

加熱／冷却過程における金属触媒表面でのグラフェン固溶／析出機構の解明

Clarification of Graphene formation on metal catalysts during annealing/quenching processes

小川 修一¹⁾、山田 貴壽²⁾、渡辺 大輝¹⁾、唐 佳芸¹⁾、西本 究¹⁾、吉越 章隆³⁾、石塚 眞治⁴⁾、
長谷川 雅考²⁾、寺岡 有殿³⁾、高桑雄二¹⁾

Shuichi OGAWA, Takatoshi YAMADA, Daiki WATANABE, Jia Yi TANG, Kiwamu NISHIMOTO, Akitaka YOSHIGOE,

Shinji ISHIDZUKA, Masataka HASEGAWA, Yuden TERAOKA, Yuji TAKAKUWA

¹⁾東北大学、²⁾産業技術総合研究所、³⁾原子力機構、⁴⁾長岡技術科学大学

(概要) Cu上にグラフェンを熱CVD成長させた基板を大気輸送した結果、グラフェン/Cu界面にCu₂O膜が形成されていた。Cu₂O膜は約 500°Cのアニールによって完全に消失した。さらに加熱するとC原子は徐々に基板内部へ拡散し、冷却してもC原子は表面へ析出せずCu内部へ拡散したままであることが分かった。この結果はCVD成長温度である 950°Cでの加熱によってC原子は容易にCu中へ拡散してしまうことを示している。高温のCVD成長中でもCu表面上にグラフェンが成長しているため、CVD成長中はCu中へのC原子拡散を防ぐ層がCu表面に存在することが示唆される。

キーワード：グラフェン、リアルタイム光電子分光、触媒CVD

1. 目的 グラフェンは原子一層分の厚みで高電子移動度を持つことから、透明電極や次世代トランジスタへの応用が期待されている。大面積のグラフェンを形成する場合、グラフェンの化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法が用いられる。特に高品質・大面積なグラフェン成長には現在触媒CVDが広く利用されている。触媒にはNiやPt、Co、Cuなどの遷移金属が用いられている。Ni上のグラフェン成長の場合、高温にした基板にC原子が取り込まれ、基板冷却時にC原子が析出してグラフェンが形成されることが報告されている。このとき、基板の冷却速度によってグラフェンの品質は大きく依存する。その一方で、CuはC原子の固溶度が極めて小さいため、Niと同様にC原子の析出によってグラフェンが形成されるとは考えづらい。触媒金属上におけるC原子の挙動を解明するためにはグラフェン/金属基板の加熱実験が有用である。そこで本研究ではAl₂O₃(0001)基板上にエピタキシャル成長させたCu(111)表面を基板としてグラフェンを成長させ、グラフェン/Cu/Al₂O₃基板の真空中加熱過程における光電子スペクトルを「その場」観察した。C 1sとCu 3s強度比からグラフェンの膜厚を求め、真空中加熱による膜厚変化からC原子の拡散過程について考察した。

2. 方法 実験で用いたグラフェン/Cu基板は産総研にて作製した。Al₂O₃(0001)基板上にCuをスパッタ成膜し、そのCu(001)膜上にCH₄/Ar/H₂ガスを用いて 1000°Cで 30 分間グラフェン成長を行った。ガス圧力は 40 Paであった。作製した試料は大気中でSpring-8 まで輸送した。XPS実験はBL23SUに設置されている表面反応解析装置を用いて行った。試料を反応槽に導入後、C 1s、Cu 3s、O 1s光電子スペクトルを測定した。XPS測定完了後に温度を増加させ、高温のまま再び光電子スペクトルの測定を行った。XPSと温度上昇を繰り返しながら、最終的には 950°Cまで加熱した。950°CでのXPS測定が完了後、ヒーターを切り試料の冷却を行った。試料温度が 300°C以下になったときに光電子スペクトルの測定を行い、これを「冷却時」のスペクトルとした。

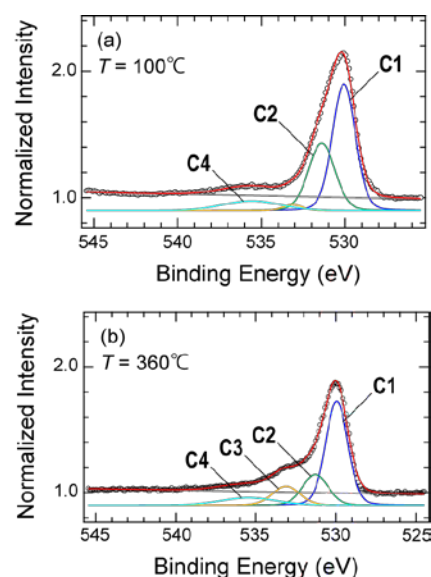


Fig. 1. (a) 100°Cと(b) 360°Cにおける C 1s 光電子スペクトルのピーク分離解析

3. 結果及び考察 O 1s光電子スペクトルのピーク分離結果をFig.1 に示す。ピークは低結合エネルギー側からC1、C2、C3、C4 と名付けた。化学シフトの比較から、C1 とC2 は下地のCuに起因したピークで、C1 はCu₂Oに[1]、C2 はCuCO₃に[2]由来すると考えられる。一方、C3 とC4 はグラフェン吸着物に由来すると考えられ、C3 はC-OH結合、C4 は物理吸着した水であると考えられる[2]。このように大気輸送したグラフェンには水が付着し、また界面ではCuが酸化されてCu₂Oになっていることが分かった。一方でこのような吸着物や界面の酸化物は 460°C以上のアニールで完全に消失した。Cu上に熱CVDで形成したグラフェンは大気中を輸送して酸化物が吸着したとしても、500°C程度のアニールで完全に酸素は除去されることが分かった。

