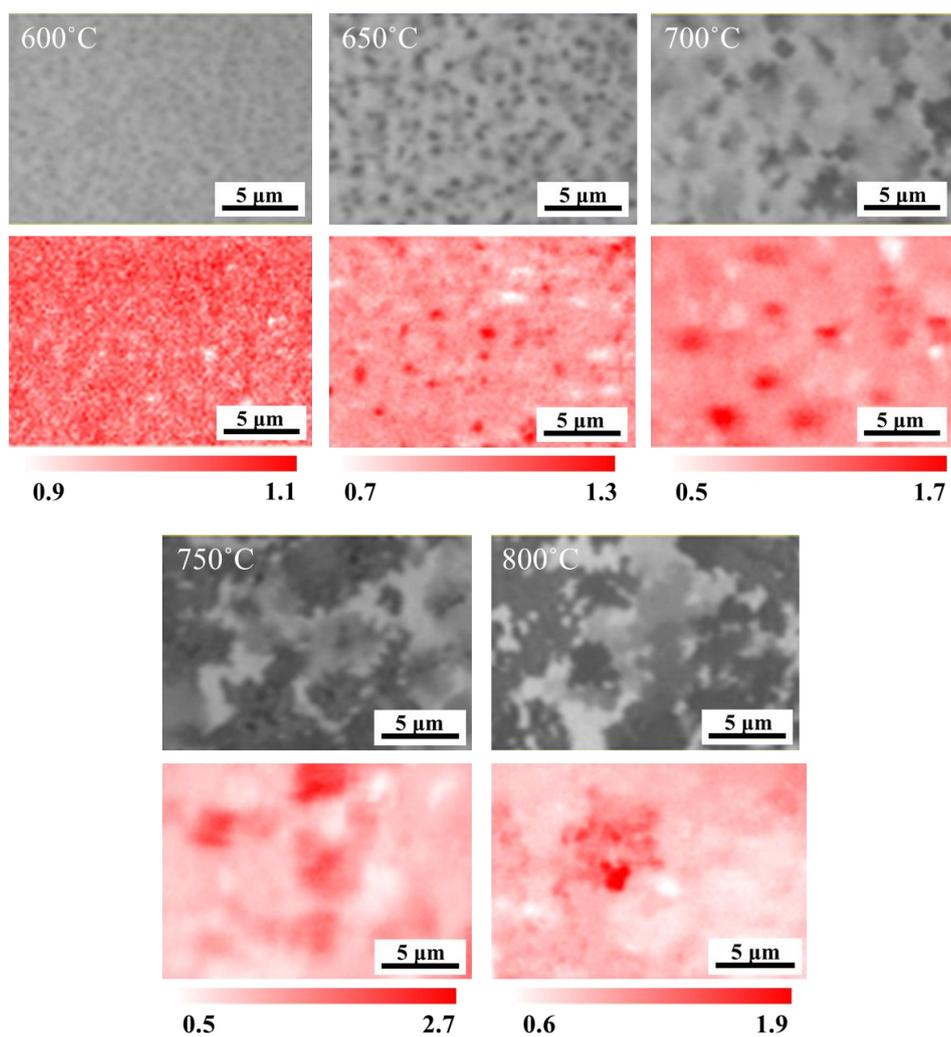


図 4.1.1 各温度で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング像(下段)

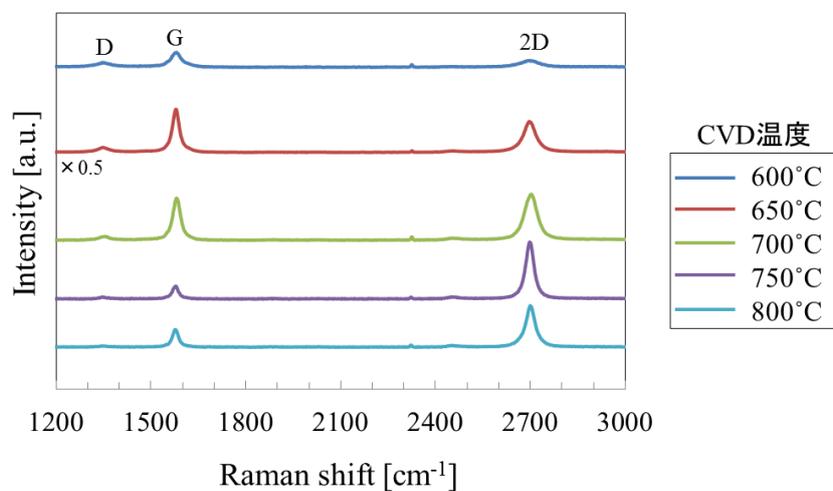
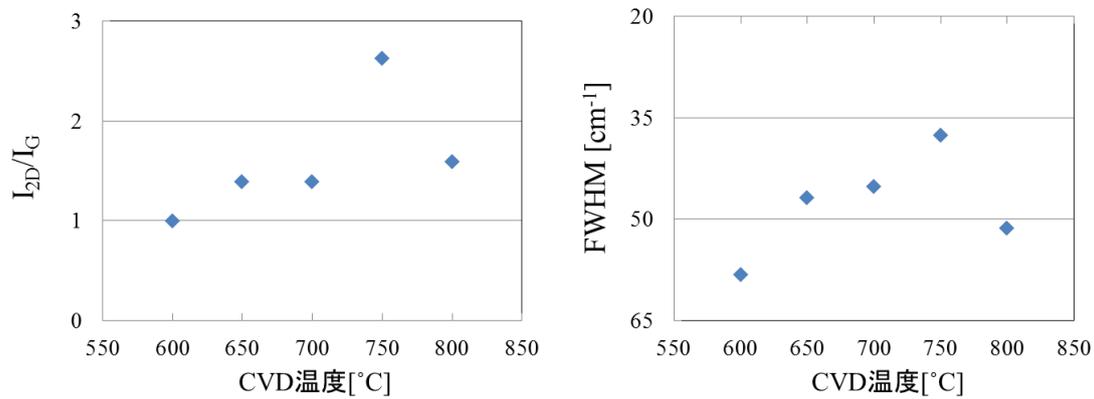
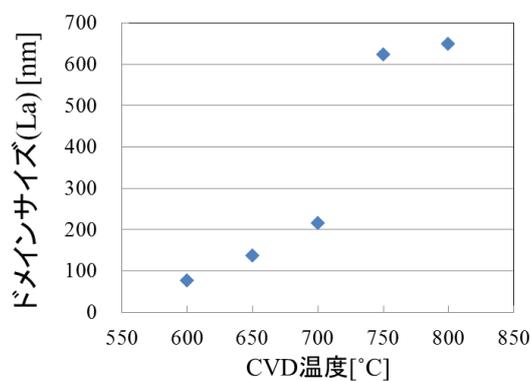


図 4.1.2 各温度で CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比

(b) FWHM(2D)

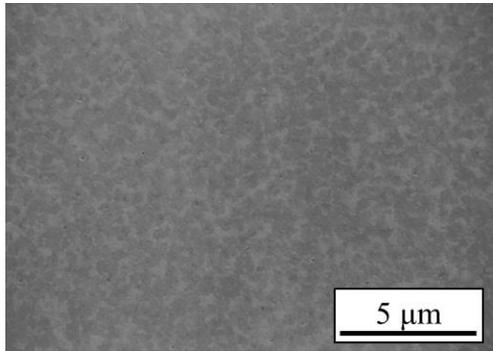


(c) ドメインサイズ(L_a)

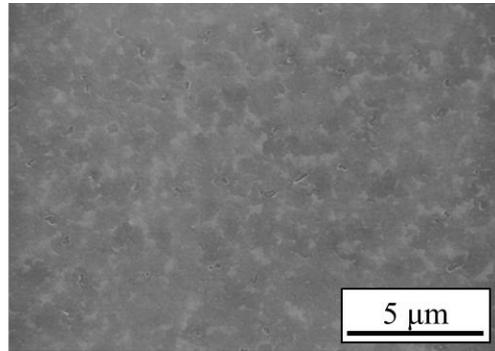
図 4.1.3 各温度で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

表 4.1.2 各 CVD 温度において成長したグラフェンの 2D ピーク位置

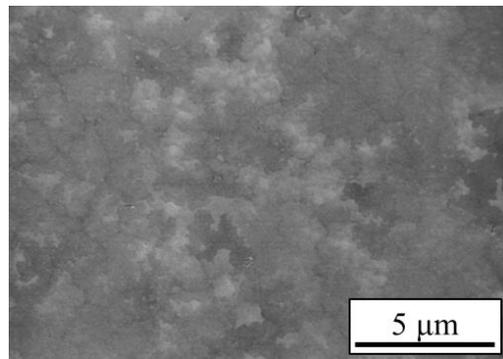
CVD Temperature (°C)	Peak position (cm^{-1})
600	2699.6 ± 2.3
650	2698.6 ± 3.0
700	2699.9 ± 2.5
750	2697.2 ± 2.5
800	2698.6 ± 4.2



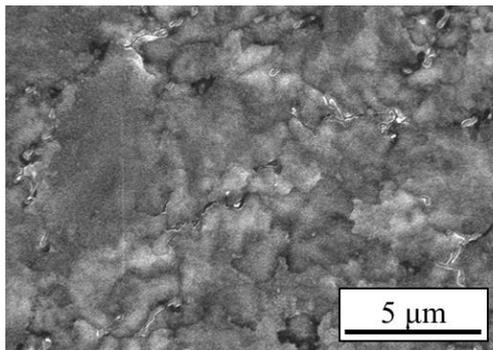
(a) 600°C



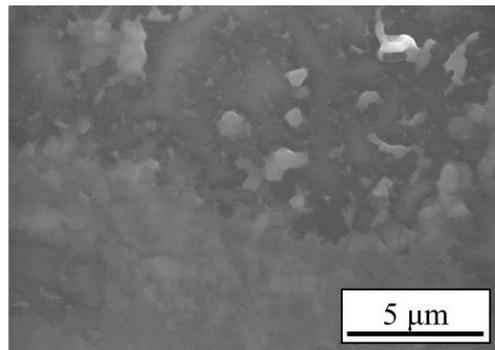
(b) 650°C



(c) 700°C



(d) 750°C



(e) 800°C

図 4.1.4 各温度で CVD を行った基板の SEM 像

4-1-2 ガス流量依存性

本手法で用いるノズル照射型減圧 CVD 法は、通常の熱 CVD 法とは異なり、ノズルから直接炭素源ガスを基板に吹き付ける。そのため、熱 CVD 法よりも、ガス流量がグラフェン成長に大きく影響を与えられとされる。そこで、本項では、ガス流量を 0.1~10.0 ml/min まで変化させてグラフェンを成長させ、特性評価を行った。成長温度は 4-1-1 項で最適温度であった 750°C で固定している。CVD 条件は表 4.1.3 の通りである。

表 4.1.3 CVD 条件

Fe 膜厚	基板温度	ガス [*] 流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
60 nm	750°C	0.1, 1.0, 2.5, 5.0, ml/min	0.5 Pa	30 min	50°C/min

原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.1.5 に各ガス流量でグラフェン成長させた基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。0.1 ml/min では多数の黒色斑点が観られるが、5.0 ml/min では、その密度がかなり小さいことがわかる。つまり、流量増加に伴い黒色斑点の密度が減少する。図 4.1.6 に図 4.1.5 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。D ピークが、流量増加によって大きくなる傾向が観られた。また、流量増加に伴いスペクトル強度が弱くなり、強度の出ない点が増加するという傾向も観察された。これは、グラフェンの成長領域が減少していることを指している。

次に、図 4.1.7 に図 4.1.6 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。 I_{2D}/I_G 比は、全流量において 2.5 前後の値をとっており、大きな変化が観られなかった。ドメインサイズに関しては、流量増加に伴い、その値が減少する傾向が観られた。以上の結果から、流量増加に伴い、ドメインサイズの小さなグラフェンが成長することがわかる。

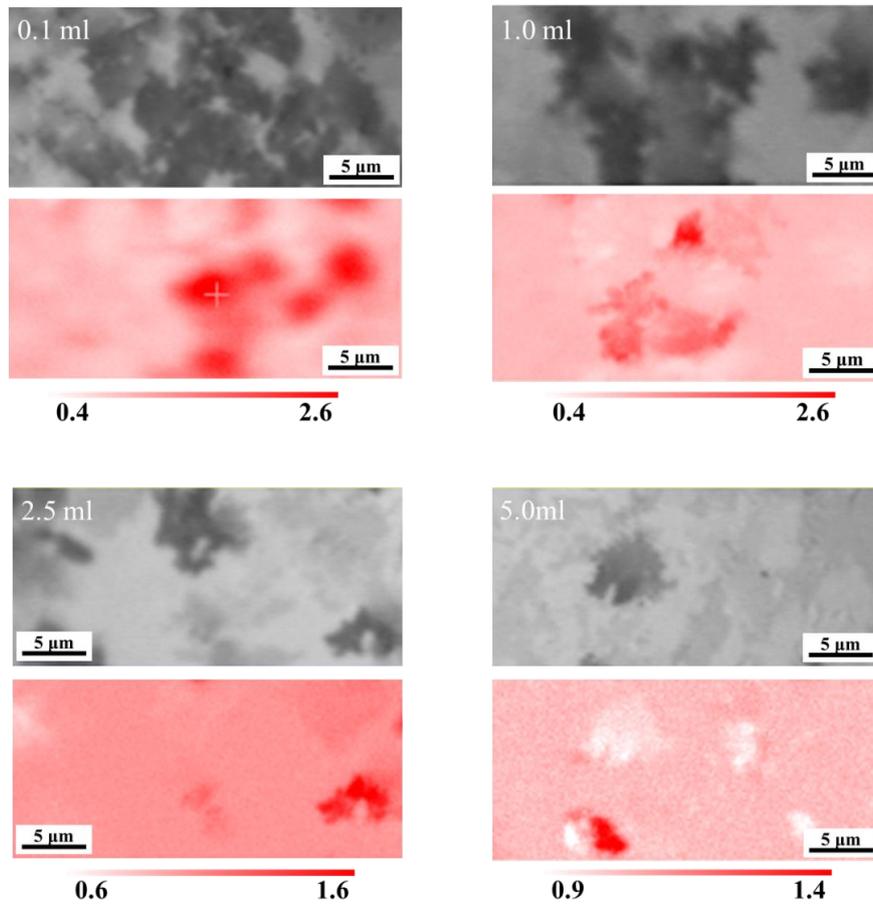


図 4.1.5 各ガス流量で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング像(下段)

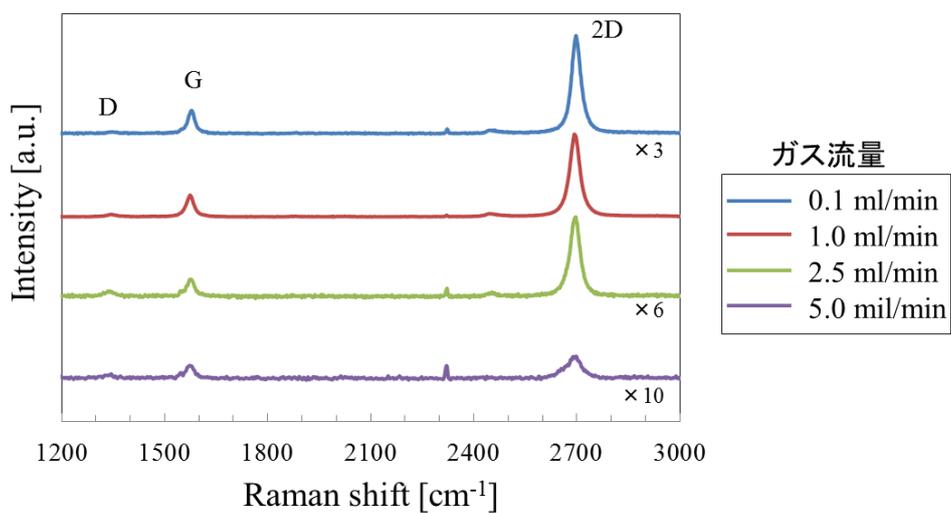
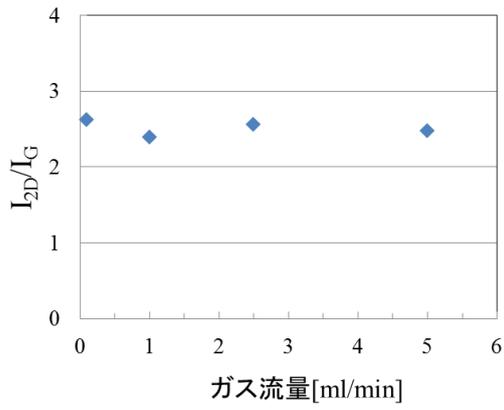
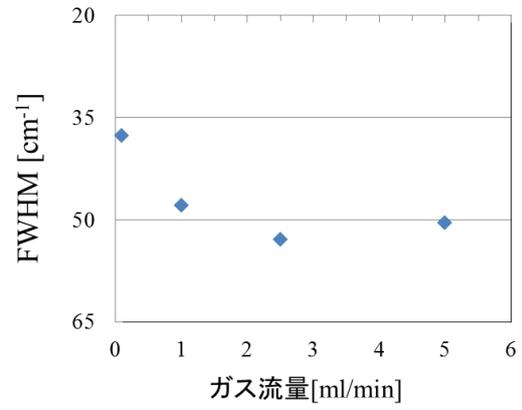


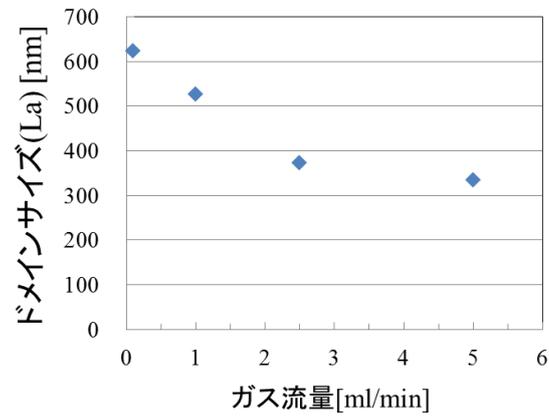
図 4.1.6 各ガス流量で CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比



(b) FWHM(2D)



(c) ドメインサイズ (L_a)

図 4.1.7 各ガス流量で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

4-1-3 CVD 圧力依存性

CVD 圧力は基板に入射する炭素原子数と密接な関係がある。そのため本項では、CVD 圧力がどのようにグラフェン成長に影響を与えるか調べた。圧力を 0.1~4.0 Pa まで変化させ実験を行った。成長温度、ガス流量については、4-1-1 項、4-1-2 項で最適条件であった、750 °C、0.1 ml/min に固定した。CVD 条件は表 4.1.4 の通りである。

表 4.1.4 CVD 条件

Fe 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
60 nm	750 °C	0.1 ml/min	0.1, 0.5, 2.0, 4.0 Pa	30 min	50 °C/min

原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.1.8 に各ガス流量でグラフェン成長させた基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。圧力が増加するのに従い、OM 像中の黒色斑点のサイズが大きくなり、4.0 Pa では基板全面がこれに覆われている。また、マッピング像より、層数の薄い領域(赤点)のサイズは、どの圧力においても大きな変化は見られず、 I_{2D}/I_G の最大値は、0.5 Pa で最大となっている。図 4.1.9 に図 4.1.8 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。0.5 Pa で G ピークに対する 2D ピークの大きさが最大となっており、その半値幅も小さくなっていることが解る。

次に、図 4.1.10 に図 4.1.9 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。0.5 Pa では、 I_{2D}/I_G 比が最も高く FWHM が小さいことから、層数の薄いグラフェンが成長していることがわかるのに対し、0.5 Pa 以外の圧力では I_{2D}/I_G 比が低下しており、FWHM も大きい。ドメインサイズに関しては、圧力を変化させても大きな変化は見られなかった。以上のことから、圧力を増加させると、ドメインサイズに変化は見られないが、グラフェンの層数が厚くなることが解る。

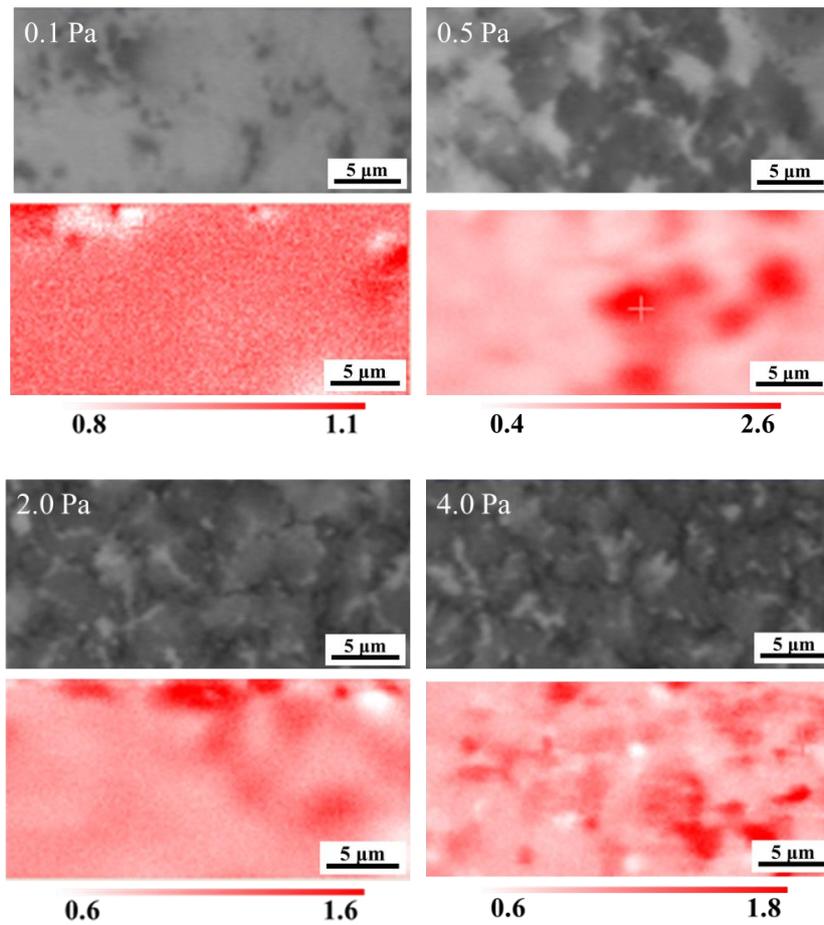


図 4.1.8 各圧力で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング(下段)

