

令和2年度 学位論文

論文題目

(邦文)

減圧 CVD による単層グラフェンの直接成長 —サファイア面方位の効果を含めて—

(欧文)

Direct growth of single-layer graphene by low-pressure CVD —Inclusive of effect of sapphire crystal orientation—

名城大学大学院 理工学研究科 電気電子・情報・材料工学専攻
博士後期課程

氏 名

上田 悠貴

減圧 CVD による単層グラフェンの直接成長

— サファイア面方位の効果を含めて —

Direct growth of single-layer graphene by low-pressure CVD

— Inclusive of effect of sapphire crystal orientation —

指導教員 成塚重弥 教授

研究科専攻 理工学研究科 電気電子・情報・材料工学専攻

学籍番号 173441501

氏名 上田悠貴

目次

第1章 序論

1.1 グラフェンの特性と応用	1
1.2 グラフェンの生成方法	2
1.2.1 金属触媒上の化学気相成長(CVD)法	2
1.2.2 析出法	4
1.2.3 SiC 基板の熱分解法	5
1.2.4 金属触媒フリーCVD 法	6
1.3 サファイア上の単層グラフェンの直接成長	7
1.4 本研究の目的	9
1.5 本論文の構成	10
参考文献	10

第2章 実験装置

2.1 グラフェン成長装置	14
2.1.1 減圧 CVD 装置	14
2.2 評価装置	15
2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)	15
2.2.2 Raman 散乱分光	16
2.2.3 ホール効果測定	18
2.2.4 X 線光電子分光(XPS)	20
参考文献	22

第3章 金属触媒フリー減圧 CVD にグラフェンの直接成長における炭素原料の検討

3.1 緒言	23
3.2 エタノールを用いた金属触媒フリー減圧 CVD	23
3.2.1 実験方法	23
3.2.2 結果と考察	24
3.3 アセトンを用いた金属触媒フリー減圧 CVD	28
3.3.1 実験方法	29
3.3.2 結果と考察	31

3.4 ジエチルアセチレン(3-ヘキシン)を用いた金属触媒フリー減圧 CVD	32
3.4.1 実験方法	33
3.4.2 結果と考察	33
3.5 結言	34
参考文献	36

第4章 r面サファイア上およびc面サファイア上のグラフェン直接成長における成長圧力依存性

4.1 緒言	37
4.2 実験方法	37
4.3 結果と考察	37
4.4 結言	42
参考文献	43

第5章 r面、c面、a面サファイア上のグラフェン直接成長における成長温度依存性

5.1 緒言	44
5.2 実験方法	44
5.3 結果と考察	44
5.4 結言	58
参考文献	59

第6章 a面サファイア上のグラフェン直接成長における成長圧力依存性

6.1 緒言	60
6.2 実験方法	60
6.3 結果と考察	60
6.4 結言	72
参考文献	73

第7章 総括と今後の展望

7.1 本研究の総括	74
7.2 今後の展望	76
謝辞	78

第1章 序論

1.1 グラフェンの特性と応用

グラフェンは炭素原子で構成された厚さが1原子層の6員環構造をもつ2次元材料である。6員環の1辺の大きさは1.42Åであり、1つの炭素原子は隣接する3つの炭素原子と片面的に共有結合している。グラフェンを積層させることによりグラファイトが得られ、筒状に丸めるとカーボンナノチューブとなる。また、微小球状に丸めるとフラーレンとなる。グラフェンは特異な電子状態を有することからも注目される材料である。図1.1に通常の半導体とグラフェンのバンド分散関係を比較する。グラフェンの電子状態は、 π バンドと π^* バンドがブリルアンゾーンのK点で接する。K点付近のエネルギー分散関係は2つの円錐の頂点が接する形となり、ディラックコーンと呼ばれている。一般的な物質のエネルギー分散関係 $E(k)$ は波数 k の2乗の関数であるが、グラフェンの場合の $E(k)$ は k に比例する。これは、相対論におけるエネルギーの式 $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ に質量 $m = 0$ とした場合に対応している。ここで、 c は光速、 p は運動量である。グラフェンの電子の速度はディラックコーンの傾きを $\hbar$ で割ったもので与えられ、 10^6 m/s と非常に速い速度となる。理論的には古くからグラフェンの特性について予想はされていたが、グラフェンの作製法が確立されていなかったため、実験的に実証することは困難であった。ところが、2004年にA. K. Geim と K. S. Novoselov らによって単層のグラフェンが絶縁体基板上に得られ、その驚異的な特性が実験的に明らかにされた[1]。彼らが行ったグラフェンの作製方法は機械的剥離法と呼ばれる方法である。この方法は高配向熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) などの高結晶グラファイトをスコッチテープで剥がしていき、これをSiO₂のような基板上にこすりつけるという方法である。グラフェンは非常に速い電子移動度や[1,2]、強い電流密度耐性[3]、優れた熱伝導特性[4,5]、広い波長領域での光透過性[6]、極めて高い化学的安定性などの優れた特性から様々な応用が期待されている。例えば、超高速で動作する高周波トランジスタ[7,8]や微細配線[3]、発光ダイオードや太陽電池などの透明電極[9,10]、超高感度バイオセンサー[11]などの用途に期待が持たれている。

