

「放射光照射 CVD によるグラフェンの van der Waals ヘテロ成長」

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

鈴木 哲

1 研究の背景と目的

一原子層の厚みしか持たないグラフェンの質量ゼロのディラックフェルミオンとしての振る舞いや 20 万 cm^2/Vs に及ぶ高いキャリア移動度が大きな注目を集めている。しかし現実にはグラフェンを担持する SiO_2 基板などの電荷不純物やフォノンによってグラフェン中のキャリアが散乱を受けてしまうため理想的な移動度を観測することは容易ではない。グラフェンと類似構造を持つ六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を基板に用いることによって、キャリア散乱を抑制し理想的に近い電気特性が得られることが知られている。現状ではこのグラフェン/ h-BN ヘテロ構造 (van der Waals ヘテロ構造) は、主に貼り合わせ法で作製されているが、手作業によるこの方法は産業上利用することはできない。そこで h-BN 上に直接グラフェンを成長する技術の開発が強く求められている。単体のグラフェンや h-BN の大面積成長技術としては金属触媒基板上の化学気相成長 (CVD) 法が大きな成功を収めている。しかし触媒機能がない h-BN 上での高品質グラフェンの van der Waals ヘテロ成長技術に関しては、試み (例えば N. Mishra et al., Carbon 96, 497 (2016).) は幾つかあるものの未だ高移動度グラフェンの成長は全く報告されていない。

本研究の目的は、放射光照射による光化学反応を用い、 h-BN 上に高移動度グラフェンを直接 CVD 成長する技術を開発することにある。光化学反応によって原料ガスを分解し、触媒機能が無い h-BN 上にも高移動度グラフェンを成長できるようにすることを狙う。これにより大面積のグラフェン/ h-BN 構造が得られるようになり、グラフェンの様々な産業利用を加速することが期待される。

2 研究方法・研究内容

兵庫県立大学ニュースバル放射光施設のビームライン BL-2 に Be 窓を通して接続できる真空チャンバーに、本提案によって原料ガスであるメタンガス (アルゴン希釈) とキャリアガスの水素ガス (アルゴン希釈) の 2 系統のガスラインを付加した。試料はヒーターによって 1000°C 程度に加熱することが可能である。これによりグラフェンの CVD 成長実験が可能となった。

初めにビームラインから切り離されたスタンドアローンの状態で通常の熱 CVD 成長を試みた。基板には単層グラフェンの CVD 成長に良く用いられている Cu 箔を用いた。初期の実験では結晶化していないアモルファスカーボンの成長が見られた。これは試料近くに設置した熱電対の出力値に対して実際の基板表面の温度が低いためと考えられた。そこでパイロメーターを用いて熱電対の出力値と基板温度の校正曲線を得た。またガスを流すと基板温度が大きく低下してしまい、これを補うべく加熱用ヒーターの出力を上げると、電源の容量を超えてしまう場合があることがわかった。その後、ガス流量、圧力を制御することによって実際の基板温度が 1000 度程度でグラフェンの成長を確認できた。

次に放射光照射 CVD 実験を試みた。放射光照射は放射線防護用のハッチ内部で行われるため、放射光照射中は実験者がハッチ内で CVD 装置の操作をすることができない。CVD 成長の時間が 30 分あるいはそれ以上に及ぶと、チャンバー内の圧力が放射光照射 CVD 前後で大きく変化してしまうという問題が生じた。このため、チャンバーとポンプの間にオートプレッシャーコントロール (APC) バルブを挿入し、圧力計の出力をフィードバックして実験中の圧力を一定に保つことができるようにした。また基本的なバルブ操作や圧力

のモニターを防護ハッチの外から行えるようにした。この工事は 3 月に完了したばかりであり、本格的な放射光照射 CVD 実験は次年度に行う。なお予備的な結果ではあるが、後述するように放射光照射によると思われる効果も見られている。

3 研究成果

図 1 に成長実験初期の試料の G、D バンド領域のラマンスペクトルを示す。非常にブロードなスペクトルが得られており、結晶化していないアモルファスカーボンであることがわかる。これは熱電対温度計の表示と実際の基板表面温度に乖離があるためであることがわかった。