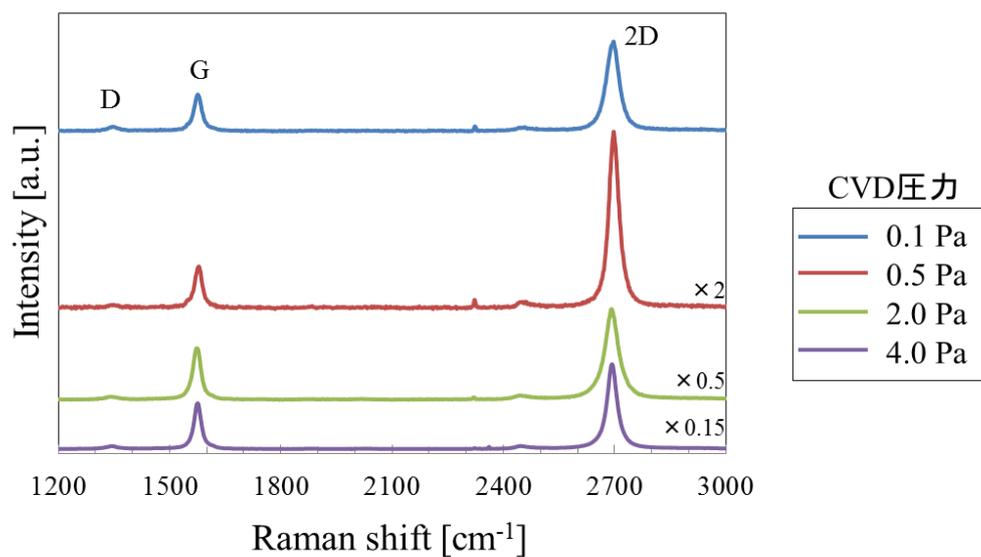


図 4.1.9 各圧力で CVD を行った基板のラマンスペクトル

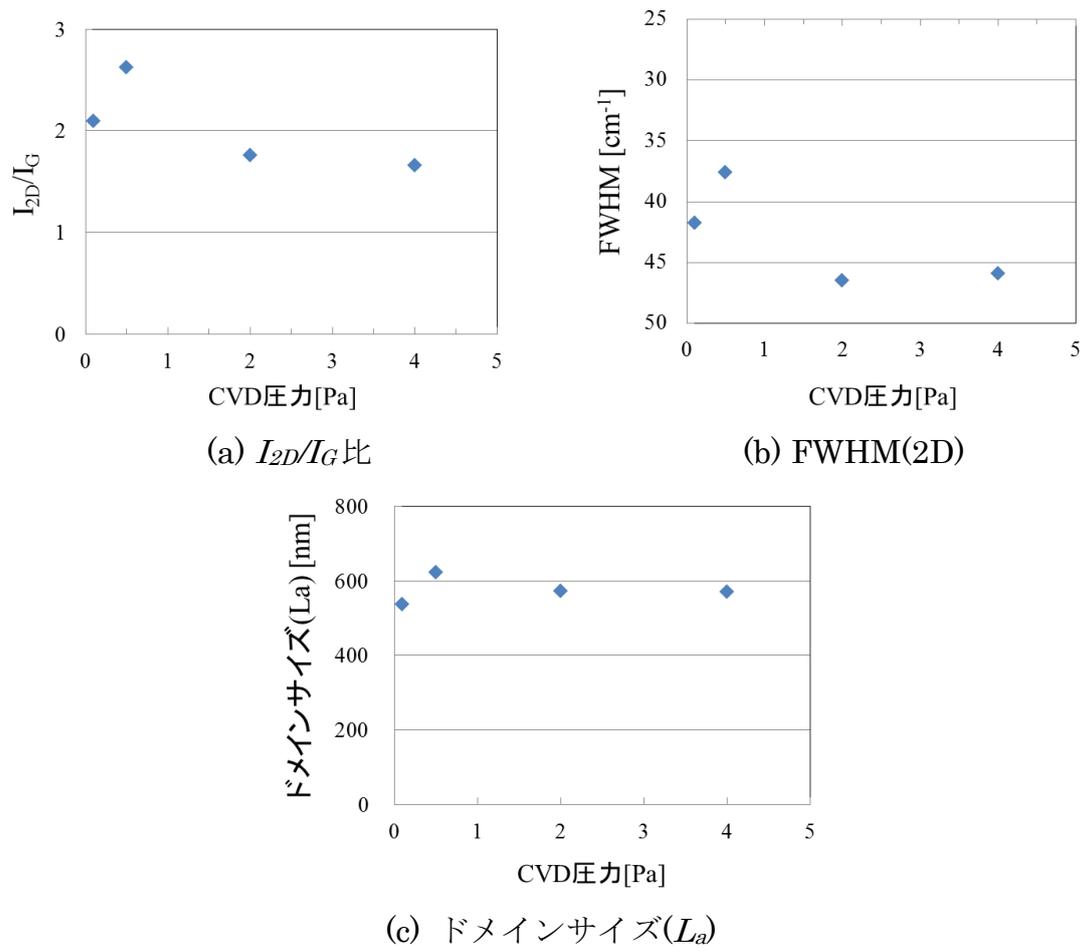


図 4.1.10 各圧力で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

4-1-4 結果のまとめ

以上、Fe 触媒を用いた場合のグラフェン成長特性について述べた。これらの結果をまとめると以下の通りになる。

- ・ CVD 温度依存性

CVD 温度を増加させると、成長するグラフェンの層数が減少し、ドメインサイズが増加した。この傾向は、700°C から 750°C への温度増加で顕著に現れた。しかし、800°C への温度増加は、層数が厚くなる結果となった。

- ・ 原料流量依存性

原料であるエタノールの流量増加に伴い、 I_{2D}/I_G 比に変化は観られなかったが、ドメインサイズが減少した。

- ・ 圧力依存性

圧力増加に伴い、グラフェンの層数増加が確認された。一方、ドメインサイズについては、どの圧力帯でも変化が観られなかった。

以上の結果に関する考察は、4-9-1 項でまとめ行う。

4-2 Ni 触媒上でのグラフェン成長

4-1 節では、Fe 触媒上のグラフェンの成長特性について述べた。本節では、Ni 触媒上のグラフェン成長について同様の依存性について調べた結果について述べる。

4-2-1 CVD 温度依存性

Ni 触媒も、Fe に及ばないものの大きな炭素固溶限を持っており、同様に炭素原子が固溶、表面偏析することによりグラフェンが成長する [23]。そのため、Ni 触媒においても CVD 温度は重要なパラメーターとなる。このことから、CVD 温度を 650~850 °C まで変化させてグラフェン成長を行った。CVD 条件については表 4.2.1 の通りである。

表 4.2.1 CVD 条件

Ni 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
100 nm	650, 750, 850 °C	0.1 ml/min	0.1 Pa	30 min	50 °C/min

*原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.2.1 に各 CVD 温度でグラフェン成長させた基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。OM 像より、650 °C では黒色の小さな点しか見られないのに対し、750 °C、850 °C では黒色の領域が観察された。この表面状態は、Fe 触媒と大きく異なっている点である。また、温度が上昇するにつれ、黒色領域のサイズが大きくなっていることがわかる。750 °C、850 °C で観察される黒色領域は、図 4.2.2 に示されるような、基板中央(ノズル直下)の円形模様内でのみ観察され、それ以外の箇所は、650 °C で見られるような黒色の小さな点が観察された。マッピング像からは、OM 像中の黒色領域に対応して、グラフェンが成長していることがわかる。図 4.2.3 に図 4.2.1 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。650 °C では、D、G、2D ピークが観察されず、グラフェンの成長が見られなかったのに対し、750 °C、850 °C ではグラフェンの成長が確認でき、温度上昇に伴い、D ピークの減少、2D ピークの増大が見られた。

次に、図 4.2.4 に図 4.2.3 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。650 °C については、成長が見られなかったため、解析を行っていない。 I_{2D}/I_G 比、ドメインサイズともに、750 °C から 850 °C にかけて値が増加していることがわかり、温度上昇によって、成長したグラフェンの層数が減少、ドメインサイズが拡大していることが解る。

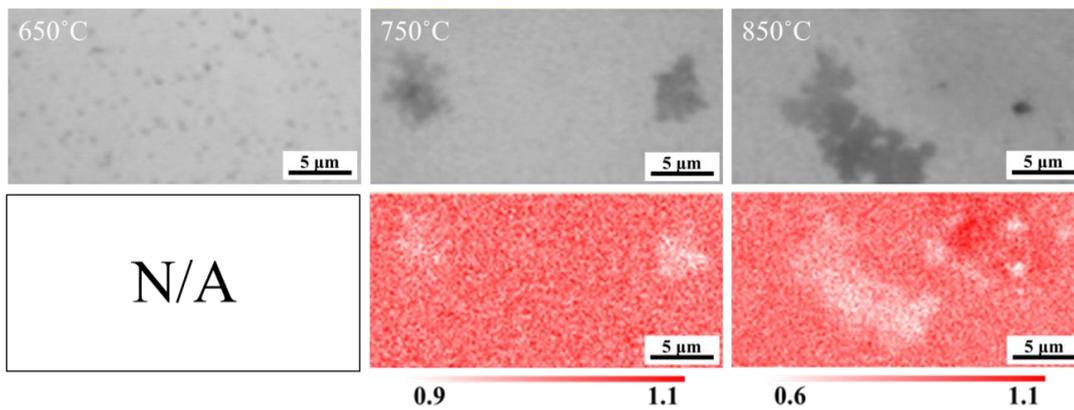


図 4.2.1 各温度で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング(下段)



図 4.2.2 Ni 触媒上でグラフェン成長させた基板表面の様子

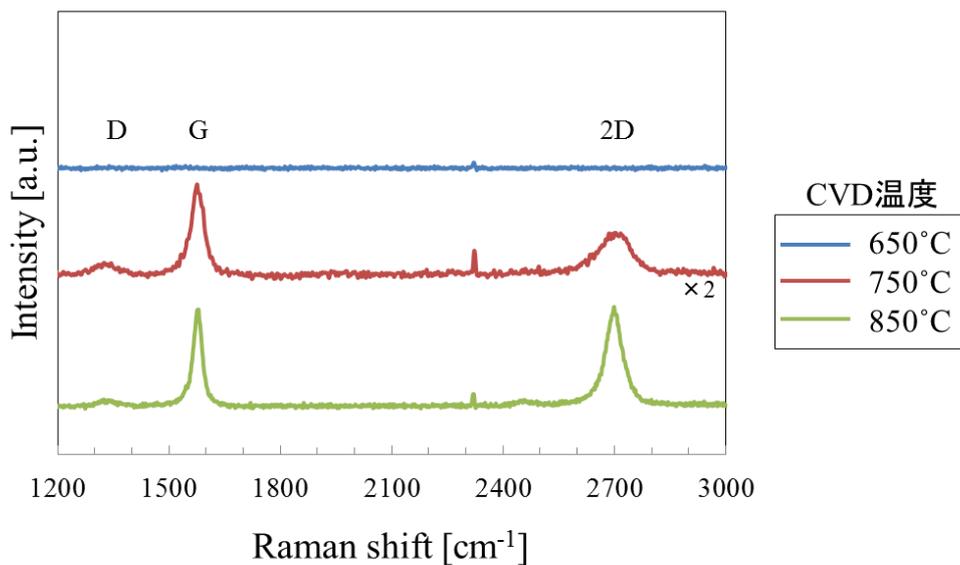
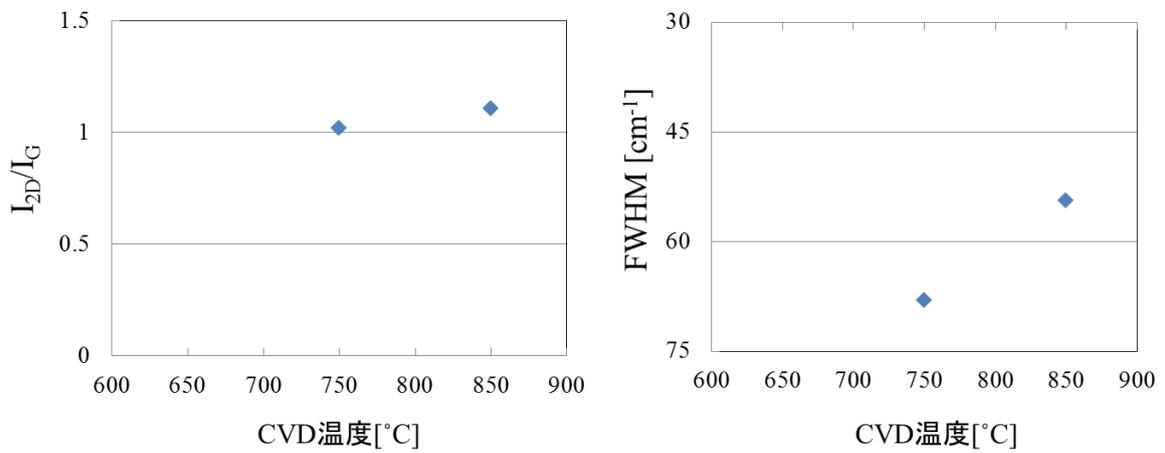
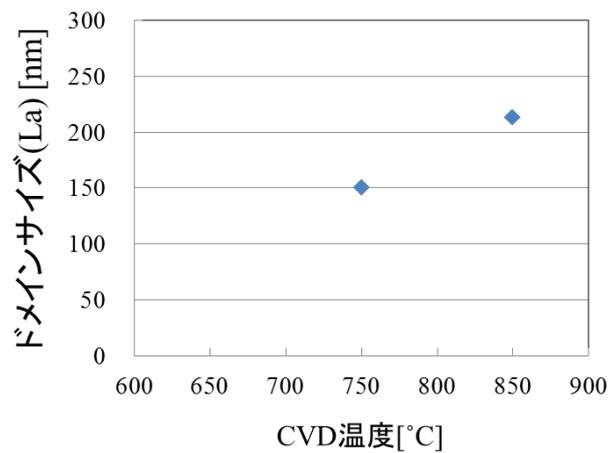


図 4.2.3 各温度で CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比

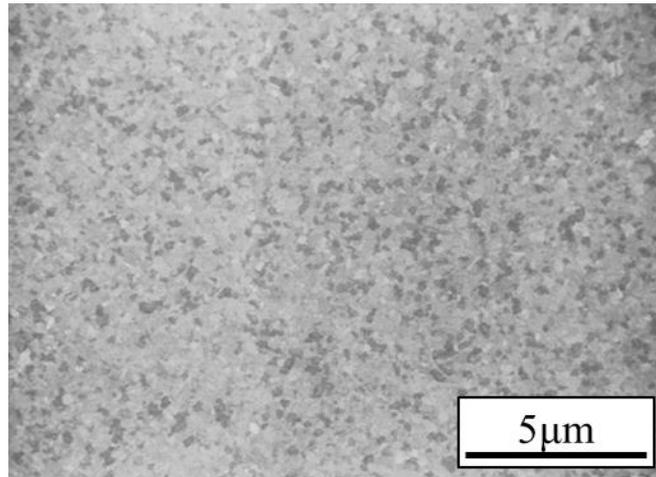
(b) FWHM(2D)



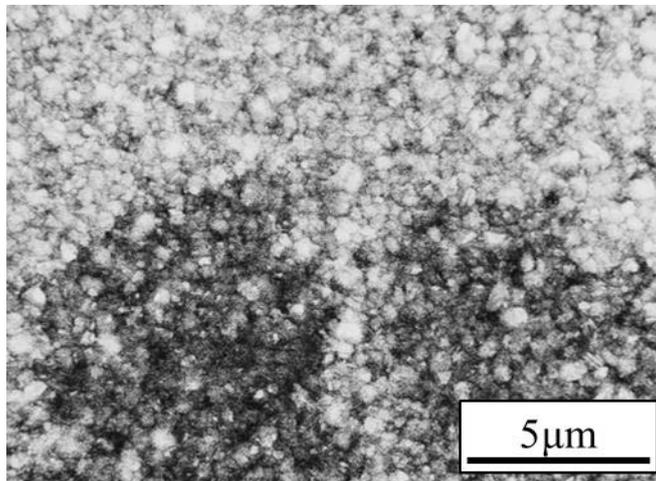
(c) ドメインサイズ(L_a)

図 4.2.4 各温度で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

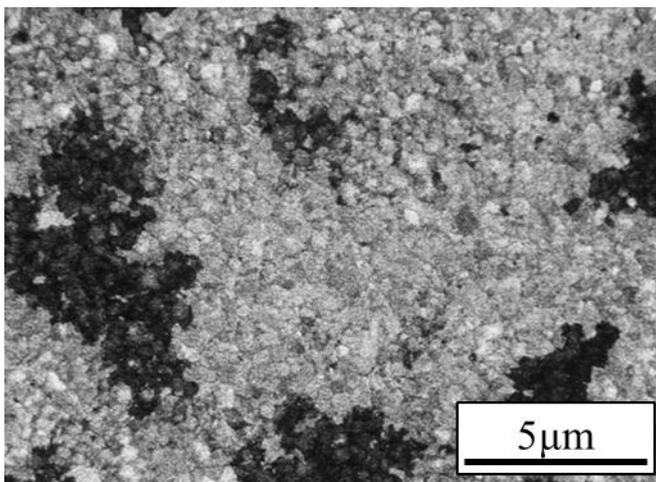
最後に、図 4.2.5 にグラフェン成長後の SEM 像を示す。これらからも、OM 像で見られるような黒色領域が観察され、温度の増加によって成長領域が拡大していることがわかる。また、650°C と 750°C では、結晶粒径のサイズが大きく異なり、750°C のほうが大きいことが解った。



(a) 650°C



(b) 750°C



(c) 850°C

図 4.2.5 各 CVD 温度で CVD を行った基板の SEM 像

4-2-2 ガス流量依存性

本項では、ガス流量依存性について調べた結果を示す。ガス流量を 0.1~5.0 ml/min まで変化させてグラフェン成長を行った。成長温度は 4-2-1 節の Fe 触媒を用いた場合において最適温度であった 850 °C で固定している。CVD 条件は表 4.2.2 の通りである。

表 4.2.2 CVD 条件

Ni 膜厚	基板温度	ガス [*] 流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
100 nm	850 °C	0.1, 1.0, 2.5, 5.0, ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min

※原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.2.6 に各ガス流量でグラフェン成長させた基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。OM 像より、流量が増加すると、黒色領域のサイズが減少しており、それに伴い、マッピング像でも、成長領域が減少していることがわかる。これは Fe 触媒と同様な傾向である。図 4.2.7 に図 4.2.6 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。0.1 ml/min のスペクトルと比較して、1.0, 2.5 ml/min では D ピークが増加傾向にあり、さらに、スペクトルの強度が低下している。2D ピークに関しては大きな変化はみられなかった。さらに流量を増やすと 5.0 ml/min では、D, G, 2D ピークが観察されなくなった。

次に、図 4.2.8 に図 4.2.7 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。2.5, 5.0 ml/min では、ピークの見られるスペクトル数が少ない、またはピークがでなかったため、解析は行っていない。0.1 から 1.0 ml/min に流量が増加するに従い、 I_{2D}/I_G 比は変化が見られないが、ドメインサイズは大きく減少した。以上の結果から、流量を増加させると、グラフェンのドメインサイズが減少、つまり、成長領域が減少し、グラフェンの成長効率が低下することが解った。

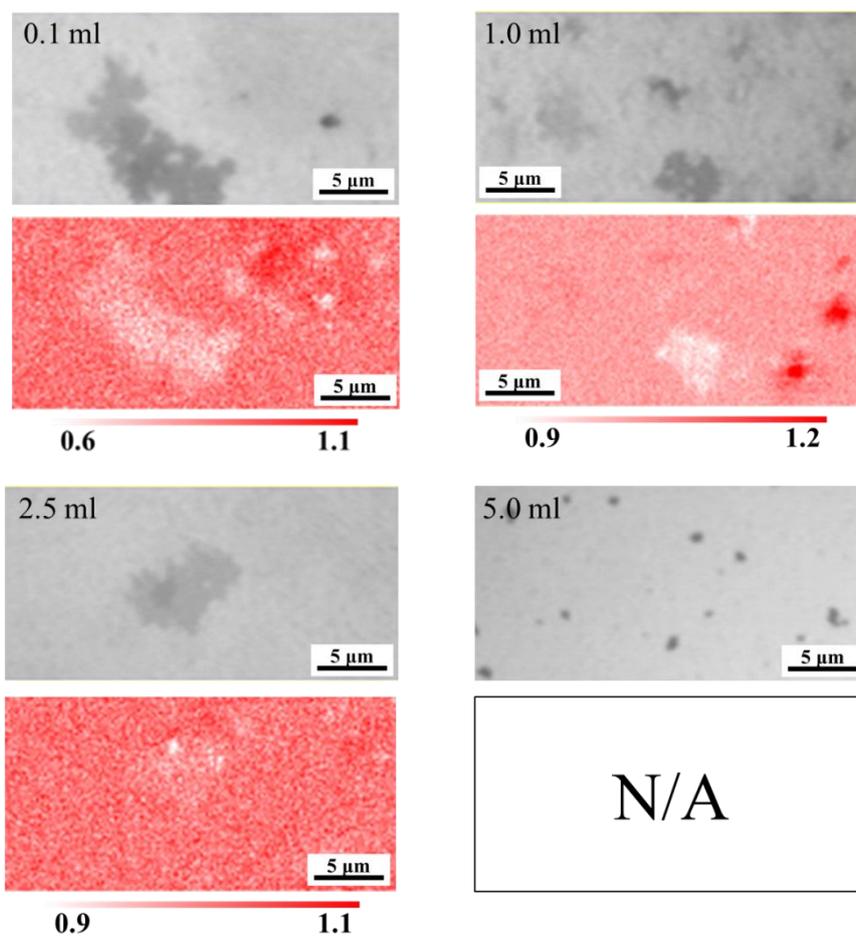


図 4.2.6 各ガス流量で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング(下段)

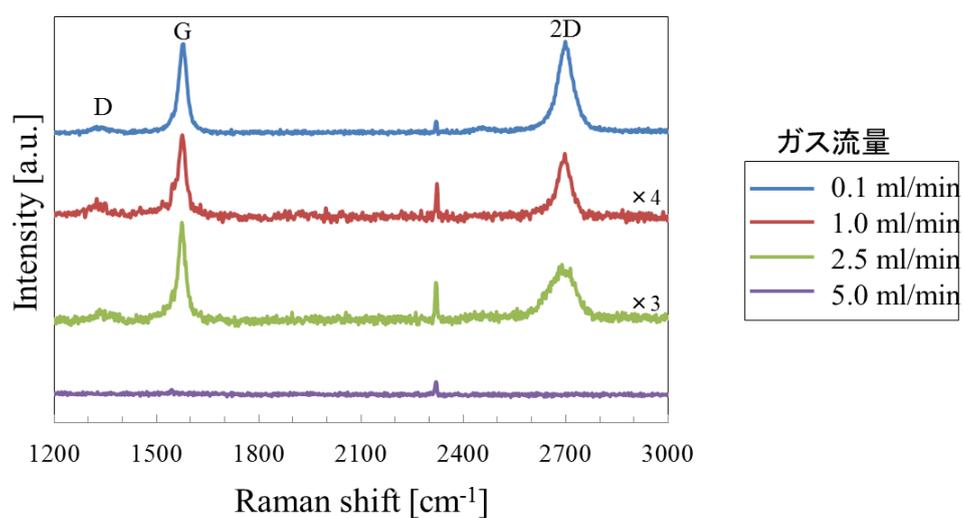
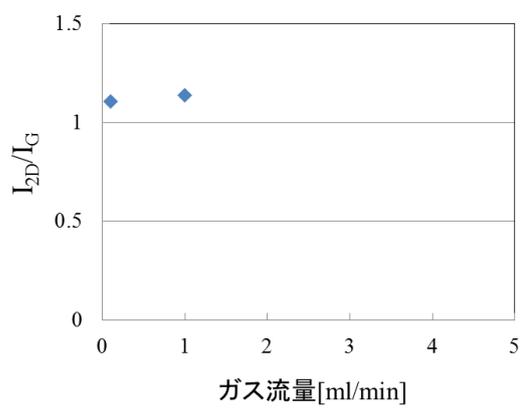
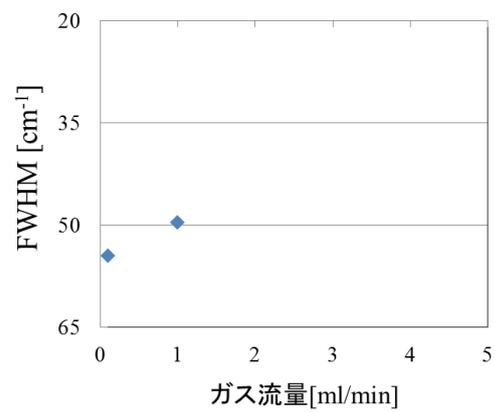