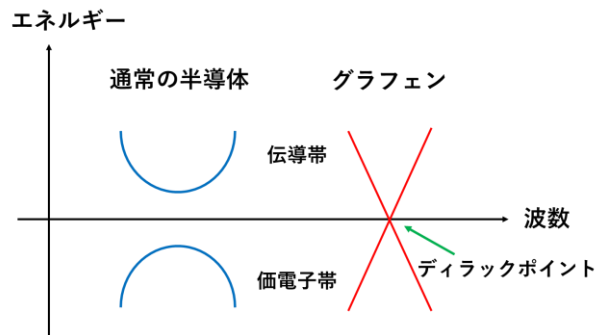


図 1.1 バンドギャップを有する半導体とグラフェンのバンド分散

1.2 グラフェンの生成方法

2004 年に Geim らによる機械的剥離法によってグラフェンの特性が実験によっても実証されるようになると、グラフェンが特に注目されるようになった。しかしながら、この方法で得られるグラフェンのサイズは数 μm 程度と小さいばかりでなく、基板上の一部分にランダムな方向に生成される。また、グラフェンの層数の制御は不可能であった。そこで、産業応用に適したグラフェンの生成法を確立すべく、世界中の研究者によって、大面積でかつ高品質な層数制御されたグラフェンを作製する研究が活発に行われるようになった。以下では、大面積のグラフェンを得る方法として良く用いられる金属触媒上の化学気相成長、析出法、SiC 基板の熱分解法、金属触媒フリーの CVD 成長について説明する。

1.2.1 金属触媒上の化学気相成長(CVD)法

現在、最も広く用いられているグラフェンの成長方法は、金属触媒上の CVD 成長である。この方法では、メタンなどの炭素原料ガスが金属の持つ触媒効果によって分解され、金属上にグラフェンが成長する。炭素原料としてはメタンが多く用いられるが、その C-H 結合の結合エネルギーは 4.4 eV と高く、典型的な CVD の成長温度 1000~1100°C ではほとんど熱分解しない。したがって、現状のグラフェン CVD 成長では遷移金属触媒を用いることによってメタンの分解温度を下げている。Ni 金属表面でのグラファイト生成は古くからよく調べられていたことから、CVD によるグラフェン成長の試みはまず、Ni 多結晶上で行われた[12,13]。図 1.2(a)に Ni 触媒上でのグラフェン CVD の概略図を示す。Ni は 900°C での炭素固溶度が ~0.9 at.% であることから、CVD 中に Ni 表面でメタンガスが分解されると、炭素原子が Ni 中に溶け込む。そして、固溶した炭素原子が Ni 表面に析出することでグラフェンが成長する。このように、炭素の固溶量が大きい Ni, Co, Fe などの金属触媒を利用すると、単層から多層まで、様々な層数のグラフェンを得ることができる。しかしながら、金属触媒が多結晶であるとグレイン毎の炭素の析出量にばらつきが生じ、また、金属グレイン内とグレイン境界での炭素析出の違いによって、グラフェンの層数制御は困難となる。一方、2009 年にテキサス大学のグループによって、金属触媒として Cu を用いることで層数が均一な単層グラフェンが得られることが報告された[14]。図 1.2(b)に示すように Cu 触媒上でのグラフェン CVD では、900°C での Cu 中への炭素固溶度が ~5 at.ppm と小さく、CVD 中での Cu 中への炭素の溶け込みはほとんど起きない。したがって、Cu のような炭素固溶度が低い基板上では、グラフェンの成長は基板表面に限定される。基板表面が単層グラフェンによって覆われると触媒活性が失われるため、成長は停止する。しかしながら、実験条件によっては、Cu を用いても多層グラフェンが成長することがあり、Cu 表面上でのグラフェン成長もそれほど単純ではない。一方、Cu 基板を用いることで、Ni などの炭素固溶度が大きな金属触媒を用いた場合よりもはるかに幅広い成長条件で単層グラフェンを大面積に得ることができるため、現在は Cu 金属触媒、特に Cu 箔を成長基板として用いたグラフェンの CVD 成長が世界的に広く利用されている。近年、この方法で