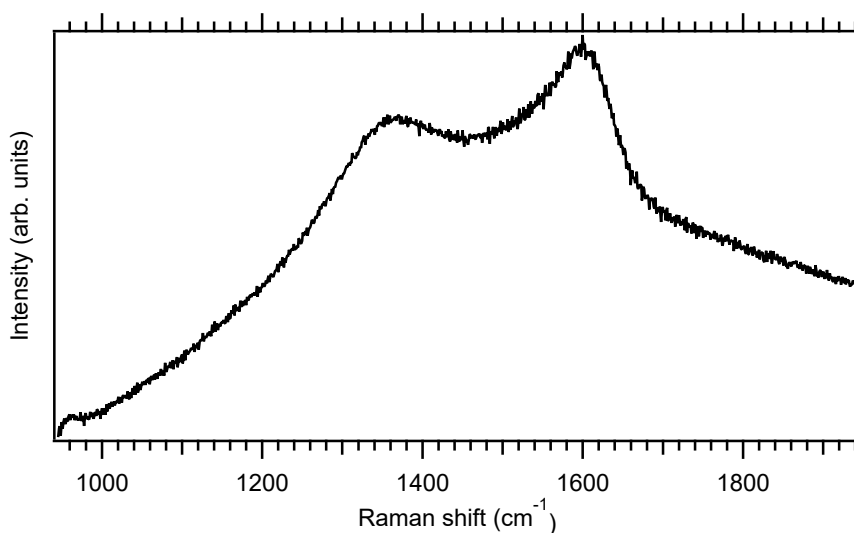


図 1. 実験初期のラマンスペクトル。

図 2 に温度校正後に得られたラマンスペクトルを示す。ここでは別の業者から購入した Cu 箔 (A と B) を用いた。銅箔 A では 1580 cm⁻¹ 付近に G バンドが、また 2700 cm⁻¹ 付近に 2D バンドが得られており、グラフェンが得られていることがわかる。一方同時に合成を行ったにも関わらず、銅箔 B 上にはアモルファスカーボンが生成している。このように銅箔によって成長結果に大きな違いが見られることはグラフェンの CVD 成長では一般的ではない。本研究では、可燃性ガスであるメタンと水素とも爆発限界以下に希釈して用い

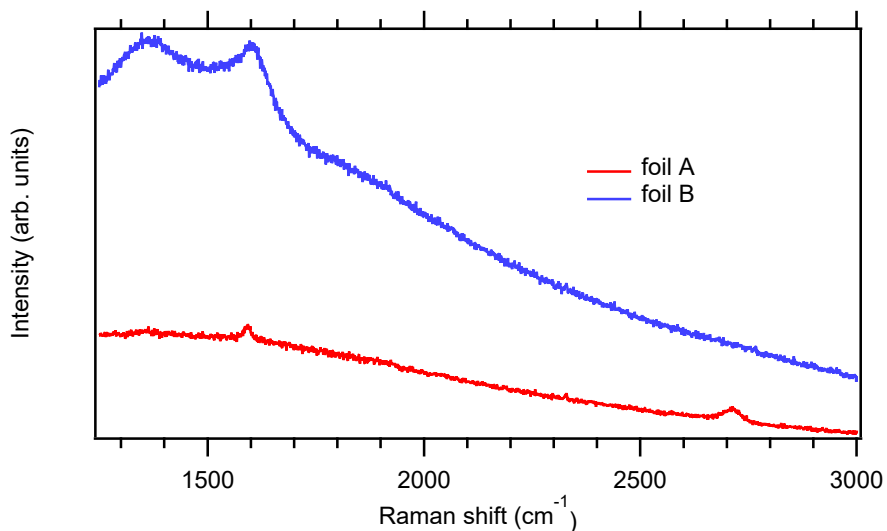


図 2. 温度校正後のラマンスペクトル。

ていること、基板温度の 1000°C程度に保つためと今後の放射光照射を効率的に行うため成長中圧力を比較的強く選んでいることなどが原因として考えられる。

図 3 に、図 2 とは僅かに異なる成長条件で得られたラマンスペクトルを示す。銅箔 A では G/2D 比や 2D バンドの形状から多層グラフェンが得られていることがわかる。銅箔上のグラフェン成長でこのように多層グラフェンが成長することは一般的ではなく、やはり本装置の成長条件がやや特殊であることに起因すると思われる。また同時に成長した銅箔 B では単層グラフェンが得られているが、欠陥の存在を示す D バンドが 1350 cm^{-1} 付近に見られており、品質は余り良くないことがわかる。