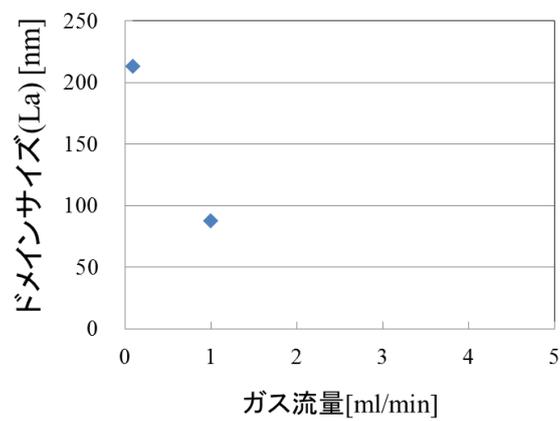
図 4.2.7 各ガス流量で CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比



(b) FWHM(2D)



(c) ドメインサイズ (L_a)

図 4.2.8 各ガス流量で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

4-2-3 CVD 圧力依存性

本項では、CVD 圧力依存性について調べた結果を示す。CVD 圧力を 0.1~4.0 Pa まで変化させてグラフェン成長を行った。成長温度、ガス流量については、4-2-1 項, 4-2-2 項で最適温度であった 850 °C, 0.1 ml/min で固定している。CVD 条件は表 4.2.3 の通りである。

表 4.2.3 CVD 条件

Ni 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
100 nm	850 °C	0.1 ml/min	0.1, 0.5, 2.0, 4.0 Pa	30 min	50 °C/min

*原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.2.9 に各 CVD 圧力でグラフェン成長させた基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。0.1 Pa では、黒色領域のサイズが小さいが、圧力を増加させるのに従って、黒色領域のサイズが大きくなっていることがわかる。さらに、4.0 Pa ではその密度も高い。また、マッピング像からもグラフェンの成長領域が広がっていることが確認でき、0.1~2.0 Pa と 4.0 Pa では、成長特性に大きな違いがみられる。4.0 Pa では、それ以下の圧力帯では見られなかった層数の薄い箇所(赤い領域)が確認できる。図 4.2.10 に図 4.2.9 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。圧力増加に伴って、D ピークが減少しており、4.0 Pa では G ピークに対する 2D ピークの強度が非常に大きくなっており、その形状が鋭いことがわかる。

次に、図 4.2.11 に図 4.2.10 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。圧力増加に従って、 I_{2D}/I_G 比増加、FWHM の減少が見られることから、層数が減少していることがわかる。ドメインサイズに関しては、4.0 Pa で大きく向上していることがわかる。以上の結果から、圧力を増加させると、層数が薄く、ドメインサイズの大きなグラフェンが成長することが解った。

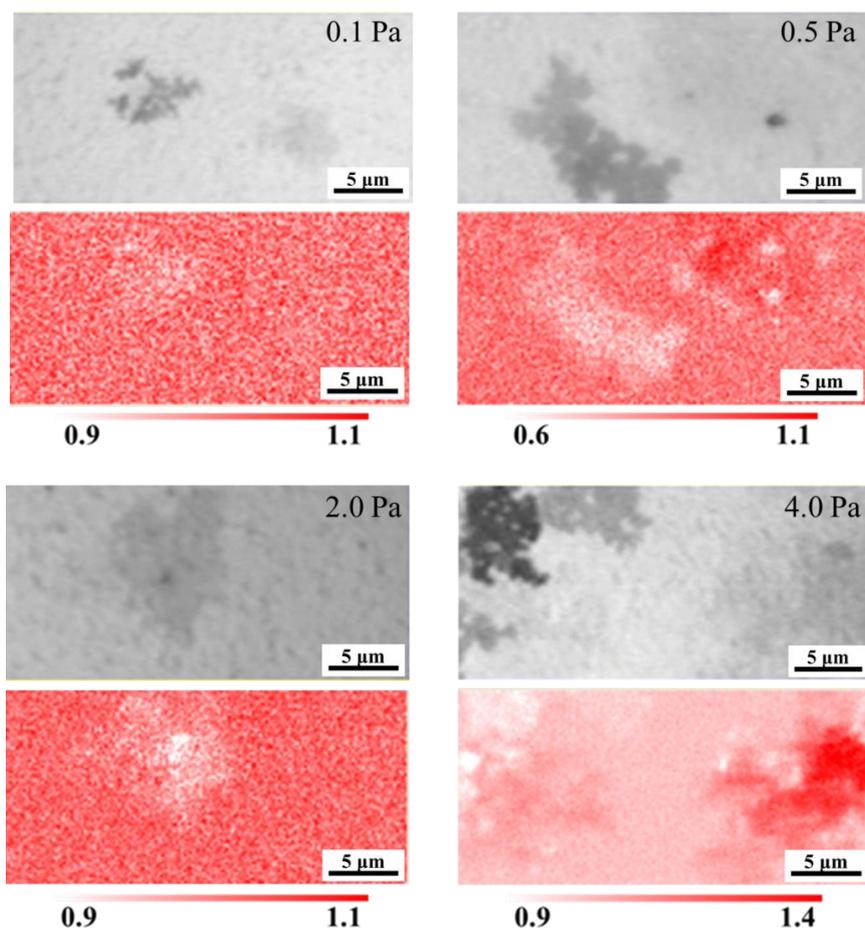


図 4.2.9 各 CVD 圧力で CVD を行った基板の光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング(下段)

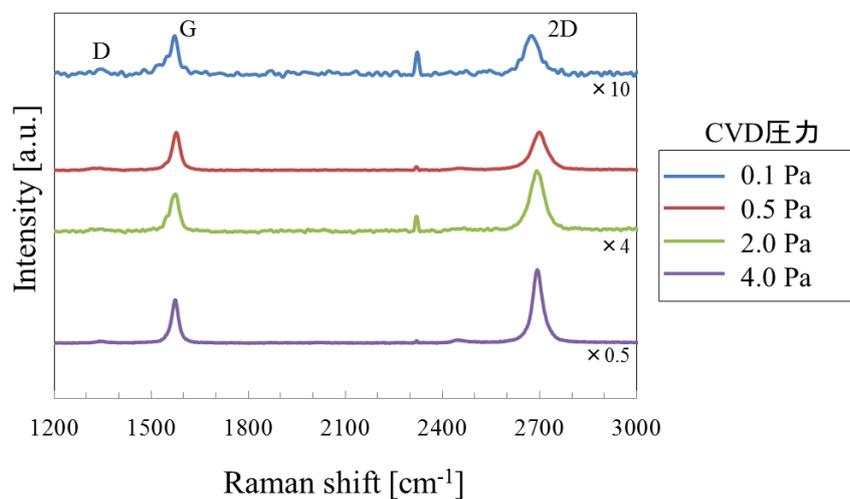
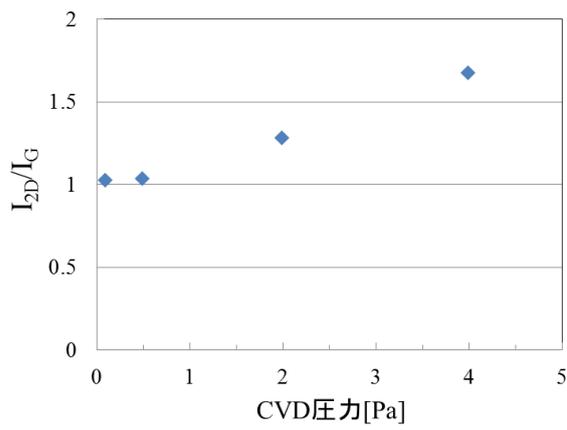
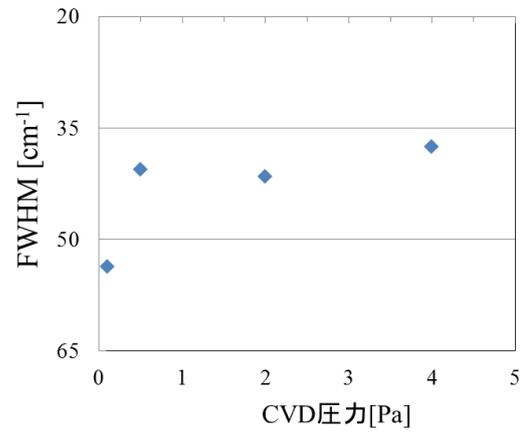


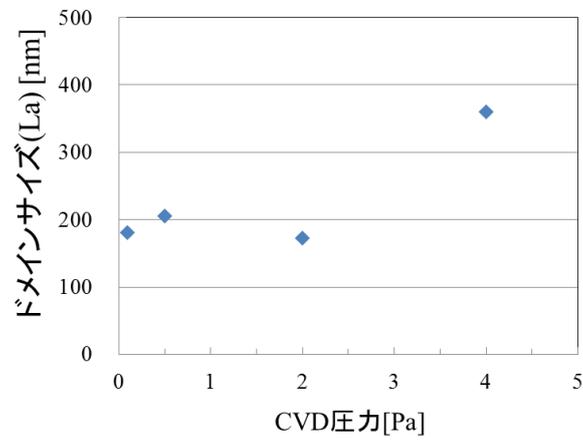
図 4.2.10 各 CVD 圧力で CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比



(b) FWHM(2D)



(c) ドメインサイズ(L_a)

図 4.2.11 各 CVD 圧力で CVD を行った基板のラマンスペクトル解析結果

4-2-4 結果のまとめ

本節では、Ni を触媒に用いた場合のグラフェン成長特性を示した。以上の結果をまとめると以下の通りになる。

- ・ CVD 温度依存性

650°C ではグラフェン成長が確認されなかった。一方 750, 850°C ではグラフェンの成長が観られ、その温度を増加させると層数が減少し、ドメインサイズが増加した。このことから、Ni 触媒では Fe よりも高い成長温度が必要であると考えられる。

- ・ 原料流量依存性

流量増加に伴い、ドメインサイズが減少した。また、1 ml/min 以降では全くグラフェンの成長が観られなかった。ドメインサイズの減少は、Fe 触媒と同様の傾向である。

- ・ 圧力依存性

圧力増加に伴い層数が減少し、ドメインサイズが増加した。特に、4.0 Pa でこの傾向が顕著に現れた。これは、Fe 触媒の傾向とは異なる結果であった。

以上の結果に関する考察は、4-9-1 項でまとめ行う。

4-3 Cu 触媒上でのグラフェン成長

4-1, 4-2 節では炭素固溶限の大きな遷移金属である Fe, Ni 触媒を用いてグラフェン成長を行ったが, グラフェンは炭素固溶限の小さな金属上でも成長する[14]。この場合の成長メカニズムは第 2 章で述べたように固溶限の大きな遷移金属とは異なり, 炭素原子が触媒内にほとんど固溶せず表面拡散, 会合反応が支配的となる。Fe, Ni においては本手法でもグラフェン成長が観察されたが, ここでは炭素固溶限が小さく, グラフェン成長触媒としてしばしば使用されている銅 (Cu) を用いてもグラフェンが成長するか調査した。CVD 条件を表 4.3.1 に示す。

表 4.3.1 CVD 条件

Cu 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
100 nm	850 °C	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min

※原料ガス種 : C₂H₅OH

実験結果

図 4.3.1 に Cu 触媒上でグラフェン成長させた各基板の光学顕微鏡像と, OM 像内の印の箇所を測定したラマンスペクトルを示す。OM 像中では, 多数の穴が観察され, Fe と Ni と異なることが解った。さらに, この穴の箇所のラマンスペクトルを観てみると, D, G, 2D 以外のピーク(●)が観察された。この 950 cm⁻¹ 付近に観察されるピークは, Si による非共鳴ラマン散乱に起因する。よってこの穴は, 触媒層下にある SiO₂/Si 基板が現れていることを意味する。図 4.3.2 にこの基板の SEM を示す。SEM 像中においても, 触媒表面に多数の穴が観られ, OM 像の傾向と一致した。この穴は, 触媒金属が凝集することによって形成されたと考えられる。このことから, Cu 触媒上ではグラフェンが成長していないことが解る。

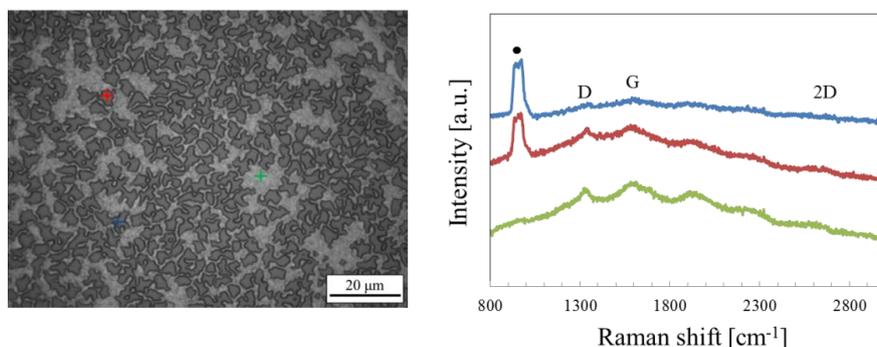


図 4.3.1 Cu 触媒を用いて CVD を行った基板の光学顕微鏡像とラマンスペクトル

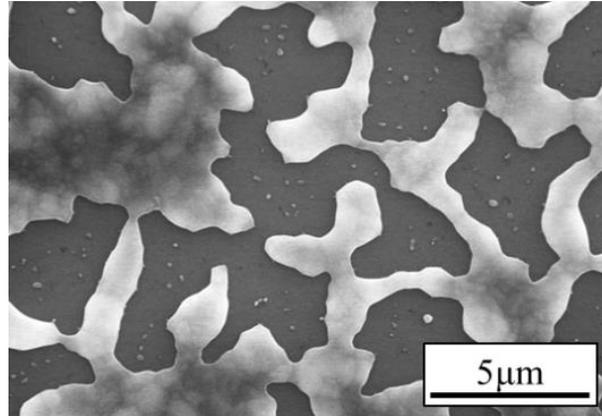


図 4.3.2 Cu 触媒を用いて CVD を行った基板の SEM 像

4-4 炭素源ガス種による影響

4-4-1 実験概要

1-5 節で述べたように、炭素源に用いるガス種によりグラフェンの成長特性が異なることが報告されている [28]。4-1, 4-2, 4-3 節で Fe, Ni, Cu 触媒の成長特性を調査した結果、Fe 触媒が高効率なグラフェン成長を実現できることがわかった。そこで、本手法における最適炭素源ガスを検討するために、Fe 触媒上で、エタノール(C_2H_5OH)、メタン(CH_4)を用いグラフェン成長を行った。炭素源種による違いを比較するために、エタノールでは 4-1 節で最も成長特性の良好であった条件($750^\circ C$, 0.1 ml/min , 0.5 Pa)で成長させたデータを再提示する。メタンについては、成長温度をエタノールと同じ成長条件で CVD を行った。その後、メタンの CVD 温度、流量を変化させた。CVD 条件は、表 4.4.1 の通りである。

表 4.4.1 CVD 条件

炭素源	触媒金属	基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
C_2H_5OH *	Fe 60 nm	$750^\circ C$	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	$50^\circ C/\text{min}$
CH_4	Fe 60 nm	$750, 850^\circ C$ C	$0.1, 0.2, 0.5,$ 1.0 ml/min	0.5 Pa	30 min	$50^\circ C/\text{min}$

※ここで示す結果は、4-1 節で既に提示したものである。

4-4-2 実験結果

まず始めに、図 4.4.1 に上で述べたようにエタノールでの最適グラフェン成長条件($750^\circ C$, 0.1 ml/min , 0.5 Pa , 30 min, $50^\circ C/\text{min}$)にメタンの CVD 条件を統一し、実験を行った後の基板の光学顕微鏡を示す。Fe 触媒上でエタノールを用いてグラフェン成長を行うと、黒色斑点が基板全面にみられるのに対して、メタンを用いた場合、黒色斑点がみられず、黒色の小さな点が基板全面で確認された。使用する炭素源ガスによって、基板の表面状態が大きくことなることがわかる。図 4.4.2 に図 4.4.1 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。メタンを使用した場合、G, 2D ピークを確認することができず、グラフェンが成長していないことがわかった。さらに、図 4.4.3 に示した SEM 像から、メタン CVD の基板では、表面上にくぼみが多数観察されており、グラフェン成長基板とは大きく異なっている。図 4.4.4 に加熱処理のみを施した基板 (Fe 60

nm 蒸着済み) の SEM 像を示す。この SEM 像とメタン CVD を行った基板の SEM 像[図 4.4.3 (b)]を比較してみると、表面状態が非常に類似している。このことから、750°C ではメタンの熱分解により生じる生成物が触媒薄膜上に堆積しておらず、メタンの熱分解が不十分であると考えられる。

そこで次に、メタン CVD の成長温度を 750°C から 850°C に上げ、さらに流量を 0.1~1.0 ml/min まで変化させ CVD を行った基板の光学顕微鏡像を図 4.4.5 に示す。CVD 温度の増加による大きな変化はみられなかった。流量増加による変化は、黒色の点の密度が減少していることであるが、顕著な違いは観察されなかった。図 4.4.6 に図 4.4.5 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。こちらにも、エタノールと同じ実験条件のときのように、グラフェンの成長は全くみられなかった。この結果は、本実験条件ではメタンの分解が十分進んでいないことを示している、メタンを用いるグラフェン成長では、CVD 温度をさらに高くする必要があると考えられ、本研究で用いる CVD 法でのグラフェン成長には、エタノールが炭素源ガスとして適していると考えられる。

4-4-3 結果のまとめ

以上の結果をまとめると以下の通りになる。

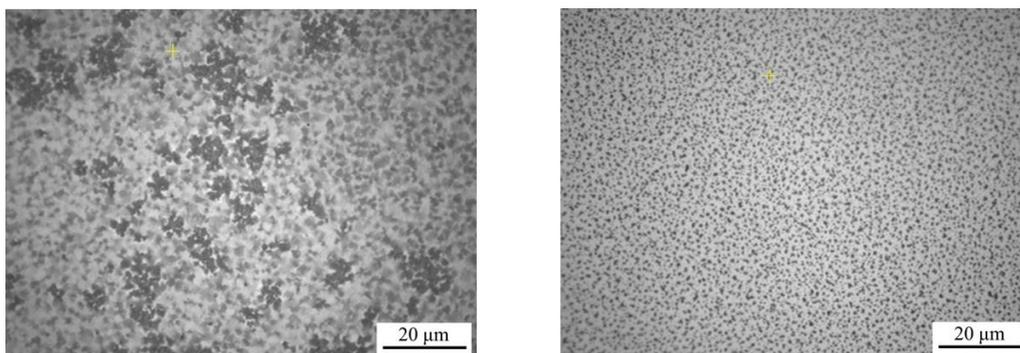
・原料ガス種による違い

メタンを原料として使用した場合、エタノールでの成長条件と同条件ではグラフェンが成長しなかった。さらに、成長温度を 750°C から 850°C に上昇させても成長は確認できず、流量を変化させても同様の結果となった。

この結果は、エタノールの場合と比較してメタンではグラフェン成長が困難であることを示している。

以上から、本手法においては、CVD 温度をさらに上げない限りメタンによるグラフェン成長は困難であると言える。

以上の結果に関する考察は、4-9-2 項で行う。



(a)エタノール CVD

(b)メタン CVD

図 4.4.1 各炭素源を用いて CVD を行った基板の光学顕微鏡像

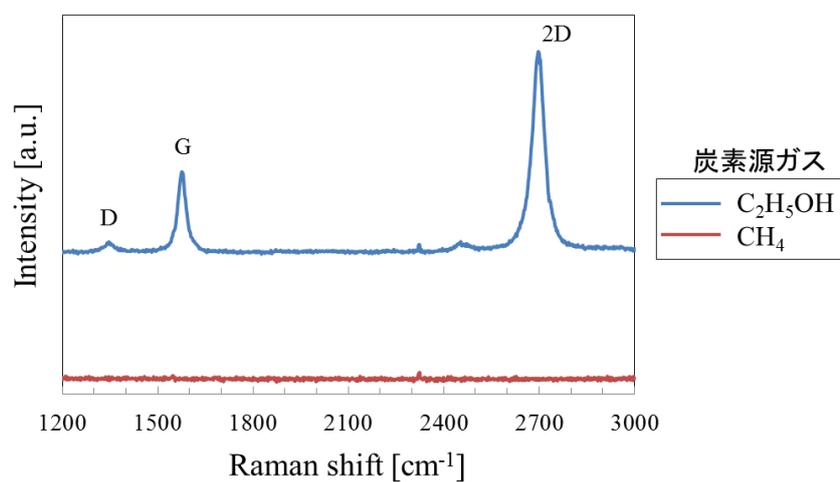
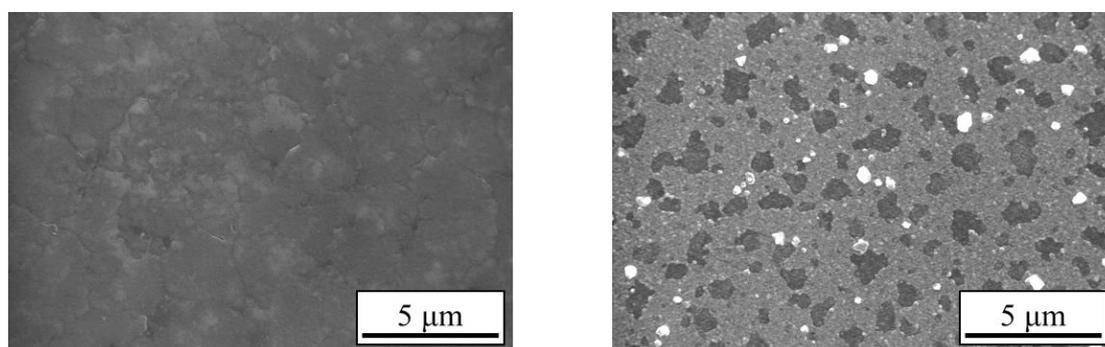