は、センチメートルスケールの単結晶グラフェンの成長も報告されている[15,16]。

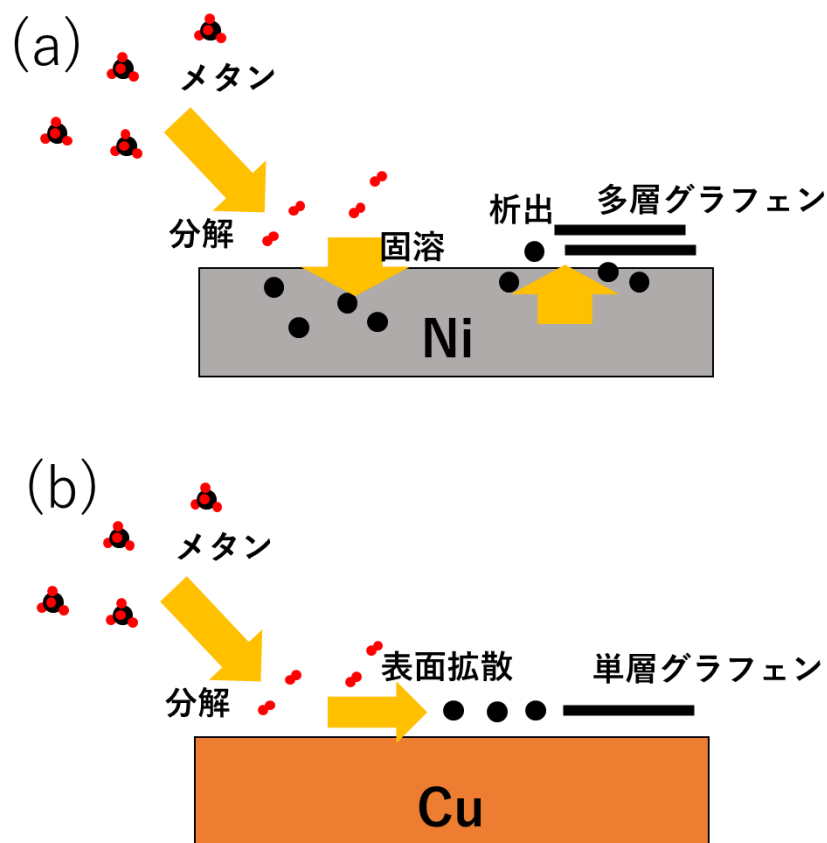


図 1.2 Ni 触媒上(a)と Cu 触媒上(b)のグラフェン CVD

しかしながら、金属触媒上に CVD 成長したグラフェンを電子材料として利用するためには、金属基板から絶縁体基板への転写プロセスが必須となる。図 1.3 にポリマー支持によるウェット転写プロセスの概略図を示す。一般的な転写プロセスでは、グラフェンを成長した金属基板上にポリメチルメタクリレート (PMMA) などのポリマー支持膜を形成し、金属基板を酸などでエッチングし、その後、支持膜付きグラフェンを所望の基板上に転写したのちに、支持膜を除去する[17]。また、水の電気分解によって、グラフェンと金属触媒の界面で H_2 を発生させて両者を剥離する転写法なども報告されている[18]。ただし、PMMA などの支持膜や金属触媒をグラフェン膜から完全に除去することは困難であり[19,20]、また、プロセス過程でグラフェンにしわや破れなどが導入されてしまうことが大きな問題となっている。これらの背景から、転写プロセスを回避し、絶縁体基板上にグラフェンを直接成長させることが強く望まれている。