次に、C 1sとCu 3sから求めたグラフェン膜厚のアニール温度依存性をFig. 2 に示す。100°Cでは膜厚 0.6 nmで、温度の増加とともに膜厚は減少する。これはC1s光電子スペクトル強度にグラフェンだけでなく、グラフェンに吸着した有機物なども含まれているためである。すなわち、温度の増加によってグラフェンに吸着した有機物が表面から脱離し、C 1s光電子強度が減少したことにより見かけ上膜厚が減少したように見える。360°Cから 700°Cの範囲ではほぼ1層に等しい膜厚となっている。温度をさらに増加させ700°C以上になると膜厚は1層相当分よりも薄くなる。すなわち、グラフェンの被覆率が1MLを下回り、C原子が基板表面から消失したことを示している。C原子が消失する原因として2つの理由が考えられる。まず第一はCOやCO₂などの気体分子による脱離である。金属酸化物と炭素原子が接触していた場合、高温加熱によって金属を還元し、炭素はCOやCO₂として脱離する。しかしながら、O 1s光電子ピークは 460°Cで完全に消失する。そのため、膜厚が減少する600°C以上ではCOやCO₂による脱離では説明ができない。ふたつめの理由はC原子のCu基板内への拡散である。これを確かめるため、加熱前後の基板の二次イオン質量分析 (SIMS) 測定を行った。

真空加熱前後の SIMS スペクトルを Fig. 3 に示す。加熱後では加熱前に比べて Cu 基板中の C 原子濃度が増加していることが確かめられる。すなわちグラフェン/Cu 基板の加熱によって、グラフェンは分解され、C 原子が Cu 基板中へ拡散することが明らかとなった。このような加熱による C 原子の金属中への固溶は Cu 基板に限らず Ni 基板でも観察されている。しかしながら、加熱後の冷却過程において、Ni 基板とは決定的な違いが観察された。Fig. 2 では 950°Cまで加熱したあとヒーターを off し、冷却過程における膜厚も示している。冷却過程においてもグラフェンの膜厚は回復せず、C 原子は Cu 基板中に固溶したままであることが明らかとなった。Ni 基板では高温で Ni 中に固溶した C 原子は冷却によって表面に析出し、グラフェンが成長する[3]。しかしながら、Cu 基板では加熱によって C 原子は Cu 基板内部に固溶するが、冷却によっても Cu 表面に C 原子は析出しない。すなわち、Cu 基板では Cu 表面のみでグラフェンが形成することが明らかとなった。ここで、Cu 表面におけるグラフェン成長過程について考察する。今回、Cu 上にグラフェンを形成した温度は 1000°Cで、真空中アニールを行った 950°Cよりも高温である。すなわち、グラフェン成長中においても、C 原子が Cu 基板内に取り込まれてもよいはずである。しかし Fig.3(a)の真空加熱前の SIMS プロファイルからは、真空加熱前のグラフェン/Cu 基板において Cu 中の C 原子濃度は高くないことがわかる。そのため、CVD 成長中は C 原子は Cu 中に取り込まれないと考えられる。この理由を解明するため、さらなる研究を進める必要がある。

4. 引用(参照)文献等

- [1] M. Okada et al., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 17340.
- [2] X.Y. Deng et al., Langmuir 24 (2008) 9474
- [3] M. Eizenberg, J.M. Blakely: Surf. Sci. 82 (1979) 228.

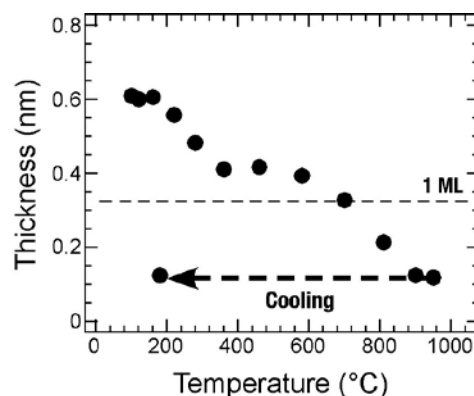


Fig. 2 Cu 上グラフェン膜厚のアニール温度依存

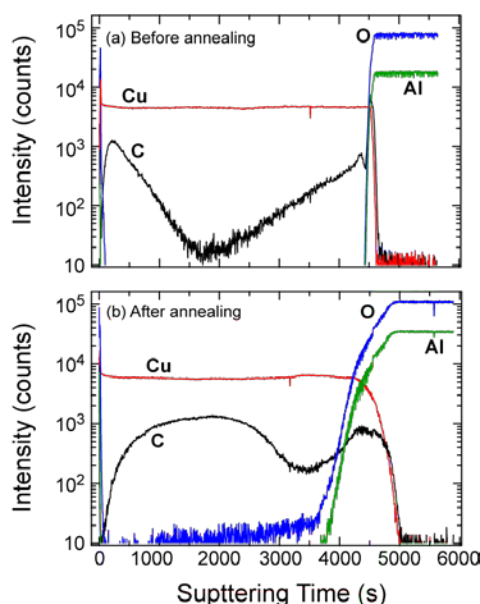


Fig. 3 (a) 真空加熱前および(b)しんくう加熱実験後の原子の深さプロファイル。