図 4.4.2 各炭素源を用いて CVD を行った基板のラマンスペクトル



(a)エタノール CVD

(b)メタン CVD

図 4.4.3 各炭素源を用いて CVD を行った基板の SEM 像

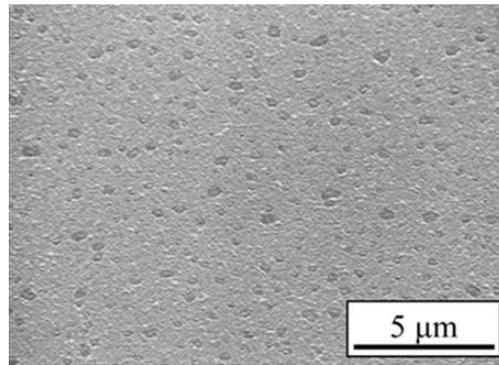
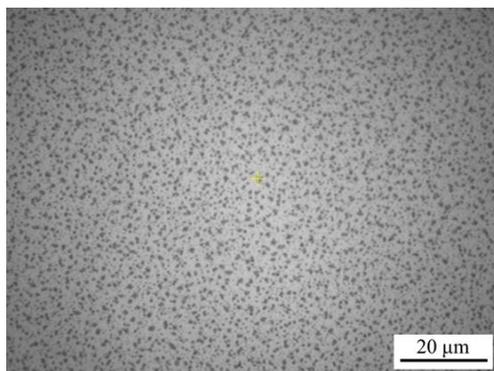
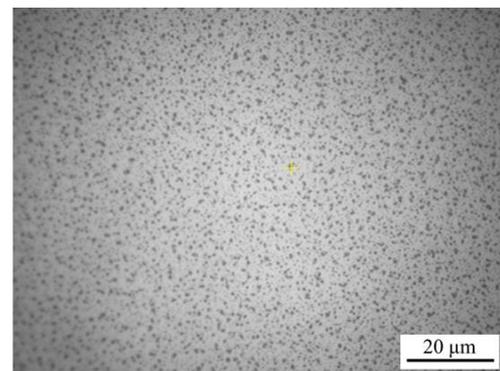


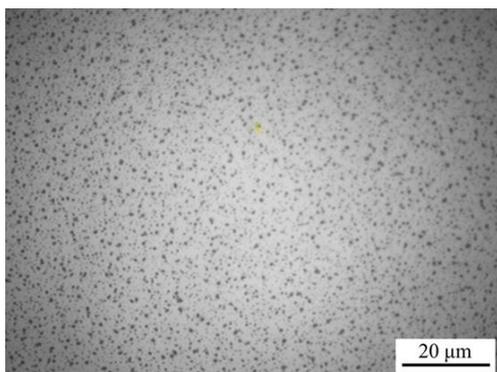
図 4.4.4 炭素源ガスを流さず加熱処理のみを施した基板の SEM 像
(Fe 60 nm 蒸着済み)



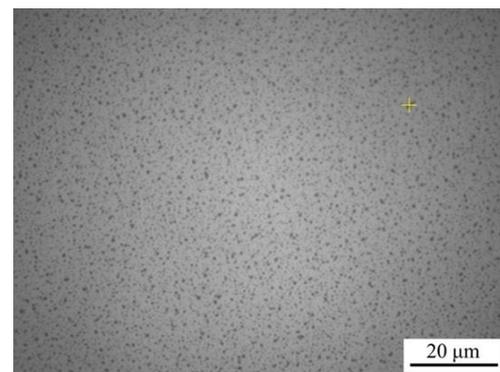
(a) 0.1 ml/min



(b) 0.2 ml/min



(c) 0.5 ml/min



(d) 1.0 ml/min

図 4.4.5 各メタン流量における CVD 後の基板表面の光学顕微鏡像
(CVD 温度 : 850 °C)

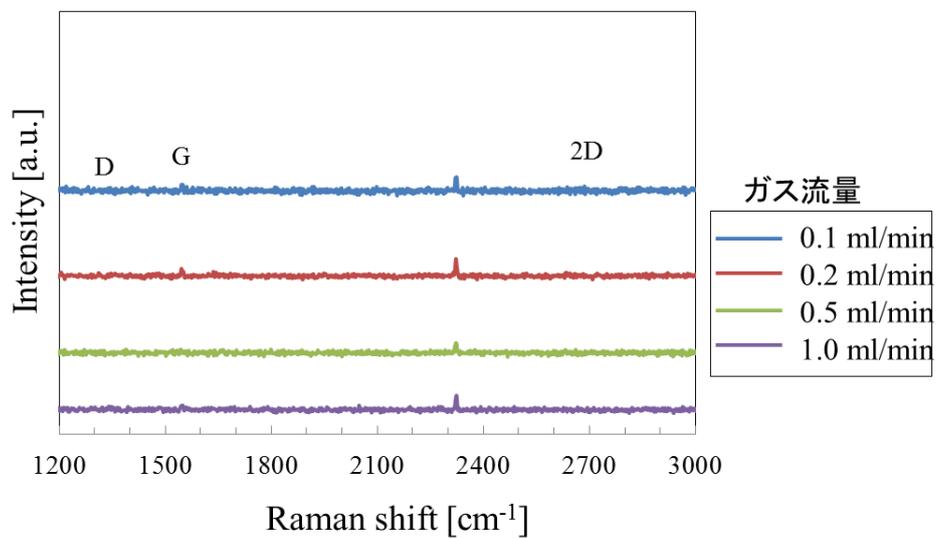


図 4.4.6 各メタン流量における成長基板のラマンスペクトル
(CVD 温度 : 850 °C)

4-5 触媒薄膜形成法による影響

4-5-1 実験概要

第2章で述べたように、Feなどの遷移金属は、その大きな炭素固溶限から、炭素原子を固溶し温度の低下に伴い、表面上に炭素原子が偏析してグラフェンを形成する[14]。つまり、触媒金属の結晶構造がテンプレートとなるため、グラフェン成長において、その結晶性は非常に重要となる。そこで、本節では触媒薄膜の形成法および基板の種類がどのようにグラフェン成長に影響するかを調べた。4-4節までのグラフェン成長は、SiO₂/Si基板上に真空蒸着法により触媒薄膜を形成し行っていたが、ここでは、この他にマグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタリング法による成膜条件は表4.5.1の通りである。真空蒸着法による成膜条件は3-2-2節（真空蒸着法）に示したものと同一である。また成長基板には、SiO₂/SiおよびSi基板を用い実験を行った。本項で示すSiO₂/Si基板（真空蒸着）の結果は、4-1節で既に提示したものである。CVD条件は以下の表の通りである。

表 4.5.1 スパッタリング法による成膜条件

到達圧力	スパッタガス	成長圧力	高周波電力
2.0×10 ⁻³ Pa	Ar	3.0 Pa	40 W

表 4.5.2 CVD 条件

Fe 膜厚	基板温度	ガス*流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
60 nm	750 °C	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min

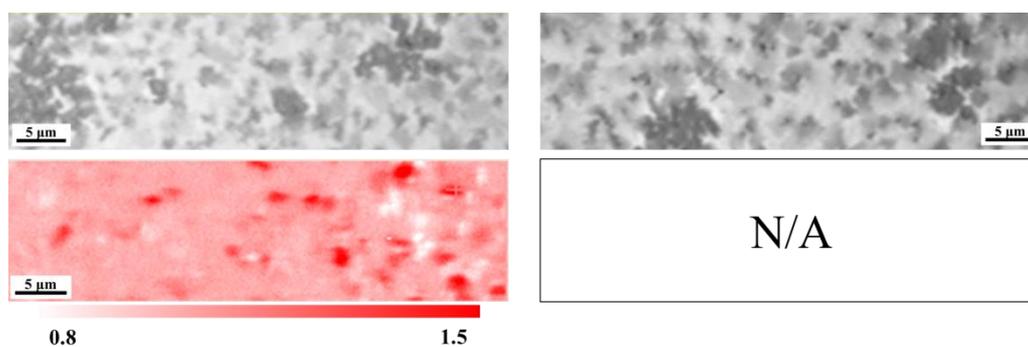
*原料ガス：C₂H₅OH

4-5-2 実験結果

図4.5.1にSiO₂/Si, Si基板にそれぞれ真空蒸着法、スパッタリング法を用いて形成した触媒薄膜上でグラフェン成長を行った基板の光学顕微鏡像と、 I_{2D}/I_G マッピング像を示す。真空蒸着法により形成された薄膜上のグラフェンのOM像は、両基板間で大きな違いが観られなかった。一方、スパッタリング法で形成されたものは、真空蒸着法のものとは表面状態が大きく異なっており、さらに基板間でも違いが観られた。図4.5.1(c),(d)中にみられる白色の領域は、円形の構造を有しており、基板全面で確認された。また、マッピング像から、この円形領域に沿って、グラフェンが成長していることがわかるが、真空蒸着と比べて、 I_{2D}/I_G 比の最大値が小さい。図4.5.2に図4.5.1で観察した領域での代表

的なラマンスペクトルを示す。真空蒸着法では、 SiO_2/Si 、 Si 基板ともに D ピークが小さく、大きく鋭い 2D ピークが見られるのに対して、スパッタリング法では、D ピークが大きく、2D ピークも小さくなっており、とりわけ SiO_2/Si 基板上のグラフェンの D ピークが著しく大きいことが解る。

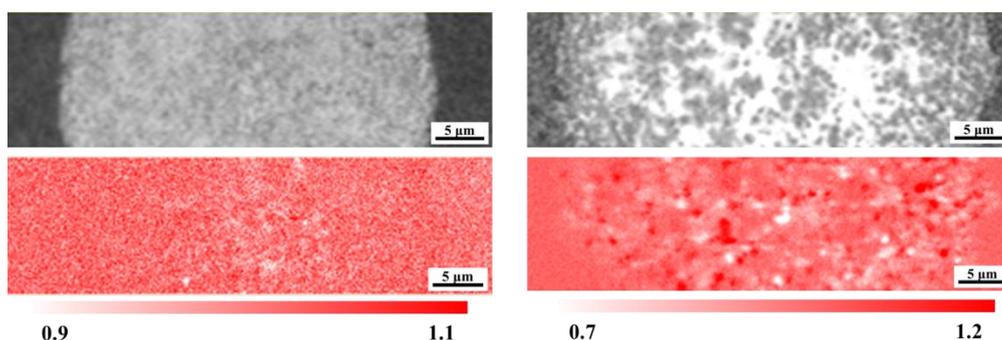
次に、図 4.5.3 に図 4.5.2 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。真空蒸着法のものには両基板において、 I_{2D}/I_G 比、ドメインサイズともに高い値をとっているが、スパッタリング法のものには、それらと比較して両基板で低い値をとることが解った。図 4.5.2 のラマンスペクトルからも解るように、スパッタリング法による SiO_2/Si 基板上のグラフェンは、D ピークが著しく大きいため、ドメインサイズも 50 nm 以下の極めて小さな値となった。このことから、真空蒸着法により形成した触媒薄膜が、層数の薄く、ドメインサイズが大きいグラフェンを与えることが解る。



(a) SiO_2/Si

(b) Si

Vacuum evaporation



(c) SiO_2/Si

(d) Si

Sputtering

図 4.5.1 異なる下地基板および薄膜形成法によって成長したグラフェンの光学顕微鏡像(上段)と I_{2D}/I_G マッピング(下段)

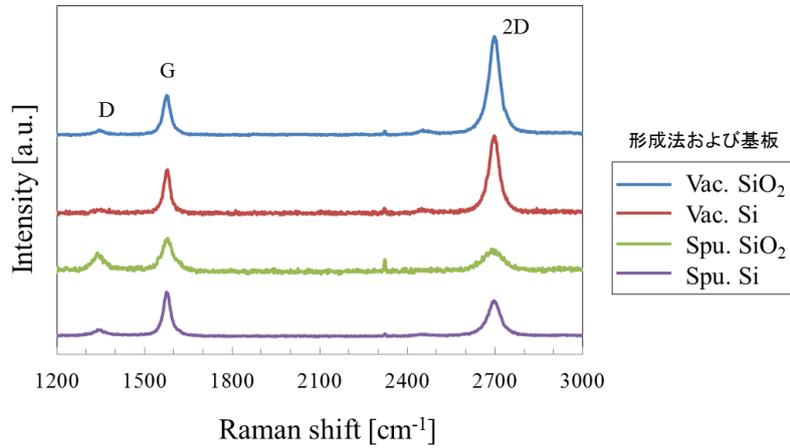
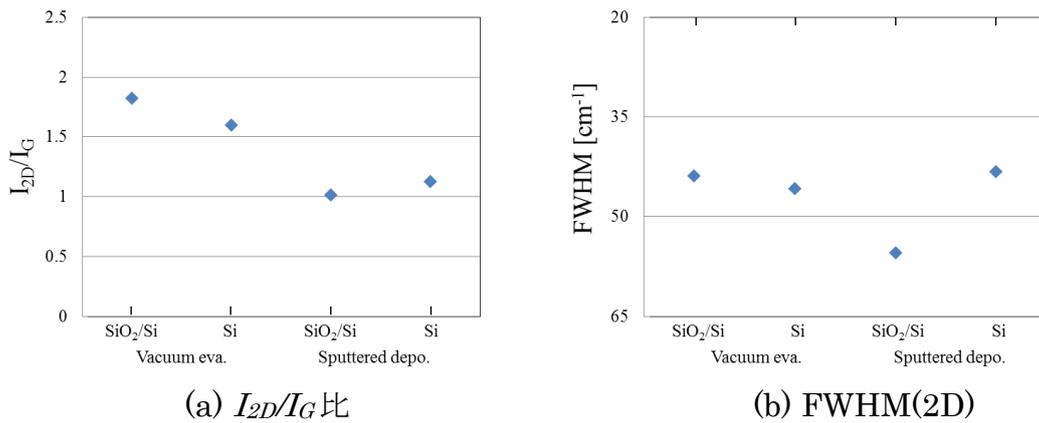
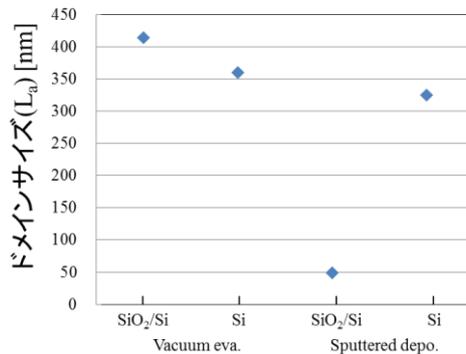


図 4.5.2 異なる下地基板および薄膜形成法によって成長したグラフェンのラマンスペクトル



(a) I_{2D}/I_G 比

(b) FWHM(2D)



(c) ドメインサイズ(L_a)

図 4.5.3 異なる下地基板および薄膜形成法によって成長したグラフェンのラマンスペクトル解析結果

次に、各条件でグラフェン成長を行った後の基板の SEM 像を図 4.4.4 に示す。真空蒸着法による成長基板では、 $5\ \mu\text{m}$ 程度の結晶粒径を形成しており、表面が一様に平滑であるのに対し、スパッタリング法による成長基板では、1つ1つの結晶サイズが小さく、凝集によるくぼみが多数観られた。この表面状態の違いは、Fe 触媒の結晶性に起因すると考えられる。

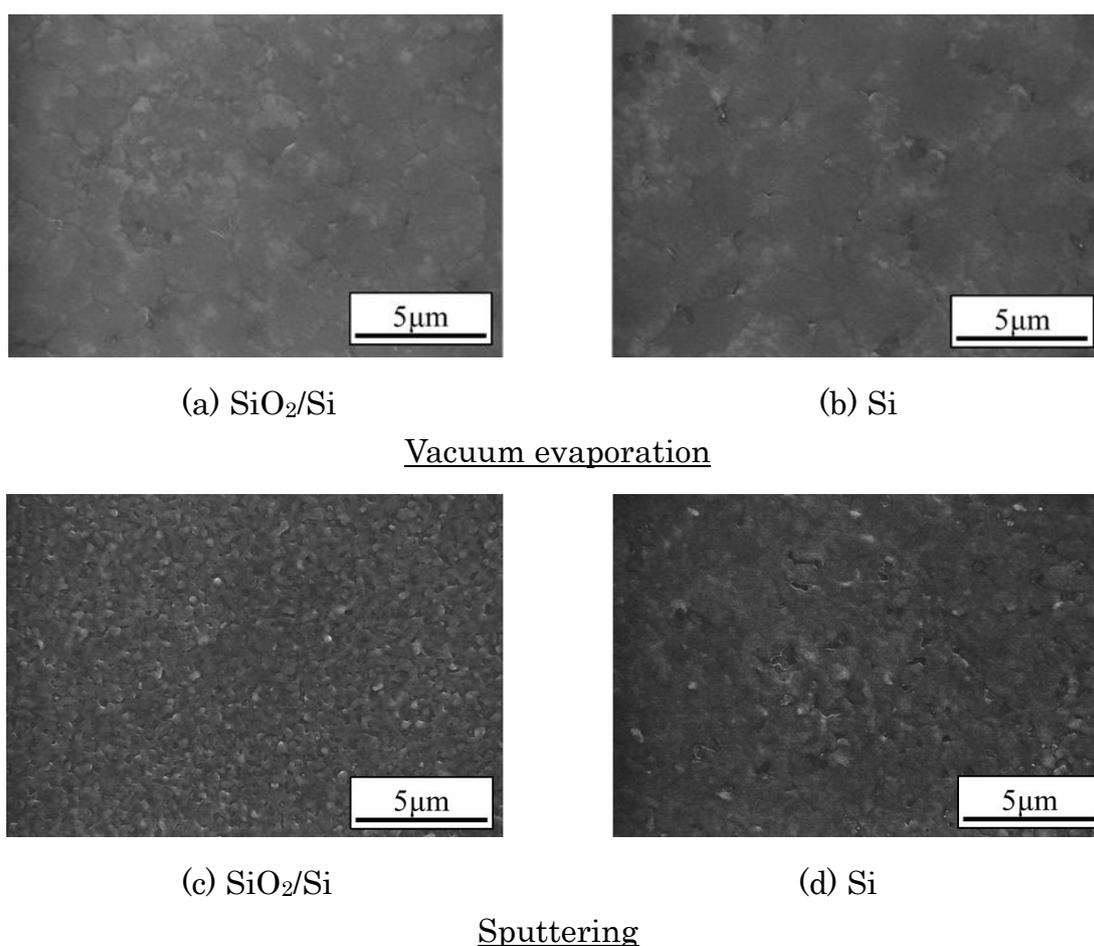


図 4.5.4 異なる下地基板および薄膜形成法によって成長したグラフェンの SEM 像

ここで、触媒薄膜形成法および基板によりグラフェン成長に大きな違いが観察されたため、XRD により触媒薄膜の結晶性の評価を行った。図 4.5.5 に各条件で生成された触媒薄膜の(a)XRD スペクトルと(b)シェラーの式より導出した Fe(110)の結晶子サイズを示す。シェラーの式は、スペクトル幅からその結晶子のサイズを導出する式であり、以下のように表される。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4-1)$$

ここで、 D が結晶子サイズ、 K がシェラー定数、 λ がX線波長、 B がスペクトルのFWHM、 θ がブラッグ角であり、(4-1)式を用い結晶子サイズを導出した。真空蒸着法により形成した触媒薄膜では、そのピーク強度が大きく、Fe(110), (200), (211), (220)の4つのピークが観察された。一方、スパッタリング法では、ピーク強度が小さく、Fe(110)ピークのみしか観察されなかった。このFe(110)ピークを見てみると、真空蒸着のピークが最も鋭くでている。結晶子サイズからも、真空蒸着のものが最も大きく、スパッタリング法のSiO₂/Si, Si基板の順に小さくなっていることが解った。

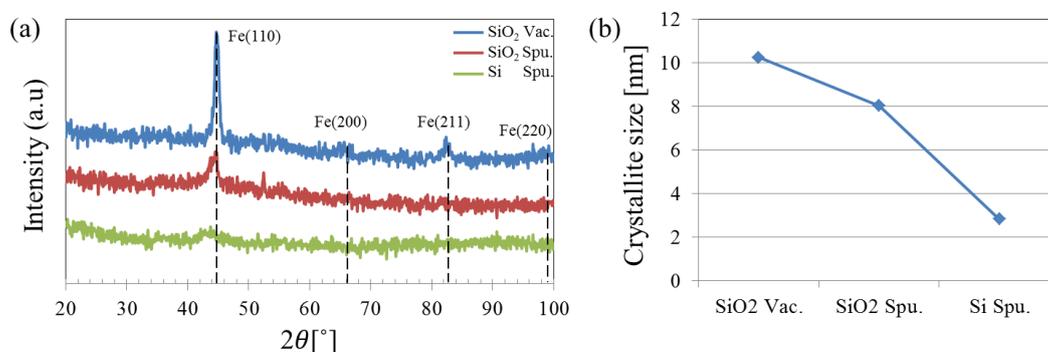


図 4.5.5 異なる下地基板および薄膜形成法により形成された触媒金属の (a) XRD スペクトルと (b) シェラーの式より導出した結晶子サイズ[Fe(110)]

4-5-3 結果のまとめ

以上の結果をまとめると以下の通りになる。

・成膜法による違い

真空蒸着法：SiO₂/Si, Si 基板間で成長特性に変化は観られなかった。成長したグラフェンは、層数が薄く、ドメインサイズの大きなものであった。スパッタリング法と比べると、触媒金属の結晶性が高いことが確認された。

マグネトロンスパッタリング法：真空蒸着法とは異なり、基板間で変化が確認された。SiO₂/Si 基板では、ドメインサイズが大きく減少する結果となった。また、両基板において、層数が厚く、ドメインサイズの小さなグラフェンが成長していた。

以上から、真空蒸着法により形成された触媒薄膜上でグラフェン成長を行うことで、その層数が薄く、ドメインサイズが大きくなると言える。

以上の結果に関する考察は、4-9-3 節で行う。

4-6 加熱方式による影響

4-6-1 実験概要

ホットウォール (HW) 型 CVD 法は、炉心管型の CVD 装置を用い、炉心管外側から電気炉などを用いて加熱し、CVD を行う手法であり、一般的に、熱 CVD 法によるグラフェン成長は、HW 型 CVD 法で行われている。そこで、本手法 [コールドウォール (CW) 型] とは異なる、HW 型 CVD 装置でグラフェン成長を行い、加熱方式の違いによる成長特性の比較を行った。ここでは、Fe、Ni 触媒をそれぞれ基板上に真空蒸着法により薄膜形成し、実験を行った。なお、ここで提示する CW による実験結果は、4-1 節および 4-2 節で既に示したものであり、ここで最も成長特性が良好であった条件である。CVD 条件は表 4.6.1 の通りである。