次に、代表的なグラフェン直接成長法である析出法、SiC 基板の熱分解法、金属触媒フリー CVD 法について説明する。

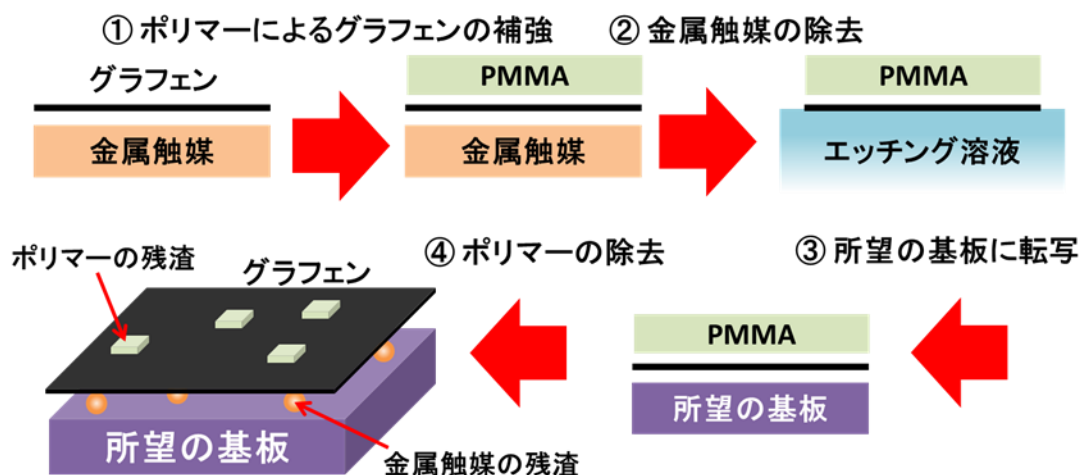


図 1.3 ポリマー支持によるウェット転写プロセス

1.2.2 析出法

析出法ではアモルファスカーボンや、高分子材料などの固体の炭素原料を Ni などの炭素固溶度が高い金属触媒と積層させた状態で加熱することで、炭素が金属触媒中に固溶し、それが析出する際にグラフェンが成長する手法である[21,22]。この方法では、絶縁体基板上に固体炭素源と金属触媒を積層させることで、金属触媒表面だけでなく、金属触媒と絶縁体基板界面との両方にグラフェンを析出成長させることができる。また、W や Cu などのキャップ層を用いることで、より選択的に絶縁体基板上へのグラフェンの成長が可能となる[23,24]。図 1.4 にキャップ層を用いた析出法によるグラフェンの直接成長の概略図を示す。この方法では、金属触媒上の CVD 成長と同じように、触媒金属の結晶品質によってグラフェンの結晶品質や層数均一性が大きく左右される。とくに、金属触媒にグレイン境界が存在すると固体炭素源の炭素は加熱中に優先的にグレイン境界を通過して拡散し、低品質なグラフェンが形成したり層数の不均一な多層グラフェンが形成されてしまう。したがって、絶縁体基板上に単結晶の金属触媒を形成し、グラフェンの結晶性を向上させることが重要となる。また、この方法は、固体炭素源と金属触媒を基板上に積層させて、不活性ガス雰囲気や真空雰囲気などで加熱するだけでグラフェンの直接成長が可能であるため、大掛かりな装置が必要とならないことが利点の 1 つとなる。また、金属触媒を用いるため、700 °C 以下の比較的低温においても絶縁体基板上にグラフェンの直接成長が可能であることが大きな利点である。これによって、窒化物系の LED 素子表面などにグラフェンの透明電極を直接作製することができる[25]。しかしながら、固体炭素源の膜厚や金属触媒と絶縁体基板との界面での析出を制御することが難しく、直接成長したグラフェンは数層程度の層数が不均一であることが多い。また、金属触媒の除去過程で、グラフェン表面が汚染されてしまうことも問題となっている。



図 1.4 キャップ層を用いた析出法によるグラフェンの直接成長

1.2.3 SiC 基板の熱分解法

SiC 基板の熱分解法では SiC 基板自身が炭素源となる。図 1.5 に SiC 基板の熱分解法によるグラフェン成長の概略図を示す。SiC 基板を真空中や不活性ガス中で加熱すると、結合が弱い Si 原子が選択的に昇華し、表面に残された C 原子が自発的にグラフェンを形成する[26,27]。C 原子は SiC 基板の熱分解によって供給されるため、成長中に基板表面がわずかながらエッチングされる。グラフェン 1 層につき、SiC 基板のほぼ 3 層がエッチングされるため、グラフェンの成長中に SiC 基板の表面形態は大きく変化していく[28]。また、完全なグラフェン膜は原子を通さないため、グラフェンの成長速度は成長が進むにつれて急激に低下する。SiC には 6H、4H、3C などの多くの結晶多型が存在するがグラフェン成長への影響はほとんどない。一方で、Si 原子で終端された(0001)面と C 原子で終端された(000 $\bar{1}$)面とではグラフェンの成長様式と成長したグラフェンの構造が大きく異なる。大まかには、(0001)面では数層のグラフェンがエピタキシャル成長し、(000 $\bar{1}$)面ではランダム積層を含む多層グラフェンが形成されやすい。SiC 熱分解法の利点は基板の SiC が半絶縁性基板であるため、グラフェンを形成した後、そのままデバイスが作製可能である点である。また、金属触媒を用いていないため、成長したグラフェン表面は非常に清浄であることも利点である。SiC 上の高品質なエピタキシャルグラフェンを用いて GHz 帯で動作する高周波トランジスター[7,8]や、清浄な表面を利用した高感度バイオセンサー[11]なども報告されている。SiC パワーデバイス技術の近年の発展によって SiC 基板の大口径化が進むものの、依然として SiC 基板の価格は非常に高価である。また、Si 原子の昇華を完全に制御することは困難であるため、部分的に数層グラフェンが形成されるなど、グラフェンの層数制御性はあまりよくないことがこの方法の課題となっている。