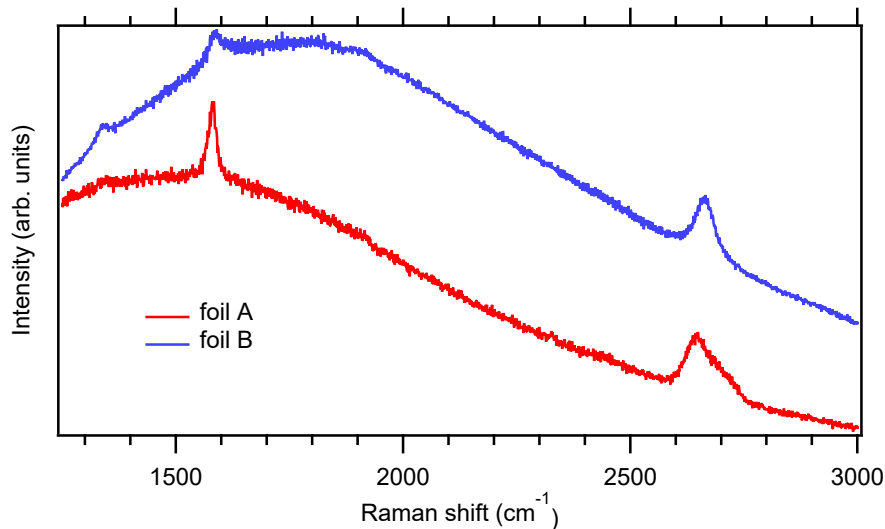


図 3。温度校正後、図 2 とは異なる条件で得られたラマンスペクトル。

このように、安全性確保のため希釈ガスを用い、かつ今後の放射光照射実験の制約などから成長圧力を大きくできない本装置の成長条件は、かなり狭いウィンドウ内にあることがわかってきた。しかし図 2 のように単層グラフェンに対する成長条件がようやく得られてきたところである。

更に本装置では図 4 に見られるように、非常に特殊なラマンスペクトルを呈するグラフェンも得られている。スペクトル 2 は通常のグラフェンである (1720 cm^{-1} のスパイク

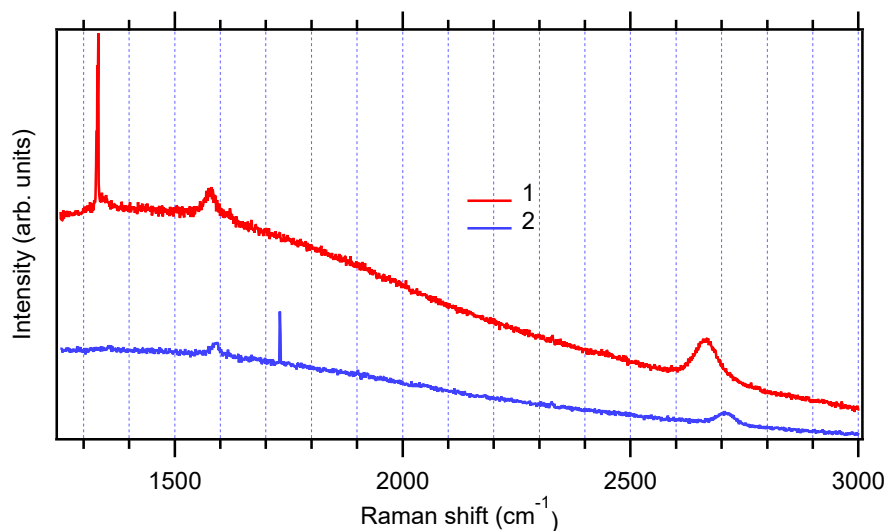


図 4。本装置で得られた特異なグラフェン (1)。

は宇宙線によるノイズ)。スペクトル 1 には 1330 cm^{-1} 付近にスパイク状の D バンドが観測されている。このスパイク状構造は宇宙線によるものではない。また G バンド、2D バンドとも通常のグラフェンに比べて大きくシフトしていることがわかる。このような変わったラマンスペクトルを示すグラフェンの構造に興味を持たれるところである。

また、CVD 成長中の放射光照射効果の影響を調べる実験も行った。CVD 条件によって照射箇所成膜できる場合と、逆に照射していない箇所に成膜されるが照射箇所には成膜されない場合もあった。しかし上述のように、実験中に成長圧力が大きく変化してしまう現象が見られたため、防護ハッチ外からの成長制御を可能にする工事を優先することにした。

本放射光照射 CVD 装置は、この 3 月に完成したばかりであり、本格的な放射光照射実験はこれから行うことになる。しかし現時点までに、通常の熱 CVD 成長でグラフェンが成長できることを確認することができた。

4 生活や産業への貢献および波及効果

グラフェンは高い移動度、電界効果による制御性、機械的強靱性、熱的・化学的安定性、高い光透過性と電気伝導性などの性質を兼ね備え、高周波デバイス、各種センサー応用、透明電極から宇宙エレベーター(ナノチューブ)に至るまで様々な応用が期待されている。現在までに、銅箔上への単層グラフェンの大面積 CVD 成長技術はほぼ確立している。しかしグラフェンをデバイスとして用いるには、基板の銅をエッチングにより除去した後、単層グラフェンを他の基板に転写するという作業が必要であり、これが産業利用を阻害している。本研究によりグラフェンが様々な絶縁性基板上に直接成長できれば、転写なしに様々なデバイスの作製が可能となる。とりわけグラフェンと相性の良い六方晶窒化ホウ素基板上に直接形成できれば、更に良好なデバイス特性が期待できる。