表 4.6.1 CVD 条件

方式	触媒金属	基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
HW	Fe 60 nm	750 °C	200 ml/min	5400 Pa	5 min	30 °C/min
	Ni 100 nm	850 °C	200 ml/min	5400 Pa	10 min	30 °C/min
CW [※]	Fe 60 nm	750 °C	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min
	Ni 100 nm	850 °C	0.1 ml/min	4.0 Pa	30 min	50 °C/min

※4-1, 4-2 節で掲載したものを再掲

4-6-2 実験結果

Fe 触媒

まず始めに、Fe 触媒について述べる。図 4.6.1 に HW, CW それぞれで行った成長基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。Fe 触媒では、加熱方式による OM 像の違いが顕著に現れた。HW では、CW のような黒色斑点は観られず、基板全面が黒く覆われていた。 I_{2D}/I_G マッピング像においても違いが確認され、 I_{2D}/I_G 比の最大値が HW では CW よりも小さく、層数の薄い箇所が CW と比べ小さいことが解った。図 4.6.2 に図 4.6.1 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。2 つを見比べてみると、CW の 2D ピークが大きくかつ鋭くでており、D ピークが小さい。一方 HW では、2D ピークが CW に比べ小

さく、D ピークが大きくなった。

次に図 4.6.3 に、図 4.6.2 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。各プロット図より、HW よりも CW により成長したグラフェンが、 I_{2D}/I_G 比、FWHM、ドメインサイズともに良好な値を示していることが解った。

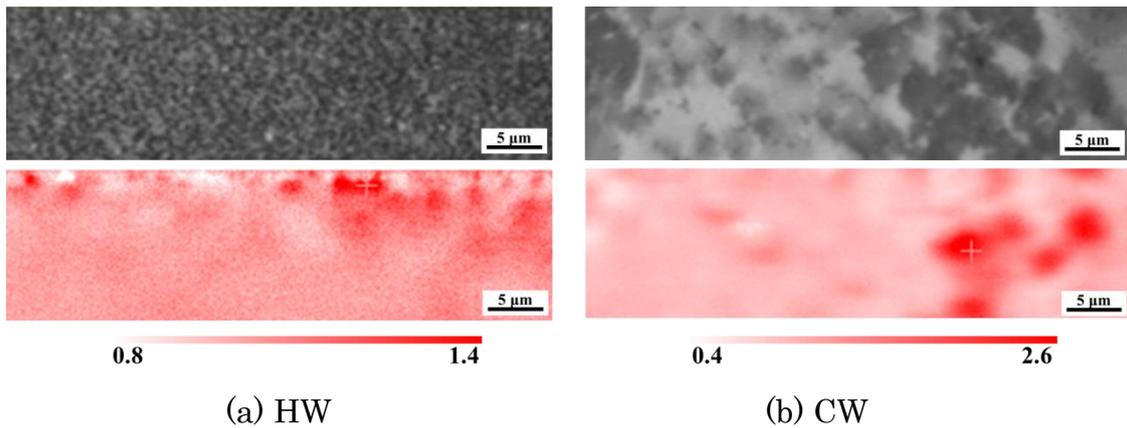


図 4.6.1 HW, CW それぞれで Fe 触媒上にグラフェン成長を行った基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像

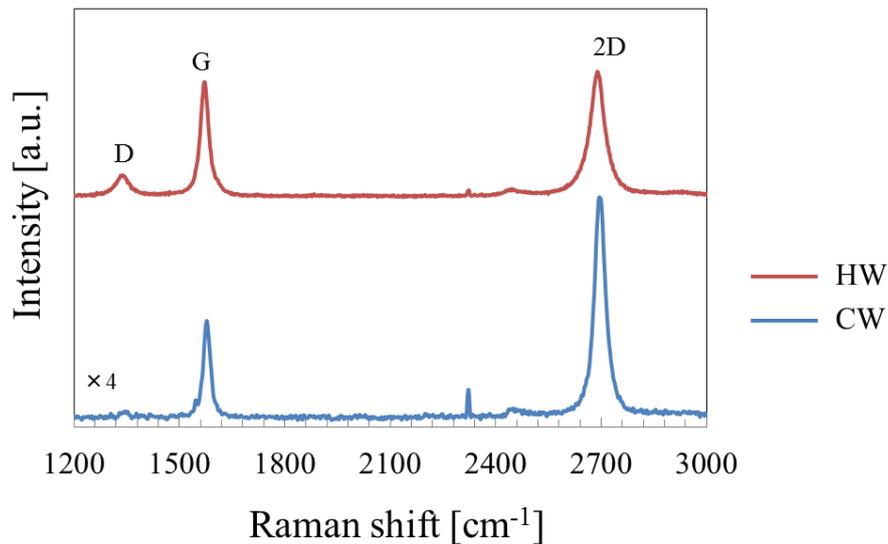


図 4.6.2 HW, CW それぞれで Fe 触媒上にグラフェン成長を行った基板のラマンスペクトル

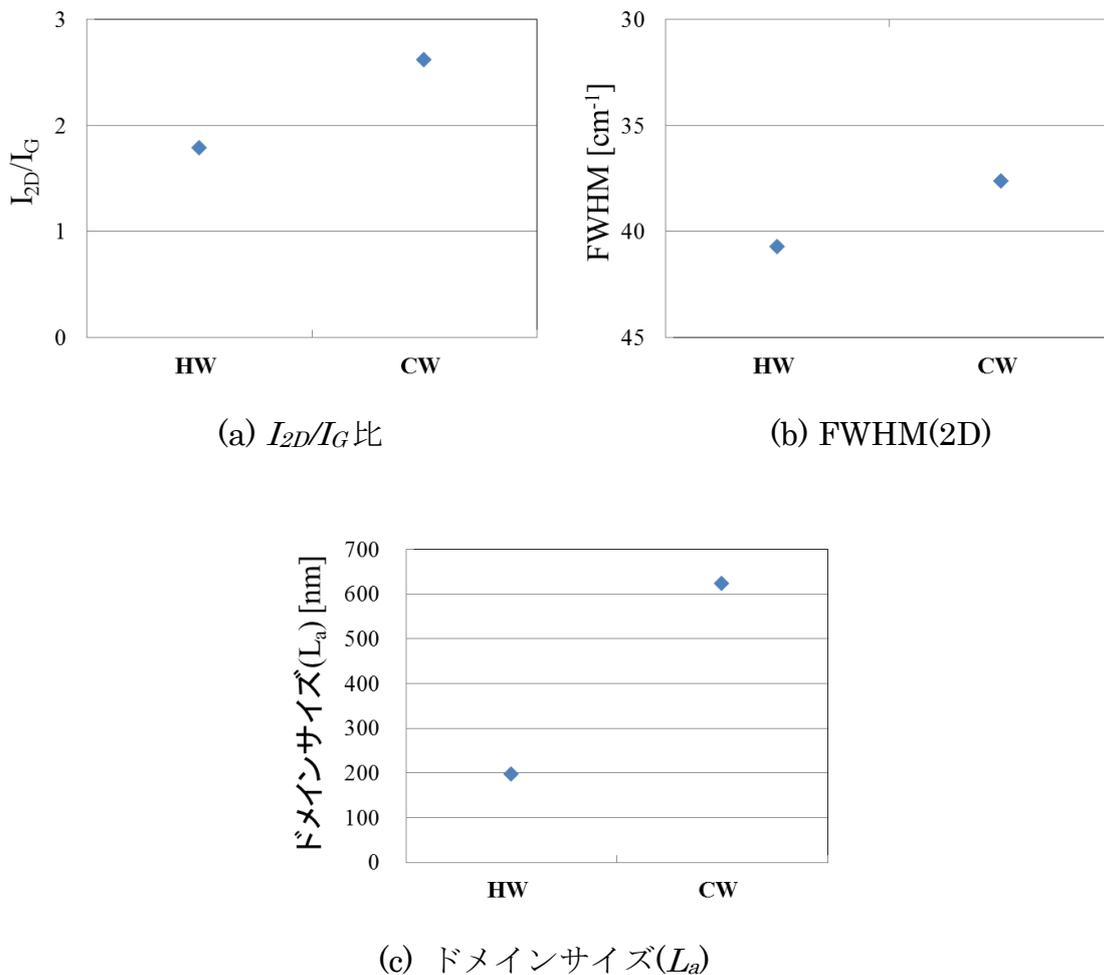


図 4.6.3 HW, CW それぞれで Fe 触媒上にグラフェン成長を行った基板のラマンスペクトル解析結果

これらの成長基板の SEM 像を図 4.6.4 に示す。HW, CW 両者の中で大きく表面状態が異なることが解った。HW では、表面に多数のくぼみが観察され、一様に平滑であるとは言えない。一方、CW では表面が平滑であり、均一性が高いことが確認された。

次に、図 4.6.5 に各加熱方式で加熱処理のみを施した基板 (Fe 60 nm 蒸着済み) SEM 像を示す。この図から、CVD プロセスにおける昇温後の表面状態が大きく異なることが解った。このことから、エタノール照射前の触媒表面の違いが、グラフェン成長後の表面状態に影響を及ぼしていると考えられる。

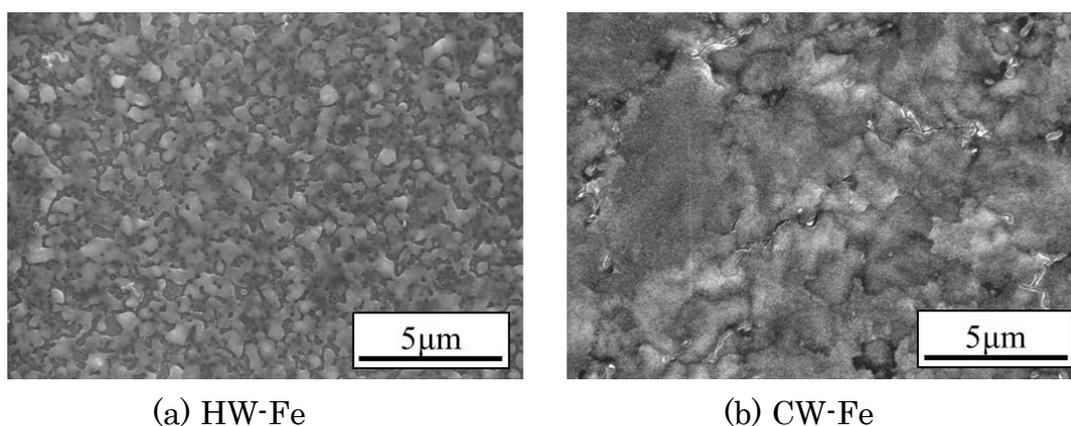


図 4.6.4 HW, CW それぞれで Fe 触媒上にグラフェン成長を行った基板の SEM 像

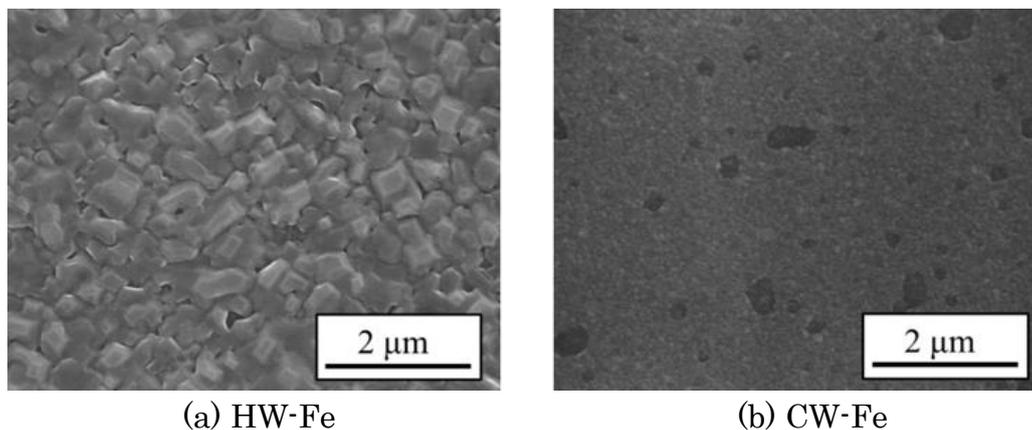


図 4.6.5 HW, CW それぞれで加熱処理のみを施した基板の SEM 像
(Fe 60 nm 蒸着済み)

Ni 触媒

次に Ni 触媒の場合について述べる。図 4.6.6 に成長基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像を示す。OM 像から、HW では CW と比べて黒色領域のサイズが減少し、その密度が増加した。マッピング像では、HW の I_{2D}/I_G 比の最大値が CW よりも僅かに減少しており、層数の薄い箇所が小さくなっていることが解った。図 4.6.7 に図 4.6.6 で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。CW と比較すると、HW は D ピークが小さく、2D ピークの幅が大きい。

ここで、図 4.6.8 に図 4.6.7 で測定したラマンスペクトルから算出した各値の平均値を示す。HW では CW に比べ、ドメインサイズが大きく向上した。また、 I_{2D}/I_G 比に変化は観られないが、CW よりも FWHM が大きいことから、層数が厚いことが解る。

これらの成長基板の SEM 像を図 4.6.9 に示す。この SEM 像から解ることは、Fe 触媒とは異なり、Ni 触媒では基板表面の状態にあまり違いが観られないことである。

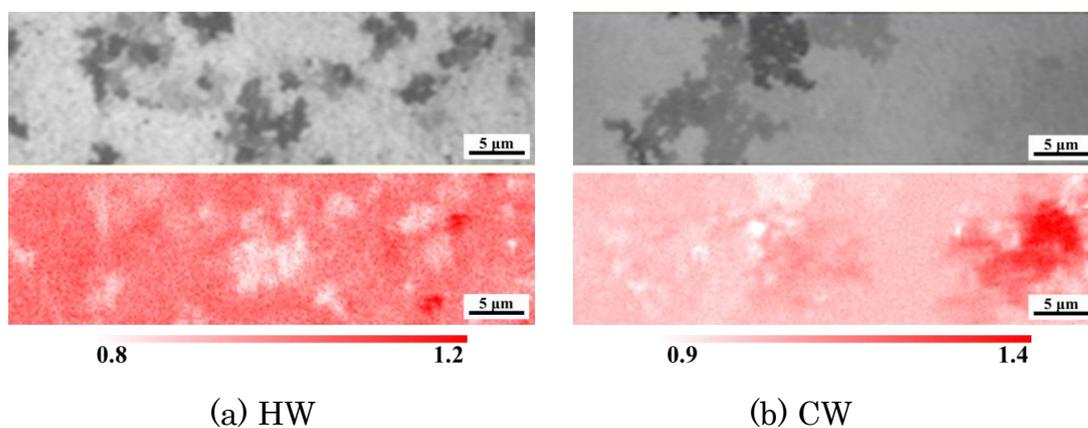


図 4.6.6 HW, CW それぞれで Ni 触媒上にグラフェン成長を行った基板の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G マッピング像

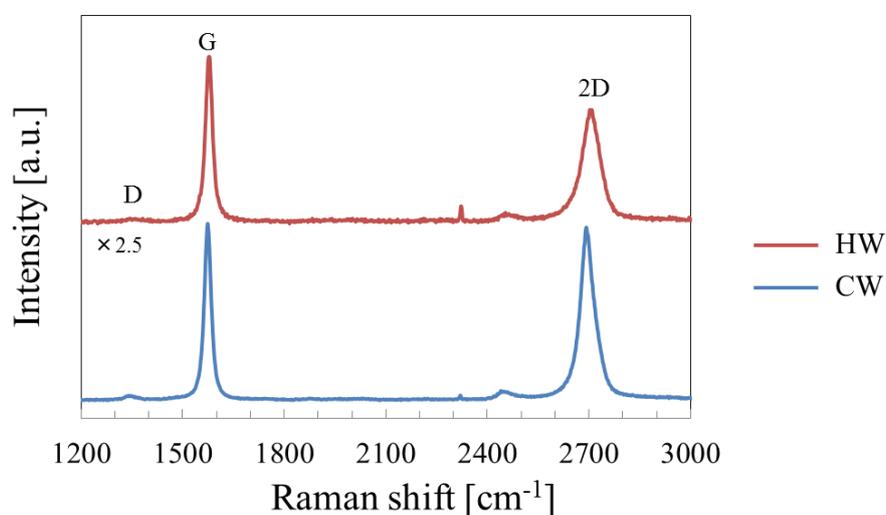


図 4.6.7 HW, CW それぞれで Ni 触媒上にグラフェン成長を行った基板のラマンスペクトル

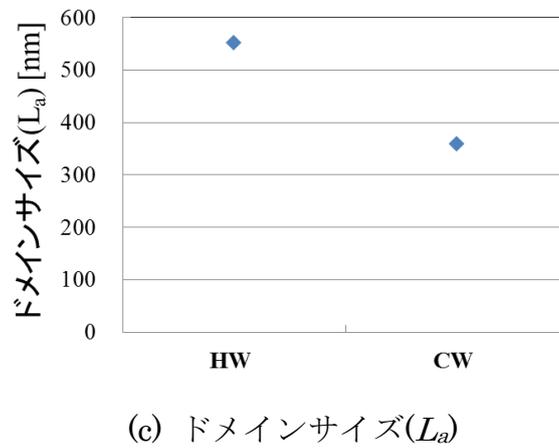
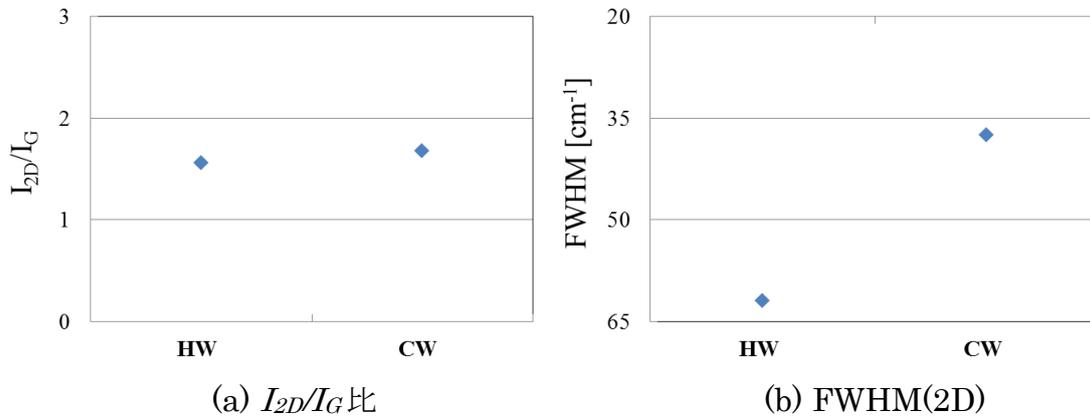


図 4.6.8 HW, CW それぞれで Ni 触媒上にグラフェン成長を行った基板のラマンスペクトル解析結果

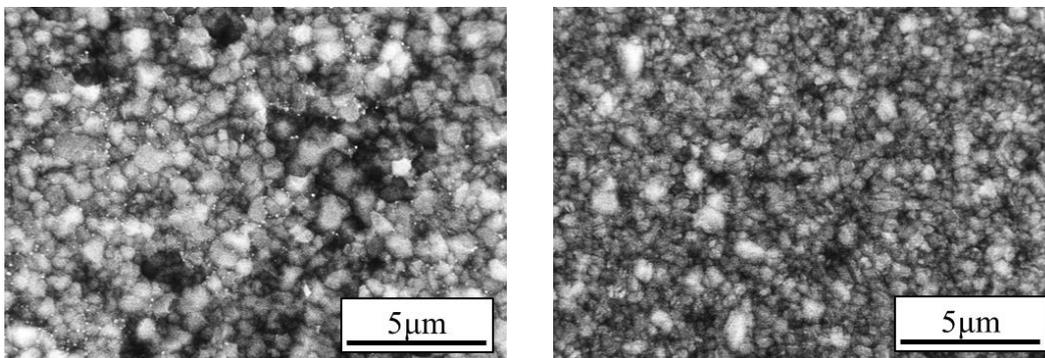


図 4.6.9 HW, CW それぞれで Ni 触媒上にグラフェン成長を行った基板の SEM 像

4-6-3 結果のまとめ

以上の結果をまとめると以下の通りになる。

・ CW と HW での違い

Fe 触媒：HW では CW と比べて層数が厚く、ドメインサイズの小さいグラフェンを成長させることが解った。また、HW グラフェンの表面状態は、CW と比べて平滑性に欠ける状態であった。

Ni 触媒：HW では、層数が厚く、ドメインサイズの大きなグラフェンを成長させることが解った。一方、CW では層数が薄く、ドメインサイズが小さい。これは Fe 触媒とは異なる傾向であった。

以上から、Fe 触媒では、CW 型が成長特性の良いグラフェンを与えるのに対し、Ni 触媒では、HW 型、CW 型のどちらが最適な加熱方式であるか一概には言えない結果となった。

以上の結果に関する考察は、4-9-4 節で行う。

4-7 X線光電子分光法による原子組成の評価

4-7-1 実験概要

本研究ではグラフェンの成長特性に関する考察のために、各加熱方式によって Fe, Ni 触媒上でグラフェン成長を行った基板を XPS による深さ分析調査を行った。測定を行った基板は前節の表 4.6.1 の 4 基板である。まず始めに、Fe 触媒を用いて各加熱方式によりグラフェン成長を行った基板の深さ方向分析結果を図 4.7.1 に示す。Ar エッチング条件は、Interval : 15 sec, cycles : 30 である。