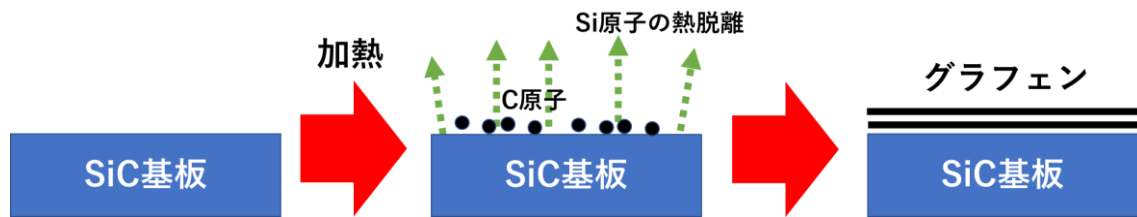


図 1.5 SiC 基板の熱分解法によるグラフェン成長

1.2.4 金属触媒フリー熱 CVD 法

SiC 基板の熱分解法に代わる方法として考案されたのが金属触媒フリーでの熱 CVD 法である。図 1.6 に金属触媒フリーCVD によるグラフェンの直接成長の概略図を示す。この方法では、成長基板として SiO_2 [29,30]、 MgO [31,32]、 SrTiO_3 [33]、 h-BN [34,35]、サファイア[36,37]など様々な絶縁体基板上でのグラフェンの成長が可能である。また、反応管の外から炭素原料を供給してグラフェンの成長を行えるため、析出法や SiC 基板の熱分解法に比べて、グラフェンの層数制御性が良いことも利点である。しかしながら、金属触媒無しで触媒作用の弱い絶縁体上で炭素原料ガスを熱分解するためには、高温での成長が必須となる。また、金属触媒上へ成長したグラフェンに比べて、結晶性が劣ってしまうことがほとんどである。

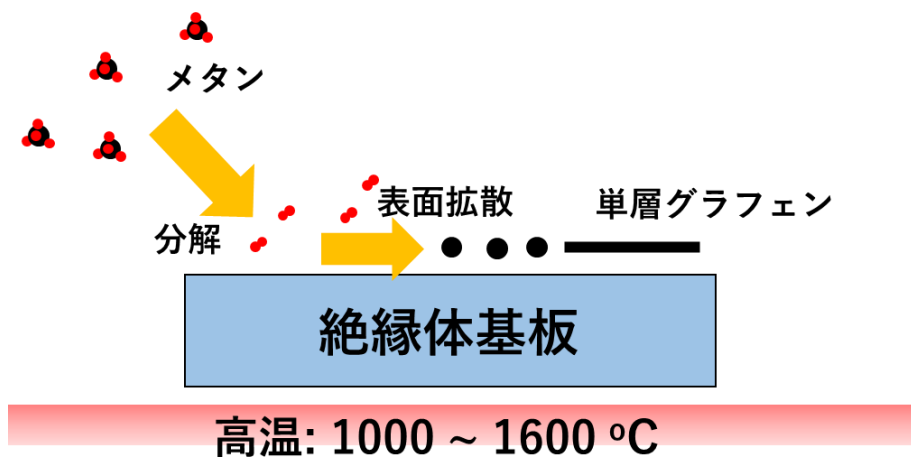


図 1.6 金属触媒フリーCVD によるグラフェンの直接成長

1.3 サファイア上の単層グラフェンの直接成長

金属触媒フリーでのグラフェンの CVD において、成長基板として特に良く用いられているのは c 面(0001)サファイアである。c 面サファイアの面内の格子定数は $4.75 \text{ \AA}$ であり、これはグラフェンの格子定数 $2.45 \text{ \AA}$ のほぼ 2 倍である。また、c 面サファイアはグラフェンと同じ六回対称性を有している。さらに、c 面サファイア基板は青色 LED の材料となる窒化物半導体結晶の成長基板として広く使われており、SiC 基板に比べて安価に入手可能な絶縁体基板となる。Fantón らは金属触媒フリーの CVD によって $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度の高温で c 面サファイア上に単層グラフェンを直接成長に成功し、その移動度は室温で約 $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることを実証した[36]。これは、多結晶 Cu 箔上に CVD 成長したグラフェンの移動度に匹敵する。図 1.7 は多結晶 Cu 箔上(a)と単結晶サファイア上(b)のグラフェン CVD の概略図を示す。多結晶 Cu 箔上にグラフェンを CVD 成長させる場合、基板の裏側から C がグレイン境界を拡散し、不均一な層数のグラフェンが成長することがある[38]。一方、サファイア基板は完全な単結晶であるため、層数の均一性の高いグラフェンを得られることが予想される。実際、最近、Mishra らは 6 インチサイズの c 面サファイア上に層数の均一性の高い単層グラフェンの直接成長に成功している[39]。さらに、デバイス応用の観点では、これも最近の報告であるが、Yeh らがサファイア上に直接成長したグラフェンを用いて、SiC 基板上のグラフェンと同じように GHz 帯で動作する高速トランジスターの作製に成功している[40]。彼らは、サファイアとグラフェンの間の原子レベルでクリーンな界面の重要性を示している。

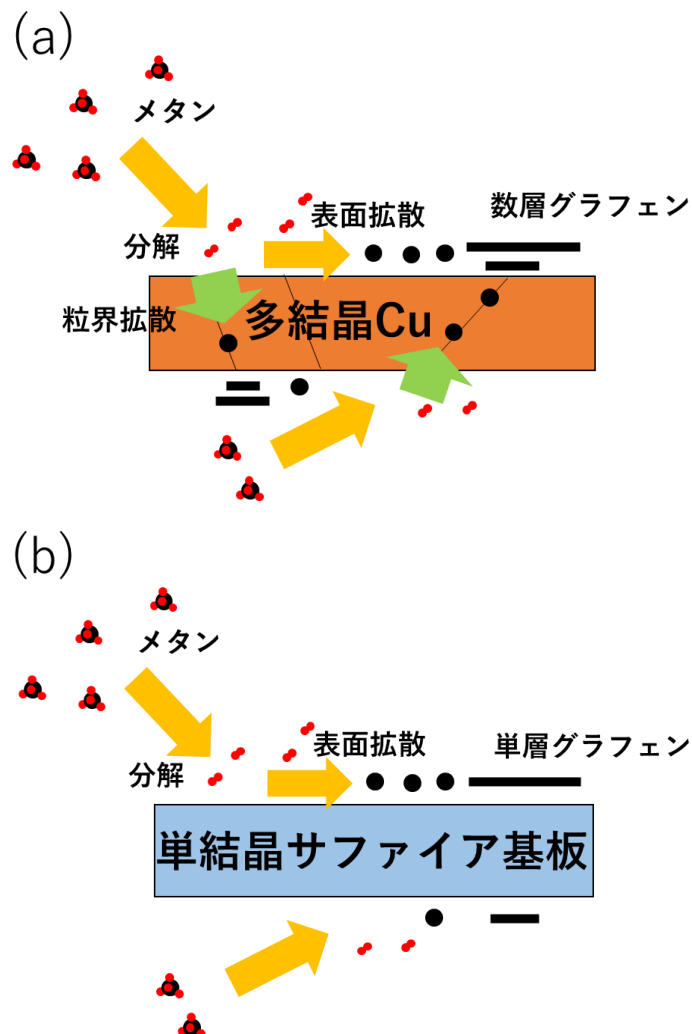


図 1.7 多結晶 Cu 箔上(a)と単結晶サファイア上(b)のグラフェン CVD

また、近年、単層グラフェン/サファイア構造は AlN や VO_2 などの窒化物や酸化物のエピタキシャル成長用テンプレート基板として注目を集めている[41,42]。AlN などの成長層はグラフェンを透過したサファイア表面の静電ポテンシャルを反映しサファイアに対してのエピタキシャル成長を形成する。この現象はリモートエピタキシーと呼ばれる[43]。図 1.8 にリモートエピタキシーの概略図を示す。通常のエピタキシーでは、基板と成長層の格子不整合や熱膨張係数差が大きい場合、成長層に高密度の転位やクラックが導入される。一方、リモートエピタキシーでは、基板と成長層の界面にはグラフェンが存在し、両者はファンデルワールス力で弱く結合しているため、成長層はグラフェン表面を滑ることが出来、転位やクラックの発生が抑制される。また、エピタキシャル成長層とサファイアの間には存在するグラフェンは基板垂直方向の結合を持たないため、エピタキシャル成長層を剥がして他に転写することが可能である。