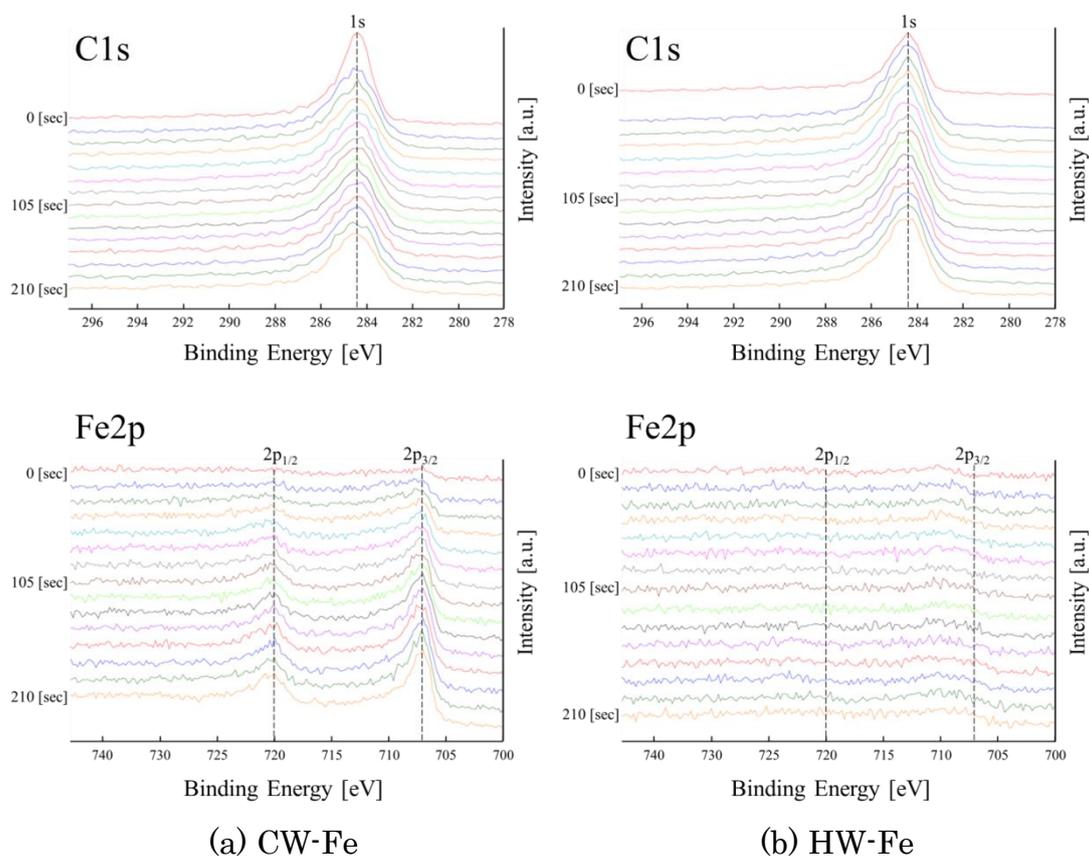


図 4.7.1 Fe 触媒上に CW, HW それぞれでグラフェン成長を行った基板の XPS 深さ方向分析結果

これらの深さ方向分析結果より、(a) CW-Fe の場合、0 sec の C-1s スペクトルが最も強度が高く、15 sec 以降ではその強度に変化が観られなかった。Fe-2p スペクトルでは、0 sec においてそのスペクトルがほとんど確認されないが、エッチングが進行するにつれて、強度が増加した。これは、最表層以降の Fe 層においても、炭素が存在していることを指しており、Fe 触媒の炭素固溶限の大き

さを反映している。一方、(b)HW-Feの場合、C-1s, Fe-2pともにエッチング時間が増加しても、強度に変化が観られず、Fe-2pのスペクトルが観察されなかった。これは、触媒表面に析出している炭素量が非常に多いことを示唆している。

次に、Ni触媒を用いて各加熱方式によりグラフェン成長を行った基板の深さ方向分析結果を図4.7.2に示す。エッチング条件はFeと同条件である。(a)CW-Niでは、105 sec程度エッチングを行うと、C-1sスペクトルが確認されなくなった。さらに、最表層以降の層では、C-1sスペクトルのピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることが解る。Ni-2pスペクトルは、エッチング時間増加に伴い、その強度が増加した。一方、(b)HW-Niの場合、CWで観られたC-1sスペクトルの消失が観られなかった。これは、HWにおける触媒表面への炭素の析出量の増加を表している。

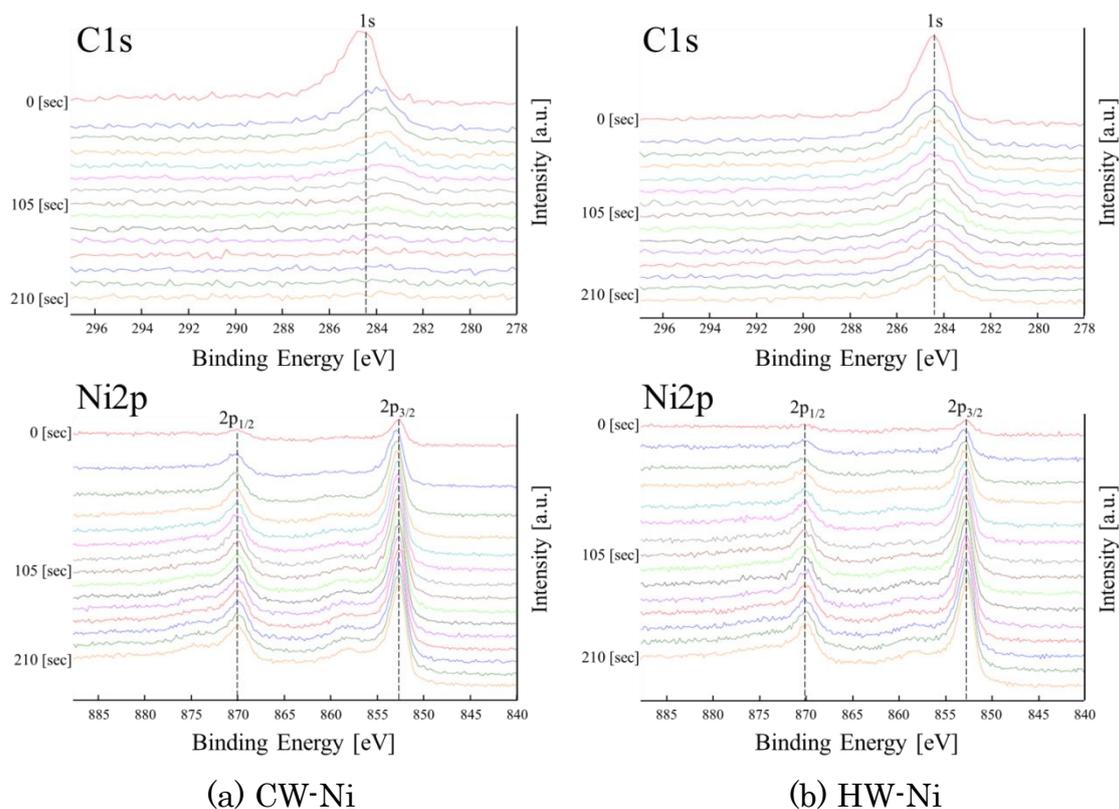


図 4.7.2 Ni 触媒上に CW, HW それぞれでグラフェン成長を行った基板の XPS 深さ方向分析結果

ここで、C-1s のピーク位置のシフトが確認された CW-Ni および HW-Ni のスペクトルを図 4.7.3 に示す。Ar エッチング前では、CW, HW ともにピークの裾が広がっていることから、C=C 結合(284.5 eV)のみならず、C-OH(285.5 eV), C-O(286.6 eV)結合が混在していると考えられる。Ar エッチング後の場合、CW では、グラフェン-触媒界面において Ni₂C(283.2 eV)を形成していることが確認

でき、このことからピークがシフトしたと考えられる。一方、HW-Niでは、ピーク位置のシフトが確認されなかった。これは、図 4.7.2 に示したように、表面に析出している炭素量が CW と比較して多いことから、C=C 結合が支配的となりピーク位置がシフトしなかったと考えられる。

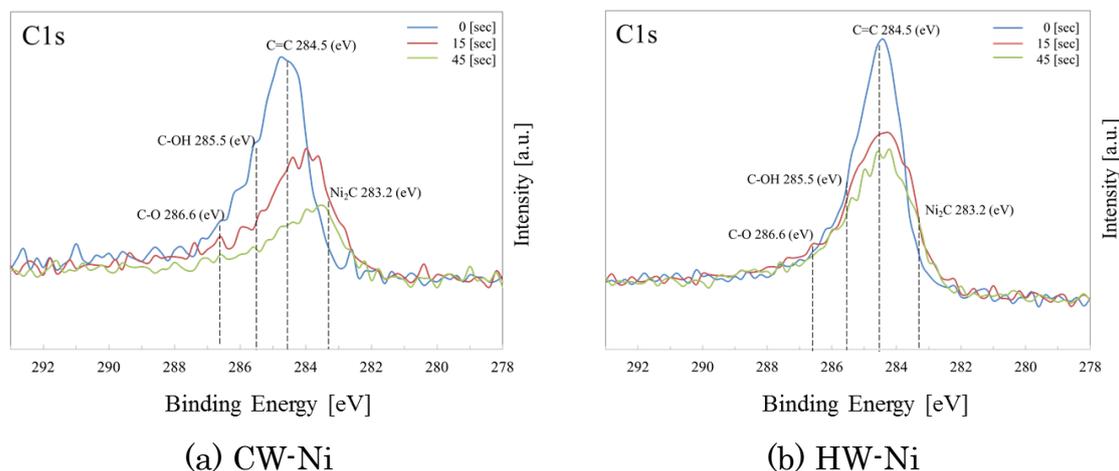


図 4.7.3 CW, HW による成長基板での C-1s スペクトル形状比較

以上の結果から、Fe 触媒では、触媒内においても炭素原子が非常に多く存在していることが解った。Ni 触媒では、炭素原子の存在箇所は、触媒表面もしくは触媒内の上層部のみであることが解った。また、加熱方式によって比較してみると、Fe, Ni とともに、HW が多量の炭素の存在割合を与えることが解った。

以上の結果を踏まえ、4-9 節で本研究におけるグラフェン成長特性を考察する。

4-8 絶縁基板上へのグラフェンの転写

4-8-1 実験概要

グラフェンを電子デバイスとして応用する際、触媒金属上に成長したグラフェンでは、触媒層をエッチングし、グラフェンを絶縁基板上に転写する必要がある。そこで本節では、4-6節で取り上げた以下の4基板（表4.8.1）に対し、エッチングを行い絶縁基板上に転写を試みた。エッチング溶液は、濃度1mol/lの塩化鉄(III)水溶液を使用した(表4.8.2)。成長基板をエッチング溶液に浸し、剥離したグラフェンを蒸留水でリンスし、SiO₂/Si基板上にすくい取り転写を行った。図4.8.1に転写の流れを示す。

表 4.8.1 エッチングを行った4基板の成長条件

方式	触媒金属	基板温度	ガス※ 流量	成長圧力	成長時間	冷却速度
HW	Fe 60 nm	750 °C	200 ml/min	5400 Pa	5 min	30 °C/min
	Ni 100 nm	850 °C	200 ml/min	5400 Pa	10 min	30 °C/min
CW	Fe 60 nm	750 °C	0.1 ml/min	0.5 Pa	30 min	50 °C/min
	Ni 100 nm	850 °C	0.1 ml/min	4.0 Pa	30 min	50 °C/min

※原料ガス種：C₂H₅OH

表 4.8.2 エッチング条件

エッチング溶液	濃度	溶液量	エッチング時間
塩化鉄(III)水溶液	1 M/l	200 ml	0.25~20 h

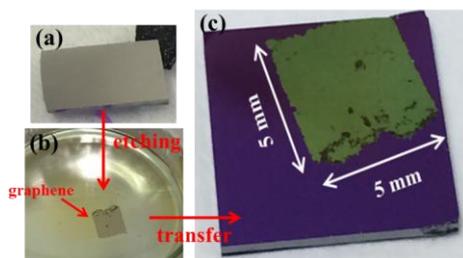


図 4.8.1 転写の流れ

- (a)成長後の基板, (b)エッチング完了後、蒸留水でリンス中のグラフェン、
(c)SiO₂/Si基板上に転写後のグラフェン

4-8-2 実験結果

上記のようなエッチング条件の下、転写を試みた結果、Fe 触媒では CW, Ni 触媒では CW, HW の両者により成長したグラフェンの転写に成功した(表 4.8.3)。図 4.8.2 に転写後の基板写真を示す。Fe 触媒基板(CW)では、5mm 角のグラフェンを剥離、転写することができたのに対し、Ni 触媒では、直径 1mm(CW), 3mm(HW)程度の大きさのグラフェンしか剥離、転写することができなかった。以下では、転写できたこの 3 基板に対して、測定、解析を行った。

表 4.8.3 転写の可否

Fe 触媒		Ni 触媒	
CW	HW	CW	HW
○	×	○	○

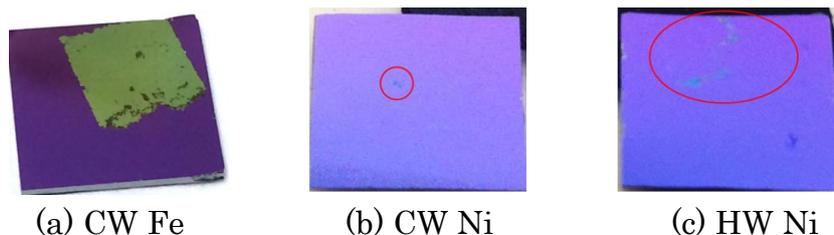


図 4.8.2 グラフェン転写後の基板写真

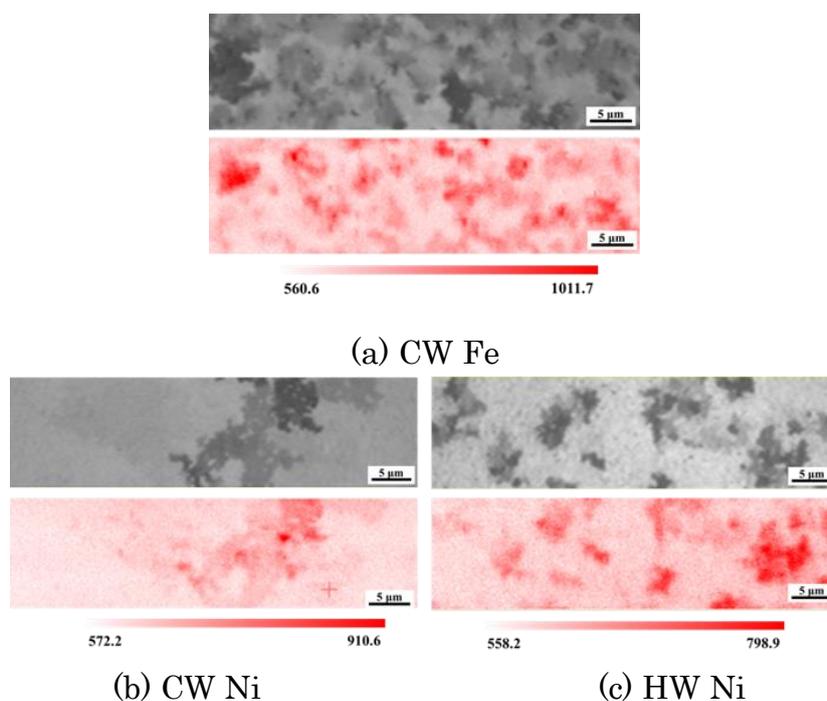


図 4.8.3 転写可であった成長基板の OM 像と G ピーク強度のマッピング

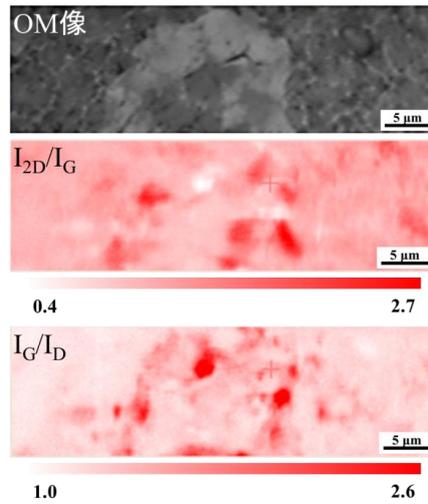
まず始めに、転写可であったこの3基板のエッチング前における、成長基板のGピーク強度のマッピングおよび、それに対応するOM像を図4.8.3に示す。大面積での転写が可能であったCW Fe-グラフェンを観てみると、Gピークの強度が高く、ほぼ基板全面でGピークが確認された。一方、極微小な転写にとどまったNi触媒の各グラフェンは、CW Fe-グラフェンよりも、その強度が小さく、OM像の黒色領域に対応した箇所ではGピークが確認されなかった。これは、炭素の析出量の違いに起因すると考えられる。

図4.8.4に転写後のグラフェンの光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G , I_G/I_D マッピング像を示す。OM像より、各触媒間で表面状態に大きな違いが観られた。Fe触媒から転写したグラフェンでは、しわのような箇所はほとんど確認されず、白色部分と黒色部分の2種類の表面状態から構成されていることが解った。Ni触媒から転写したグラフェンでは、こちらも白色、黒色部分の2種類から構成されていたが、Fe触媒と大きく異なる点は、しわのような箇所が多数OM像中で観られることである。またマッピング像から、Feグラフェンでは、OM像中の白色領域内で高い I_{2D}/I_G , I_G/I_D の箇所を確認することができる。一方Ni触媒では、表面状態の違いによる、 I_{2D}/I_G , I_G/I_D の傾向を確認することができないが、Fe触媒と比べ、 I_{2D}/I_G の最大値が約1程度小さく、層数が薄い、結晶性がよい領域のサイズが小さいことが解った。

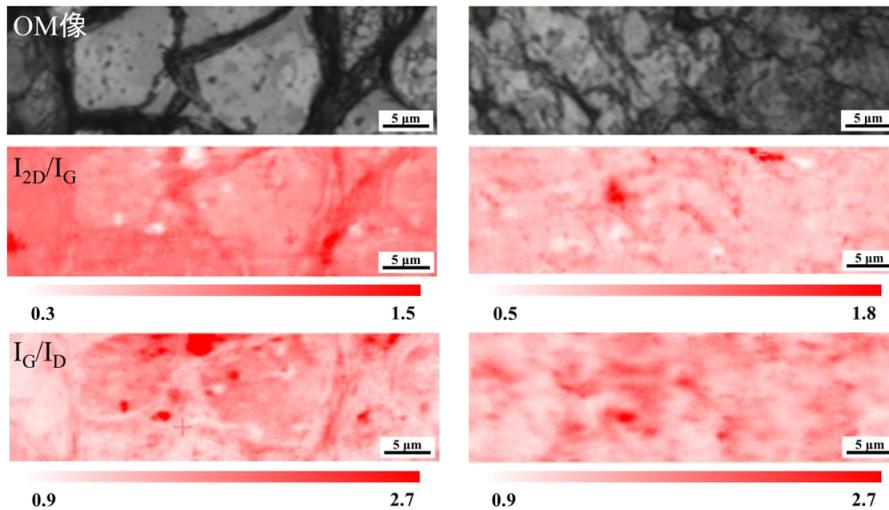
次に図4.8.5に図4.8.4で観察した領域での代表的なラマンスペクトルを示す。図4.8.4(a)は転写前の成長基板、(b)は転写後のSiO₂/Si基板上でのラマンスペクトルである。転写前後で比較してみると、Gピークに対する2Dピークの大きさに変化は観られないが、3基板ともに、Dピークが転写後では大きくなっていることが解った。

図4.8.6にSiO₂/Si基板に転写後のグラフェンの各SEM像を示す。Feグラフェンは、グラフェン同士が裂けたような小さな亀裂の箇所が観られるが、しわのような箇所は観察されなかった。対して、Niグラフェンでは、CW, HW両者において、グラフェン全面に渡って大小様々なしわが形成されていることが解った。このことから、OM像中の線状の黒い領域は、しわであることが推察される。また、亀裂が入ったような箇所は、ほとんど観察されなかった。

ここで、最も成長特性がよいFeグラフェンのTEM観察を行った。図4.8.7に低倍率で撮影したTEM像を、図4.8.8にSAED像とそれに対応するTEM像を示す。図4.8.7から、剥離したグラフェンには、SEM像からも確認できる亀裂が観られた。図4.8.8では、グラフェンを形成する炭素原子の六員環構造に起因した六回対称パターンが観察された。また、多結晶構造に起因するデバイリングも観られ、回折パターンは測定点の箇所によって変化することが確認された。



(a) CW Fe



(b) CW Ni

(c) HW Ni

図 4.8.4 各触媒，加熱方式によってグラフェン成長を行い， SiO_2/Si 基板上へ転写した後の光学顕微鏡像と I_{2D}/I_G 、 I_G/I_D マッピング像

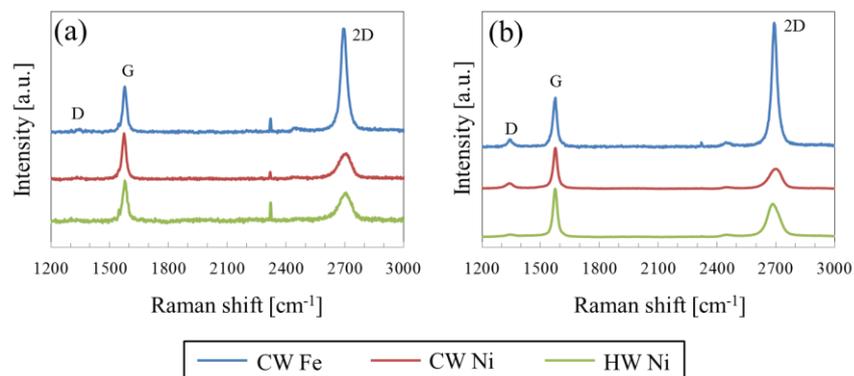
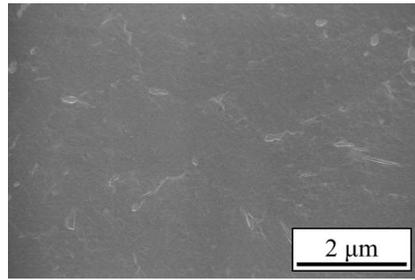
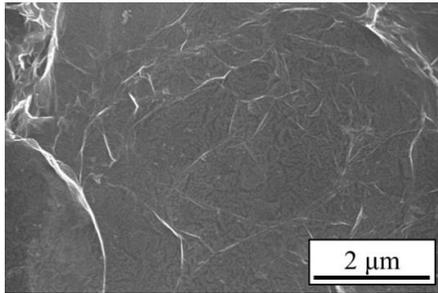


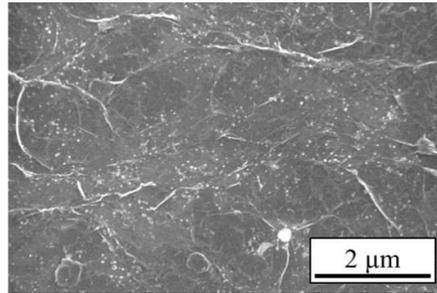
図 4.8.5 転写前後のラマンスペクトルの変化[(a)転写前，(b)転写後]



(a) CW Fe



(b) CW Ni



(c) HW Ni

図 4.8.6 転写後の各基板の SEM 像

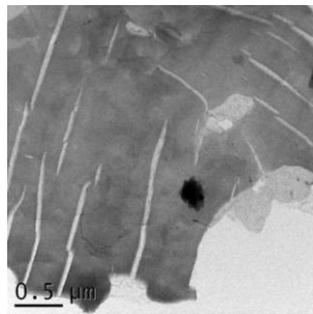


図 4.8.7 低倍率で観察した TEM 像(CW Fe)