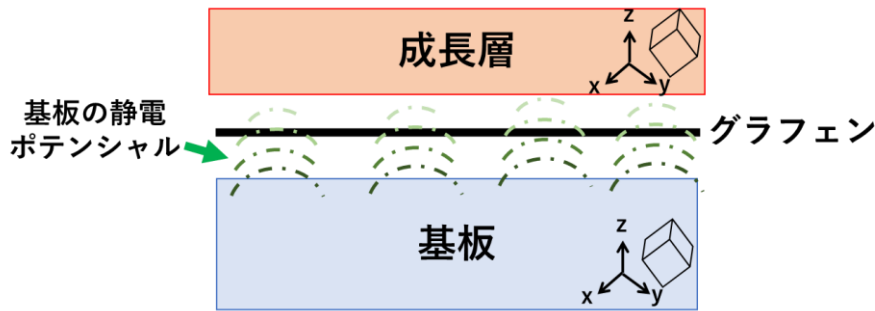


図 1.8 リモートエピタキシーの概略図

1.4 本研究の目的

上述したように、グラフェンは超高速の電子移動度を持つなどの優れた特性を有しており、様々な分野において注目されている。高品質な単層グラフェンは CVD 法によって、Cu 箔上に通常得られているが、問題の多い転写プロセスによってその産業化が大きく阻まれている。特にグラフェンを電子デバイス応用するためには、絶縁体基板上での高品質かつ大面積なグラフェンの直接成長の技術確立することが急務である。金属触媒フリーCVD によるサファイア基板上のグラフェン直接成長は転写を必要とせず、また、金属触媒を用いていないため、非常にクリーンな表面と界面を有したグラフェンを大面積に絶縁体であるサファイア上に成長することができる。しかしながら、従来の金属上のグラフェンの CVD 成長に比べて、サファイア基板上のグラフェンの CVD 成長に関する研究報告は非常に少なく、その成長メカニズムについてはほとんど議論されていない。また、リモートエピタキシーへの応用のためには、窒化物や酸化物のエピタキシャル成長に多く用いられる a 面(11 $\bar{2}$ 0)や r 面(1 $\bar{1}$ 02)などの c 面以外の面方位上への層数の均一性が高い単層グラフェンを大面積に成長することが求められる。さらに、a 面や r 面サファイアは c 面サファイアに比べて安価であることも魅力的である。しかしながら、現状では、高品質な層数の均一性が高い単層グラフェンの直接成長に成功しているのは c 面サファイア上のみである。また、金属上の CVD 成長では、炭素原料としてメタンが多く用いられており、サファイア上の CVD 直接成長の研究においても、そのほとんどはメタンを炭素原料として用いている。しかしながら、触媒効果の弱い絶縁体基板上では、メタンは熱分解しにくいため原料効率が悪い。

本研究では、金属触媒フリーCVD によるサファイア基板上のグラフェンの直接成長を目的とする。炭素原料を検討することで、従来のメタンよりも低温で高品質なグラフェンの直接成長を試みる。また、従来の c 面サファイアに加え、r 面と a 面サファイア上のグラフェンの直接成長を試みる。それぞれのサファイア面方位上のグラフェンの成長メカニズムの解明を目的とし、r 面および a 面サファイア上の高品質な単層グラフェンの直接成長を目指す。

1.5 本論文の構成

本論文は全7章により構成されている。

第1章では、グラフェンの成長方法とグラフェンの電子デバイス応用、リモートエピタキシー応用への課題を概説し、本研究の目的を述べた。

第2章では本研究で用いた実験装置とその原理などについて説明する。

第3章では、従来のメタンに代わる新たな炭素原料として、エタノール、アセトン、ジエチルアセチレン(3ヘキシン)を用いた金属触媒フリー減圧CVDによるサファイア基板上のグラフェンの直接成長を試みる。

第4章では、3ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧CVDによるr面サファイア上のグラフェンの直接成長を試みる。また、従来のc面サファイア上のグラフェン成長と比較し、成長メカニズムを明らかにするために成長圧力依存性についても調べる。