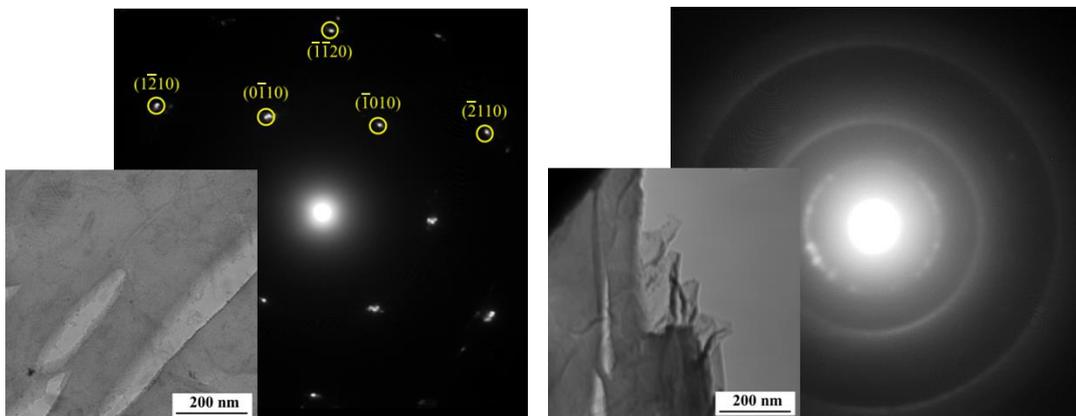


図 4.8.8 TEM 像と SAED 像(CW Fe)

最後に、転写不可であった HW Fe グラフェンのエッチング前後の基板の光学顕微鏡像とラマンスペクトルを図 4.8.9 に示す。転写前の成長基板と比べて、OM 像中で小さな黒点が現れたが、転写前後で大きな変化は見られなかった。また、ラマンスペクトルより、D ピークの顕著な増加が観られた。エッチング後でも、G ピークが観察されることから、成長したグラフェンは、基板に残っており、エッチングが完了していないことが解った。

以上の結果より、剥離、転写後のグラフェンの品質において、CW 型により作製され Fe 触媒上から転写したグラフェンが、最も大面積で転写可能であり、かつ層数が少なく、ドメインサイズが大きいことが解った。

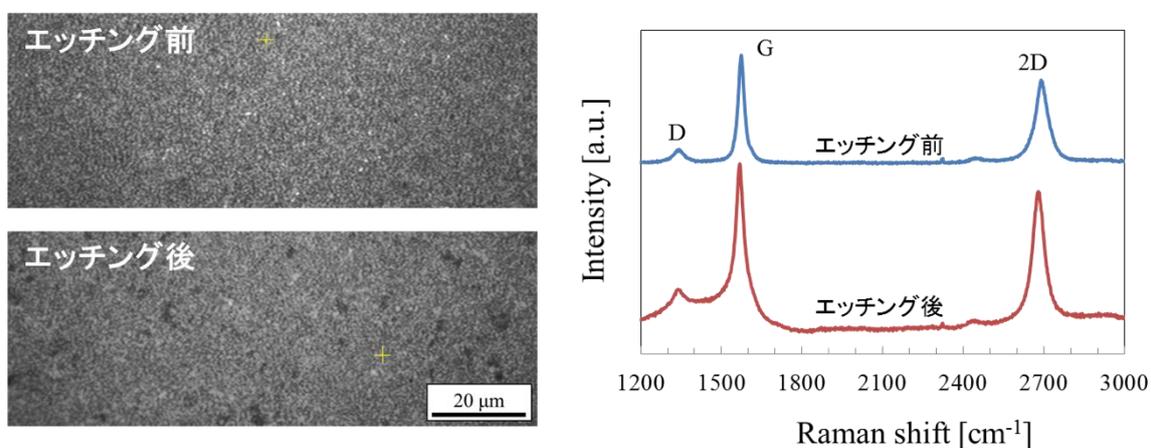


図 4.8.9 HW 型 Fe 触媒上グラフェンにおけるエッチング前後の基板の光学顕微鏡像とラマンスペクトル

4-8-3 結果のまとめ

以上の結果をまとめると、以下のようなになる。

- ・ 転写可能であった基板

CW-Fe, CW-Ni, HW-Ni の 3 種類の基板が絶縁基板上に転写可能であった。特に CW-Fe では、5mm 角の転写に成功した。しかし、この 3 種類の転写後の基板を観察すると、亀裂やしわが観察され、ラマンスペクトルにおいて D ピークの増加が確認できることから、転写によるグラフェンへのダメージが観られた。

- ・ 転写不可であった基板

HW-Fe ではエッチングによりグラフェンを剥離することができなかった。エッチング後の基板のラマンスペクトルより、G ピークが確認できることから、HW-Fe ではエッチングが完了していないと考えられる。

これらの考察については、4-9-5 節で行う。

4-9 考察

本項ではこれまでに得られた結果から、各種成長条件がグラフェン成長に与える影響について考察する。

4-9-1 触媒金属の影響

本手法において Fe, Ni, Cu の 3 種類の触媒金属を用いてグラフェン成長を行った。4-1 から 4-3 節の結果から、各触媒でグラフェンの成長特性が大きく異なっていた。そこで、本節では触媒の違いによるグラフェン成長特性について考察する。

本手法ではノズルにより直接ガスを基板に照射するため、照射されるガスの流速が重要となる。そこで、まず始めに流量と流速の関係について考え、基板上での原料ガスの流速を検討する。流量と流速の関係は以下の式で与えられる。

$$V = \frac{Q \times 10^3}{S} \quad (4-2)$$

ここで V は流速 [mm/s]、 Q はノズル内の流量 [Pa·ml/s]、 S はノズル内径断面積 [mm²] を表している。グラフェン成長中、流量は一定なので流速は断面積に反比例する。使用しているノズルの内径は 0.5 mm、断面積は 0.2 mm² である。各触媒にて流量を変化させグラフェンを成長させていたため、その流量における流速および、ノズル-基板間の距離 15 mm を考慮したガス分子の基板に到達するまでの時間を表 4.9.1 にまとめる。

表 4.9.1 各流量における流速と基板到達時間

流量[ml/min]	流速[mm/s]	基板到達時間[s]
0.1	8.33	1.80
1.0	83.3	0.18
2.5	208	0.07
5.0	417	0.04

ここで、ガス分子の基板到達時間に着目する。この基板到達時間は、ガス分子の加熱時間に値する。CVD 法において、反応活性種を形成することは非常に重要である。本手法では、炭素源ガスとしてエタノールを使用しており、このエタノールの熱分解の際に生じる副生物の時間生成量のシミュレーションについて調べた報告がある [51]。これを図 4.9.1 に示す。1.5 [s] の加熱時間で、エタノールの約 90% が何らかの副生成物に分解されており、本手法における流量条件 0.1 ml/min をこの図に当てはめて、熱分解により生じる炭素原子を含んだ副

生成物(C₂H₄, CH₄, CO, C₂H₂)の累計分子数を大まかに見積もった。基板中心から基板端までの距離(5 mm)と流速(8.33 ml/min)を考慮して、加熱時間を算出し(0.6 sec), 計算を行った結果, 単位時間あたりに照射されるエタノール分子 5.91×10^{10} 個のうち, 2.05×10^{10} 個が炭素原子を含んだ副生成物に熱分解されていることが解った。一方, 5.0 ml/min では加熱時間が 0.012 sec となり, 単位時間あたりに照射されるエタノール分子 2.95×10^{12} 個のうち, 3.24×10^{10} 個の炭素原子を含んだ副生成物(C₂H₄ のみ)を生成する。熱分解により生じる副生成物の分子数に大きな違いは観られないが, 5 ml/min の流速は非常に速く, 分解された副生成物の基板近傍の滞在時間は極僅か(0.012 sec)であることから, 触媒内に固溶する炭素原子数は 0.1ml/min と比べて非常に少ないと言える。

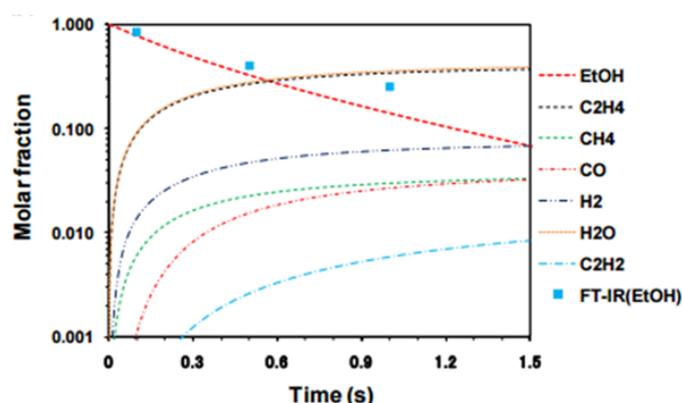


図 4.9.1 エタノール熱分解により生じる副生成物の時間生成量シミュレーション(800 °C) [51]

ここで, ノズルから照射された炭素源分子の気相中への拡散がない(分子がノズル鉛直下方向にのみ移動する)と仮定し, 温度 750 °C においてリアクター内の圧力を 0.1 から 4.0 Pa まで変化させたときの, 基板に入射するエタノール分子数を見積もった結果を表 4.9.2 にまとめる。この表から, 圧力増加によって基板に入射する分子数が増加することが解る。

表 4.9.2 各圧力における基板への入射分子数

圧力 [Pa]	入射分子数 [個/m ² ・s]
0.1	7.30×10^{21}
0.5	3.56×10^{22}
2.0	1.46×10^{23}
4.0	2.92×10^{23}

以上のことを踏まえた上で, まずは Fe 触媒について説明する。

Fe 触媒

遷移金属である Fe は、大きな炭素固溶限を持つ。その値は、 1148°C で 9.11 at.% と非常に高い。図 4.9.2 に Fe-C 合金状態図を示す。Fe 触媒の特徴は、その高い炭素固溶限と複雑な合金系である。4-1-1 節では、CVD 温度が与えるグラフェン成長への影響について調べたが、温度を 750°C に上げることで I_{2D}/I_G 比、ドメインサイズの大きな増加が見られた。これは、Fe-C の複雑な状態変化に起因し、 723°C で共析変態が起こるためであると考えられる。図 4.9.3 に共析反応温度付近におけるグラフェン成長の模式図を示す。温度が共析反応温度未満の場合、Fe はフェライト($\alpha\text{-Fe}$)で構成されている。 $\alpha\text{-Fe}$ は炭素を最大 0.02% 程度しか固溶することができないため、触媒金属中には少量しか炭素が固溶せず、表面上にも固溶できない炭素が付着している。そのため、室温まで冷却を行っても、少量の炭素原子しか析出せず、表面上の炭素原子と相まってドメインサイズが小さく、多層のグラフェンが成長したと考えられる。一方、共析反応温度以上の場合、Fe は $\alpha\text{-Fe}$ とオーステナイト($\gamma\text{-Fe}$)により構成されている。 $\gamma\text{-Fe}$ は最大 9.11 at.% の炭素を固溶することができるため、 $\alpha\text{-Fe}$ に比べ多量の炭素が固溶している。 $\gamma\text{-Fe}$ は 723°C で、 $\alpha\text{-Fe}$ とセメンタイト(Fe_3C)に共析変態するため、 $\gamma\text{-Fe}$ から $\alpha\text{-Fe}$ に変態すると、その炭素固溶限の違いにより飽和した炭素原子が表面上に析出する。さらに冷却を進めると $\alpha\text{-Fe}$ の炭素固溶限の減少に伴い、炭素原子が表面上に析出し、グラフェンのドメインサイズが Fe 触媒の結晶粒界まで広がったと考えられる。また、温度が 800°C になると層数が厚くなったが、これは 750°C に比べ炭素固溶限が大きいいため、炭素原子の供給過多が原因であると考えられる。このことから、温度を共析反応が起こる 723°C よりも高い 750°C で CVD を行うことで、ドメインサイズが大きく層数の少ないグラフェンを成長させることができると推測される。

流量依存性では、流量増加に伴いドメインサイズが減少したが、これは先に述べたように、流速増加によるエタノール分子の熱分解の抑制および基板近傍での反応活性種の滞在時間減少によるものと考えられる。その結果、触媒内に固溶する炭素原子数が減少して表面偏析が抑制され、ドメインサイズが減少した。

圧力依存性では、圧力が増加すると層数が増加する一方、ドメインサイズに変化は見られなかったが、層数が増加した。Fe 触媒ではその高い炭素固溶限のため、低圧でもすでに触媒のグレインサイズにまでグラフェンの成長が達しており、高圧では基板に入射、固溶する炭素原子数が増加し、炭素原子が縦方向に析出した結果、層数が増加したと考えられる。

以上の結果から、Fe 触媒上でのグラフェン成長は、 750°C 、低流量、低圧力で行われることが望ましいことが解った。

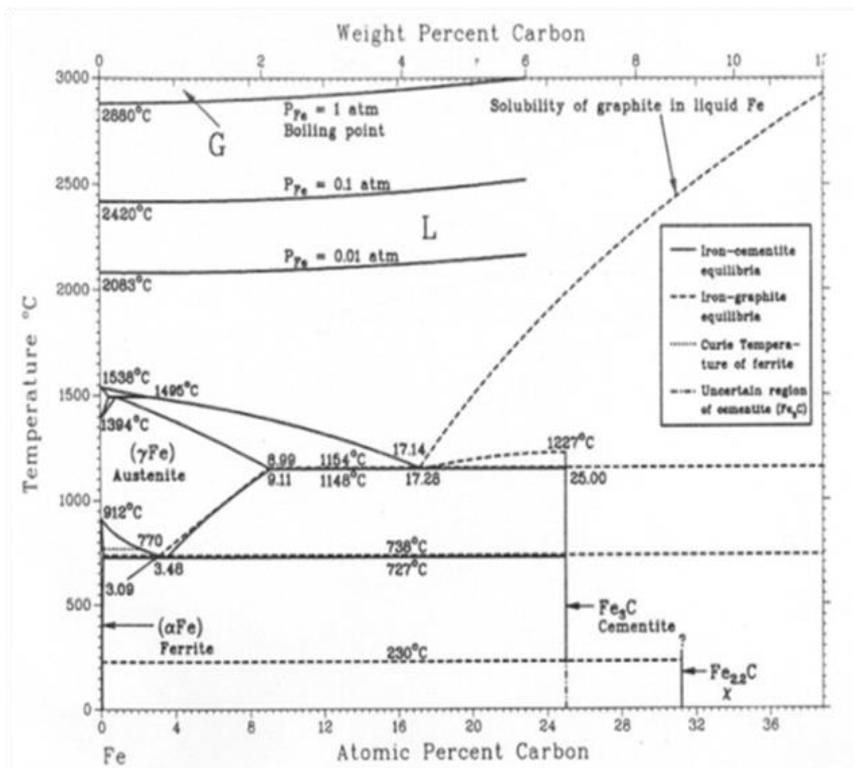
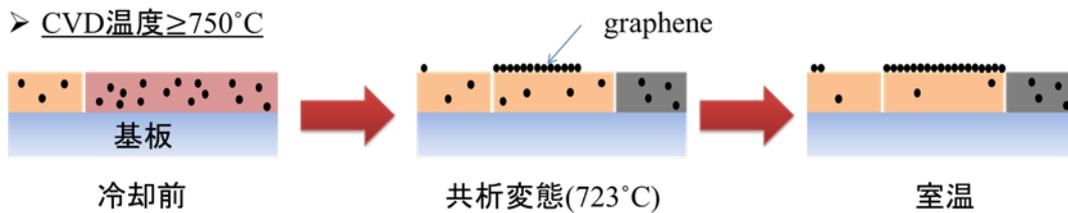


図 4.9.2 Fe-C 合金状態図.

➤ CVD温度 ≤ 700°C



➤ CVD温度 ≥ 750°C



炭素原子: ● α-Fe: γ-Fe: Fe₃C:

図 4.9.3 共析反応温度付近におけるグラフェン成長の模式図

Ni 触媒

Ni は Fe と同様に、炭素固溶限が大きい遷移金属である。その値は、 1327°C で $2.7 \text{ at.}\%$ である。図 4.9.4 に Ni-C 合金状態図を示す。この図から Ni-C の二元系は単純な共晶型であり、Fe と同程度の固溶限を得るには、Fe よりもさらに高温状態にする必要があることがわかる。また、Fe で見られた共析変態点が存在しない。CVD 温度依存性において、Ni 触媒上でのグラフェン成長は、 $650\sim 850^{\circ}\text{C}$ で行われたが、この温度は一般的な Ni 触媒を用いる CVD 温度($900\sim 1000^{\circ}\text{C}$) [52] に比べ 100°C 以上低い温度である。そのため、この温度帯で Ni 触媒内に固溶する炭素原子数は、Fe と比べて非常に少ないと考えられる。また、炭素原子の触媒金属表面への偏析は、その結晶粒界に集中するという報告がある [53]。これらを踏まえて、各温度におけるグラフェン成長モード図を図 4.9.5 に示す。 650°C の場合、その低い温度のため、炭素原子が触媒金属内にほとんど固溶しないと考えられる。その結果、冷却を行っても炭素原子が表面析出せず、グラフェンが成長しない。対して 750°C 、 850°C の場合、炭素固溶限の増加により、触媒金属内に炭素原子が固溶し、冷却の際に炭素原子が表面析出し、グラフェンを形成する。 750°C から 850°C に温度が増加することで、 I_{2D}/I_G 比、ドメインサイズが増加したが、これは炭素固溶限の増加によって、結晶粒界を埋めるほどの炭素原子が析出し、グラフェンが結晶粒界外に広がったためであると考えられる。

流量依存性では、流量増加に伴い成長が観られなくなった。これは、Fe と同様の理由である。圧力依存性については、層数に変化は見られなかったが、ドメインサイズが増加した。これは、Fe と逆の傾向であり、低圧下でのグラフェンの成長領域に起因する。Ni の場合、低圧力下であると、基板に入射する炭素原子数が少ないことと、Fe よりも炭素固溶限が小さいことがあいまって、結晶のグレインサイズを埋めるほどグラフェンが成長していない。そのため、高圧力下になると、固溶する炭素原子数が増え、グラフェンが広がり、ドメインサイズのみが増加したと考えられる。

以上の結果から、Ni 触媒上でのグラフェン成長は、 850°C 以上の成長温度で、低流量、高圧力下で行われることが望ましいということが解った。

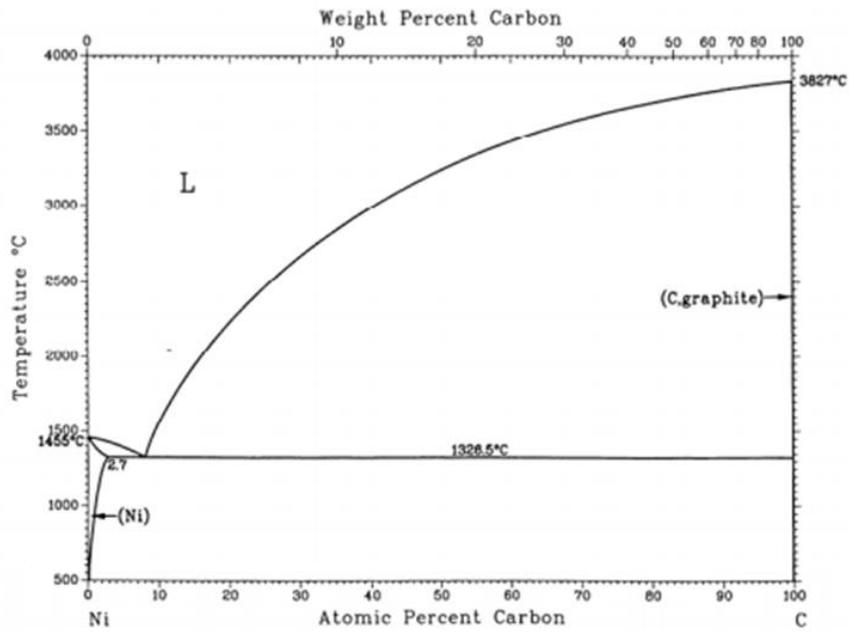


図 4.9.4 Ni-C 合金状態図

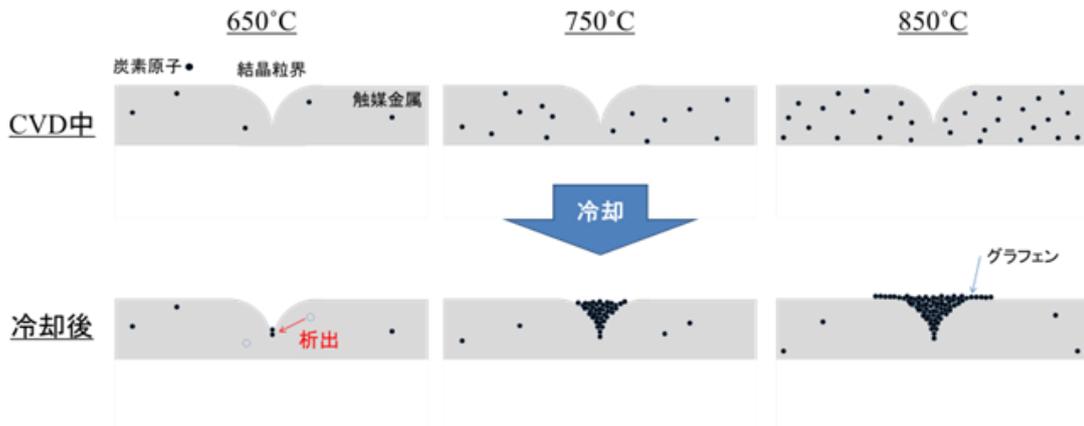


図 4.9.5 各 CVD 温度におけるグラフェン成長模式図

Cu 触媒

Cu 触媒上ではグラフェン成長が確認できなかった。炭素固溶限の小さい金属上でのグラフェン成長は、触媒表面上での炭化水素ガスの解離吸着、表面拡散、会合反応などが成長要因となる。ラマンスペクトルから確認できるように、Si に起因するピークが出現しており、さらに SEM 像からも凝集のあとが観られることから、加熱時に Cu 薄膜の凝集が起こり、これによりグラフェン成長に必要な安定な表面が維持できなかったことが推測される。Cu の融点は 1083°C と、Fe 1540°C 、Ni 1450°C に比べて約 500°C 低い [54]。そのため、Cu 薄膜では CVD 温度(850°C)においても凝集が起こったと考えられる。このことから、Cu 触媒でのグラフェン成長は、その触媒膜厚をさらに厚くすることにより、グラフェン成長に必要な、安定な表面を維持する必要があると考えられる。

4-9-2 炭素源ガス種の影響

本手法において、エタノールを用いた CVD では、グラフェンの成長がみられたが、メタンの場合、成長が全く観察されなかった。4-4 節でも述べたが、図 4.4.3 (b)および図 4.4.4 から、触媒薄膜上にメタンの熱分解により生じる生成物が堆積しておらず、メタンの熱分解が不十分であると考えられる。今回の CVD 温度である $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ では、メタンの熱分解が生じず、化学的活性種が形成されなかった。通常、メタンを炭素源ガスとして用い CVD を行う場合、 1000°C 程度の成長温度が必要になる [28]。メタンを形成する C-H 結合の結合エネルギーは 440 kJ/mole と非常に強く、基板上に堆積させた金属薄膜の触媒作用を用いない場合、 1200°C 以上の分解温度が必要になるという報告もある [55]。一方エタノールを用いる場合、 $650\sim 850^{\circ}\text{C}$ と比較的定温でグラフェン合成を行うことができる [28]。さらに、ノズルを通して基板上に炭素源ガスを照射する本手法では、その流速が非常に早く、ガス加熱時間が短いため、メタンを用いてグラフェン成長を行うには、さらなる高温帯での CVD を行う必要があると考えられる。今回の実験結果から、熱分解に高温が必要となるメタンを使用した場合のグラフェン成長は行えなかった。このことから、本手法において使用する炭素源ガスは、熱分解温度が低いものが望ましいと考えられる。

4-9-3 薄膜形成法による影響

今回の結果では、真空蒸着により形成された薄膜上で成長したグラフェンが、スパッタリング法によるものよりも、層数が少なく、ドメインサイズが大きく高品質であることが解った。4-5 節冒頭で述べたように、遷移金属上でのグラフェン成長は、触媒金属の結晶性が重要である。XRD の結果から、真空蒸着法により形成された触媒金属の結晶子サイズは、スパッタリング法よりも大きく、結晶サイズもそれに伴い大きいことが考えられる。この結果は SEM 像からも支持されており、実際、スパッタリング法により形成された触媒上のグラフェンの表面は凹凸が激しく、平滑ではない。結晶粒界のサイズが小さいということは、それだけ多くの結晶粒界が基板上に存在する。つまり、スパッタリング法による薄膜は、比表面積が大きく、反応面が真空蒸着法の薄膜よりも多い。図 4.9.6 に、薄膜形成法の違いによるグラフェンの成長模式図を示す。真空蒸着法の場合、その結晶粒径の大きさから、ドメインサイズが大きく、層数の少ないグラフェンを表面上に形成する。一方、スパッタリングの場合、結晶粒径が小さく、触媒表面に偏析する炭素原子は、その結晶粒径のサイズに制限されるため、ドメインサイズが小さく、層数の厚いグラフェンを形成したと考えられる。

スパッタリング法により形成される薄膜の構造は、一般的に Thornton による微細構造モデルにより認められている。このモデルを図 4.9.7 に示す。薄膜の構造は、基板温度とアルゴン圧力により決定される。アルゴン圧力が低く、基板温度が高くなるにつれ、金属薄膜は、繊維状の柱状構造から、グレインサイズの大きな柱状構造、さらにバルク構造へと変化する。このことから、基板温度、アルゴン圧力を調整することで、スパッタリング法による触媒金属上でのグラフェン成長特性を改善することができると考えられる。

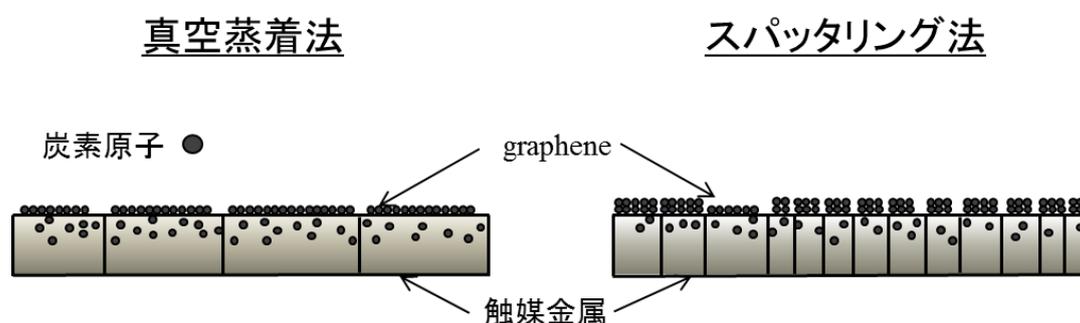


図 4.9.6 薄膜形成法の違いによるグラフェンの成長模式図

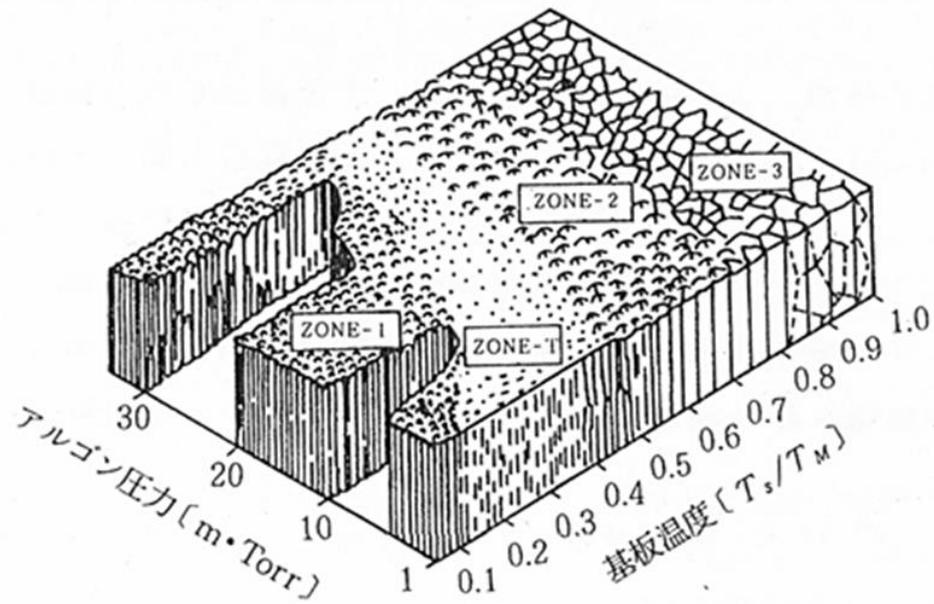


図 4.9.7 Thornton による薄膜の微細構造モデル

4-9-4 加熱方式による影響

はじめに、Ni 触媒について考察する。Ni において、HW では層数が厚い、ドメインサイズの大きなグラフェンが、CW では層数が薄く、ドメインサイズの小さなグラフェンが成長した。これは、CW では触媒内に固溶する炭素原子数が十分ではなく、HW では、その数が増加したためであると考えられる。HW では、エタノール流量が CW よりも多く(200 ml/min)、流速が遅いので(表 4.9.3 参照)、炭素源ガス分子数が CW よりも多く、かつそれらの熱分解が十分進んだ状態で基板に到達する。このため、HW では触媒のグレインまでグラフェンが広がり、余剰な炭素原子が縦方向に析出した結果、グラフェンの層数が厚くなり、ドメインサイズが増加したと考えられる。

Fe 触媒では、HW-グラフェンが CW-グラフェンよりも、層数が厚く、ドメインサイズが小さくなった。先にも述べたように、HW では固溶する炭素原子数が増加する。これは、4-7 節の XPS 深さ分析結果からも支持されており、析出する炭素原子数が増加した結果、層数が増加したと考えられる。しかし、これがドメインサイズの減少に繋がるわけではない。図 4.6.5 に加熱処理のみを施した Fe 触媒の表面 SEM 像を示したが、この図から CVD プロセスにおける昇温後の表面状態が大きくことなることが解った。HW では、触媒表面に凹凸が観られ、平滑性に欠ける。CW は基板のみを下から加熱するが、HW は電気炉を用いて石英管を全面から加熱するため、基板垂直方向に対する熱分布が異なる。その結果、HW では触媒表面上での原子の表面拡散、または凝集が顕著に現れ、平滑性に欠ける表面状態になったと考えられる。グラフェンは触媒表面上に析出するかたちで成長するため、HW ではドメインサイズが減少したと考えられる。以上を踏まえて Fe, Ni の各加熱方式のグラフェン成長モード図を図 4.9.8 に示す。

表 4.9.3 HW, CW それぞれにおける各パラメーター

加熱方式	CW		HW	
	Fe	Ni	Fe	Ni
流量 [Pa·ml/min]	0.1		200	
流速[mm/s]	8.49		2.65	
基板到達時間[s]	1.80		56.54	
圧力 [Pa]	0.5	4.0	5400	
分子密度 [個/m ³]	7.80×10^{19}	5.88×10^{20}	3.85×10^{23}	3.51×10^{23}
入射頻度[個/m ² ·s]	3.56×10^{22}	2.80×10^{23}	6.55×10^{25}	6.26×10^{25}

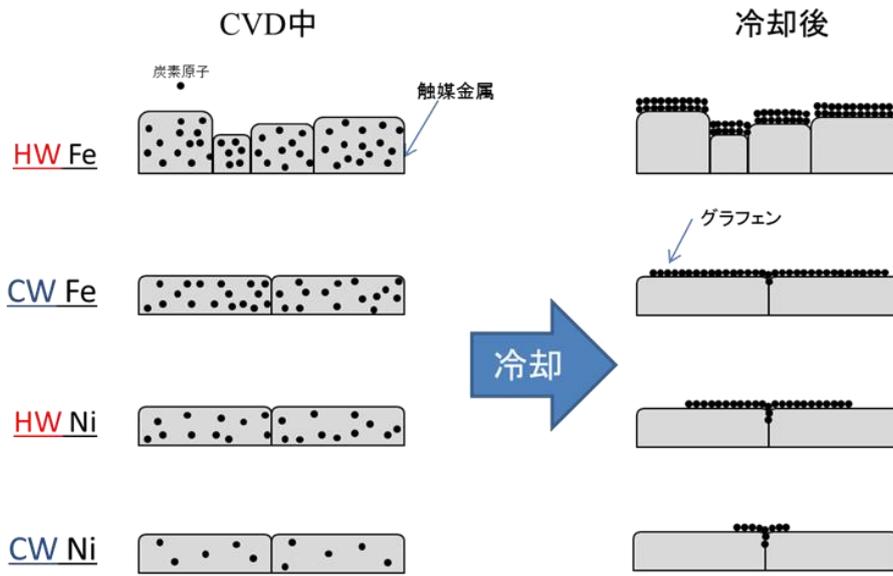


図 4.9.8 Fe, Ni における各加熱方式でのグラフェン成長模式図

4-9-5 絶縁基板上への転写についての考察

今回の実験結果では、CW Fe 触媒上のグラフェンが 5mm 角程度で転写可能である一方、Ni 触媒では CW, HW ともに、極微小なサイズのグラフェンしか転写することができなかった。これは、グラフェンが触媒上で一様で連続的に成長しているかどうか重要であると考えられる。CW Fe グラフェンは、今回転写を試みた基板の中では最もドメインサイズが大きく [図 4.6.3(c)], また基板全面においてスペクトルが検出された [図 4.8.3 (a)参照]。図 4.7.6 に示した SAED 像では、六回対称パターンもしくは、デバイリングの 2 種類のみしか観察されず、ハローパターンは確認されなかった。SEM からは、表面が平滑であることが示唆されていることから、CW Fe-グラフェンでは、層数、結晶構造は基板を通して均一ではないが、基板全面にグラフェン/グラファイトもしくは、炭素由来の多結晶体が存在していると考えられる。一方 Ni では、CW, HW ともに CW Fe よりもドメインサイズが小さい。さらに、図 4.8.3 の G ピーク強度のマッピング結果から、黒色領域外ではグラフェンが成長していないことから、Fe のようにシート状ではなく、島状にグラフェンが成長していると考えられる。このため、極微小なサイズしか転写することができなかったと考えられる。

HW による Fe 触媒上でのグラフェンはエッチングにより剥離することができなかった。エッチング可能であった CW-Fe との違いは、XPS 測定から解るように、表面上に析出している炭素量であり、CW-Fe と比べて Fe-2p スペクトルが確認できない程その量が多い。今回の実験では、成長基板を 1/2 サイズに切断してエッチングを行っている。そのためエッチング溶液は、基板断面もしくはグラフェンの粒界から侵入すると考えられる。HW-Fe は、触媒表面上に析出した炭素量が非常に多かったため、炭素の層が保護膜となってエッチングの進行度が遅く、今回のエッチング時間ではグラフェンが完全に剥離されなかったのではないかと考えられる。

第5章 総括

本研究では、ノズル照射型減圧 CVD 法におけるグラフェン成長における、その成長特性の向上を目的として、触媒金属依存性、炭素源ガス種依存性、薄膜形成法による影響を調べ、本手法における優位性について述べるため、ホットウォール型 CVD 法によりグラフェン成長を行い比較し、最後に各触媒、各 CVD 装置で成長させたグラフェンを絶縁基板上に転写し、特性評価を行った。本研究の結論を以下に述べる。

4-1 Fe 触媒上でのグラフェン成長

- Fe 触媒では、750°C の成長温度が、層数が薄く、ドメインサイズの大きなグラフェンを成長させることがわかった。これは、723°C で Fe 触媒が共析変態を起こし、 γ -Fe から α -Fe に変化することで、炭素原子の偏析が促進されるためである。
- ガス流量の変化がグラフェン成長に大きな影響を及ぼした。流量を増加させると、ドメインサイズの小さなグラフェンが成長することがわかった。これは、流速増加による、炭素源ガスの加熱時間および基板近傍における滞在時間の減少のためである。
- CVD 圧力が 0.5Pa のとき、層数の薄いグラフェンが成長することがわかった。さらに圧力を増加させていくと、炭素原子の入射頻度が増加し、炭素原子の供給過多により、層数が増加した。

4-2 Ni 触媒上でのグラフェン成長

- Ni 触媒では、Fe 触媒よりも高い 750°C 以上の成長温度が必要であることがわかった。これは、Ni の炭素固溶限が Fe よりも小さいためであると考えられる。
- Fe 触媒と同様に、Ni 触媒においても、ガス流量を増加させるとグラフェンの成長効率が悪くなることがわかった。
- CVD 圧力が増加すると、グラフェンのドメインサイズが増加した。これは、固溶する炭素原子数が増加することで、結晶粒界外にグラフェンが広がったためである。Ni 触媒では、Fe よりも高い CVD 圧力が必要であるとわかった。

4-3 Cu 触媒上でのグラフェン成長

- Cu 触媒上ではグラフェンが成長しなかった。これは、触媒金属の膜厚不足による凝集が原因となり、グラフェン成長に必要な安定な表面を維持できなかったためと考えられる。

4-4 炭素源ガス種による影響

- エタノール、メタンの2種類の炭化水素ガスを用いた結果、メタンではグラフェンの成長が全く見られなかった。これは、メタンの熱分解温度が高く、750°Cの成長温度では足りなかったためであると考えられる。

4-5 触媒薄膜形成法による影響

- 真空蒸着法、スパッタリング法により触媒薄膜を形成し、実験を行った結果、真空蒸着法で形成した薄膜上のグラフェンが、層数が薄く、ドメインサイズが大きくなることがわかった。これは、触媒金属の結晶性に起因し、真空蒸着法による薄膜が、より大きな結晶子を持つためと考えられる。

4-6 加熱方式による影響

- Fe, Ni それぞれの触媒を用いて実験を行った結果、Fe では多層でドメインサイズの小さなグラフェンが成長し、Ni では多層ではあるが CW のものよりもドメインサイズが大きなグラフェンが成長することがわかった。
- HW 型と CW 型で成長したグラフェンを比較したところ、CW 型で Fe 触媒上に成長したグラフェンが最も高品質であった。

4-7 X線光電子分光法による原子組成の評価

- Fe 触媒では、触媒内においても炭素原子が非常に多く存在していることが解った。一方、Ni 触媒では、炭素原子は触媒表面もしくは上層部のみが存在していることが解った。
- 加熱方式により比較してみると、両触媒ともに、HW が多量の炭素の存在割合を与えることが解った。

4-8 絶縁基板上へのグラフェンの転写

- HW, CW それぞれにより Fe, Ni 触媒上で成長したグラフェンの転写を試みた結果, HW による Fe 触媒上のグラフェンは転写不可であったが, 他の 3 種類の基板では転写に成功した。特に, CW 型 Fe 触媒上グラフェンは, 5mm 角のサイズで転写することができた。転写後のラマンスペクトルでは D ピークが増加しており, グラフェンへのダメージが観られた。

以上の結果から, Fe 触媒では低温低圧(750 °C, 0.5Pa), Ni 触媒では高温高圧(850 °C, 4.0Pa)な成長条件が必要であることがわかった。さらに, ホットウォール型 CVD により成長したグラフェンとの比較により, CW 型による Fe 触媒上でのグラフェンが最も層数が薄く, ドメインサイズが小さいことがわかった。このグラフェンは, 5mm 角のサイズで転写が可能である。これらのことから, 本手法がグラフェン成長において有望であり, また Fe 触媒が高品質なグラフェン成長用触媒として有望であると言える。

文献目録

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., *Science*, vol. 306, p. 666, 2004.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., *Nature*, vol. 438, p. 197, 2005.
- [3] R. R. Nair, P. Blake, et al., *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- [4] X. Li, W. Cai, et al., *Science*, vol. 324, p. 1312, 2009.
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, et al., *Solid State Communications*, vol. 146, p. 351, 2008.
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, et al., *Nature Materials*, vol. 6, p. 183, 2007.
- [7] Y. Zhu, S. Murai, et al., *Adv. Mater.*, vol. 3906, p. 22, 2010.
- [8] K. S. Novoselov, Z. Jiang, et al., *Science*, vol. 315, p. 1379, 2007.
- [9] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, et al., *Phys. Rev.Lett.*, vol. 98, p. 206805, 2007.
- [10] Y. Zhang, T. Tang, et al., *Nature*, vol. 459, p. 820, 2009.
- [11] S. Bae, H. Kim, et al., *Nature Nanotechnology*, vol. 5, p. 574, 2010.
- [12] A. H. Castro Neto, F. Guinea, et al., *Rev. Mod. Phys.*, vol. 109, p. 81, 2009.
- [13] H. Kataura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 74, p. 777, 2005.
- [14] 榎敏明ほか計 31 名, “グラフェンが拓く材料の新領域 : 物性・作製法から実用化まで,” 株式会社エヌ・ティー・エス, 2012.
- [15] M. V. Fischetti, S. E. Laux, et al., *J. Appl. Phys.*, vol. 15, p. 80, 1996.
- [16] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, et al., *Science*, vol. 327, p. 662, 2010.
- [17] 高分子学会, カーボンナノチューブ・グラフェン, 共立出版, 2012.
- [18] D. S. Hecht, L. Hu, et al., *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 1482, 2011.
- [19] M. Ohishi, M. Shiraishi, et al., *J. J. Appl. Phys.*, vol. 46, p. 25, 2007.
- [20] N. Tombros, C. Jozsa, et al., *Nature*, vol. 448, p. 571, 2007.
- [21] S. Lee, K. Lee, et al., *Nano Lett.*, vol. 10, p. 4702, 2010.
- [22] Y. Lee, S. Bae, et al., *Nano Lett.*, vol. 10, p. 490, 2010.
- [23] B. Lersmacher, H. Lydtin, et al., *Carbon*, vol. 5, p. 205, 1967.
- [24] S. Mao, K. Yu, et al., *Sci. Repots*, vol. 3, p. 1696, 2013.
- [25] 金原粲(監), 吉田貞史(編), 近藤高志(編), “薄膜工学,” 丸善株式会社, 2003.
- [26] D. Sawaguchi, et al., *J. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 01AH03, 2012.
- [27] Y. Matsuura, H. Sato, et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, vol. 13, p. 265, 2015.

- [28] A. Guermoune, T. Chari, et al., *Carbon*, vol. 49, p. 4204, 2011.
- [29] 金原粲(監), 吉田貞史(編), 近藤高志(編), “薄膜工学 第2版,” 丸善出版, 2011.
- [30] 藤田大介ほか, *表面科学*, vol. 24, p. 531, 2003.
- [31] Q. Y. Yu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 113103, 2008.
- [32] P. Zhao, S. Kim, et al., *ACS Nano*, vol. 8, p. 11631, 2014.
- [33] Q. Li, H. Chou, et al., *Nano Lett.*, vol. 13, p. 486, 2013.
- [34] K. Saito, T. Ogino, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, p. 5523, 2014.
- [35] J. Hwang, M. Kim, et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, p. 2979, 2014.
- [36] 北川禎三, A. T. Tu, “ラマン分光学入門,” 化学同人, 1988.
- [37] 濱口宏夫, 平川暁子, “ラマン分光法,” 学会出版センター, 1988.
- [38] 尾辻泰一監修, “グラフェンの最先端技術と広がる応用,” フロンティア出版, 2012.
- [39] 齋藤理一郎(著), 須藤彰三(監), 岡真(監), “フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学 ナノカーボンの世界,” 共立出版, 2015.
- [40] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 1276, 2007.
- [41] L. M. Malard, M. A. Pimenta, et al., *Physics Reports*, vol. 473, p. 51, 2009.
- [42] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 187401, 2006.
- [43] J. S. Park, A. Reina, et al., *Carbon*, vol. 47, p. 1303, 2009.
- [44] D. Graf, F. Molitor, et al., *Nano Lett.*, vol. 7, p. 238, 2007.
- [45] A. Reina, X. Jia, et al., *Nano Lett.*, vol. 9, p. 30, 2009.
- [46] 金原粲, “薄膜の基本技術,” 東京大学出版, 1980.
- [47] 田丸謙二, “表面の科学 論・実験・触媒科学への応用,” 学会出版センター, 1985.
- [48] 堀内繁雄ほか, “電子顕微鏡 Q&A -先端材料解析のための手引き-,” アグネ承風社, 2000.
- [49] 中田宗隆, “なっとくする機器分析,” 講談社, 2007.
- [50] 菊田惺志, “X線散乱と放射光科学 基礎編,” 東京大学出版, 2011.
- [51] B. Hou, R. Xiang, et al., *J. J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 065101, 2011.
- [52] X. Li, W. Cai, et al., *Nano Lett.*, vol. 9, p. 4268, 2009.
- [53] Yi. Zhang, L. Gomez, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, p. 3101, 2010.
- [54] 久保亮五ほか, 理化学辞典 4版, 岩波書店, 1987.

[55] W. Liu, H. Li, et al., *Carbon*, vol. 49, p. 4122, 2011.

謝辞

本研究の遂行にあたり、お忙しい中、終始熱心な御指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します。また、本研究を遂行するにあたり、真空蒸着装置を使用させて戴いた有機エレクトロニクス研究室の飯田和生教授、ラマン分光装置を使用させて戴いたオプトエレクトロニクス研究室の平松和政教授と三宅秀人教授に深く感謝致します。また、三宅秀人教授、分子素材工学専攻レーザー光化学研究室の小塩明助教授には、本論文を査読していただいたことを感謝致します。

平成 25 年度修了生の大原一馬さん、前坂考哉さん、横内教人さんには研究に関する知識や姿勢など研究面において様々な御指導をして頂いたことを深く感謝致します。また、平成 26 年度修了生の久保中伸雄さん、前田健太さんには研究だけでなく、プライベートでも非常にお世話になりました。同研究グループの古松佑介君、瑞樹永祐君、玉井大貴君ならびに B4 の方々には、研究を進めていくうえで、多大なサポートを頂きました。特に瑞樹君には、公私にわたり非常に有意義なアドバイスをもらいました。今後のご活躍を期待しています。同研究室に配属されて 3 年間、時にはつらいこともありましたが、個性的なメンバーや佐藤先生のサポートのおかげで、有意義な学生生活を送ることができました。心より感謝致します。