第5章では、3ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧CVDによるr面、c面、a面サファイア上のグラフェンの直接成長を試みる。これらのサファイアの面方位がグラフェンの成長にどのような影響を与えるのかを明らかにするために、成長温度依存性を調べる。さらに、2インチサイズのr面サファイア上の均一性の高い単層グラフェンの直接成長を試みる。

第6章では、3ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧CVDによるa面サファイア上のグラフェンの直接成長について述べる。a面サファイア上のグラフェンの成長メカニズムの解明のために、成長圧力依存性について調べる。さらに、2インチサイズのa面サファイア上に均一性の高い高品質な単層グラフェンの直接成長を試みる。

第7章は本研究の結論であり、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- [3] J. Jiang, J. Kang, W. Cao, X. Xie, H. Zhang, J. H. Chu, W. Liu, and K. Banerjee, *Nano Lett.* **17**, 1482 (2017).
- [4] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Cali, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [5] X. Xu, L. F.C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. T. Bui, R. Xie, J. T.L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li, and B. Ozyilmaz, *Nat. Commun.* **5**, 3689 (2014).
- [6] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [7] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *Science* **327**, 662 (2010).
- [8] Z. Guo, R. Dong, P. S. Chakraborty, N. Lourenco, J. Palmer, Y. Hu, M. Ruan, J. Hankinson, J. Kunc, J. D. Cressler, C. Berger, and W. A. de Heer, *Nano Lett.* **13**, 942 (2013).
- [9] G. Jo, M. Choe, C. Y. Cho, J. H. Kim, W. Park, S. Lee, W. K. Hong, T. W. Kim, S. J. Park, B. H. Hong, Y. H. Kahng, and T. Lee, *Nanotechnology* **21**, 175201 (2010).
- [10] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [11] Y. Taniguchi, T. Miki, Y. Ohno, M. Nagase, Y. Arakawa, and M. Yasuzawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SDDD02 (2019).
- [12] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).
- [13] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [14] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [15] Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y.-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **342**, 720 (2013).
- [16] I. V. Vlassiuk, Y. Stehle, P. R. Pudasaini, R. R. Unocic, P. D. Rack, A. P. Baddorf, I. N. Ivanov, N. V. Lavrik, F. List, N. Gupta, K. V. Bets, B. I. Yakobson, and S. N. Smirnov, *Nat. Mater.* **17**, 318 (2018).
- [17] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature* **457**, 706 (2009).

- [18] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, and K. P. Loh, *ACS Nano* 5, 9927 (2011).
- [19] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace, *Appl. Phys. Lett.* 99, 122108 (2011).
- [20] T. Yasunishi, Y. Takabayashi, S. Kishimoto, R. Kitaura, H. Shinohara, and Y. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 080305 (2016).
- [21] M. Zhang, K. Takei, B. Hsia, H. Fang, X. Zhang, N. Ferralis, H. Ko, Y.-L. Chueh, Y. Zhang, R. Maboudian, and A. Javey, *Appl. Phys. Lett.* 96, 063110 (2010).
- [22] R. S. Weatherup, C. Baecht, B. Dlubak, B. C. Bayer, P. R. kidambi, R. Blune, R. Schloegl, and S. Hofmann, *Nano Lett.* 13, 4624 (2013).
- [23] J. Yamada, Y. Ueda, T. Maruyama, and S. Naritsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 100302 (2016).
- [24] K. Ueno, S. Sano, and Y. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 026501 (2019).
- [25] J. Yamada, S. Usami, Y. Ueda, Y. Honda, H. Amano, T. Maruyama, and S. Naritsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 040904 (2019).
- [26] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. cile Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* 312, 1191 (2006).
- [27] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrll, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller, *Nat. Mater.* 8, 203 (2009).
- [28] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, and M. Kusunoki, *Appl. Phys. Lett.* 109, 081602 (2016).
- [29] J. Chen, Y. Wen, Y. Guo, B. Wu, L. Huang, Y. Xue, D. Geng, D. Wang, G. Yu, and Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 17548 (2011).
- [30] H. Bi, S. Sun, F. Huang, X. Xie and M. Jiang, *J. Mater. Chem.* 22, 411 (2012).
- [31] M. H. Ru"mmeli, A. Bachmatiuk, A. Scott, F. Bo"rrert, J. H. Warner, V. Hoffman, J. H. Lin, G. Cuniberti, and B. Bu"chner, *ACS Nano* 4, 4206 (2010).
- [32] S. Kamoi, J. G. Kim, N. Hasuike, K. Kisoda, and H. Harima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FD06 (2014).
- [33] J. Sun, T. Gao, X. Song, Y. Zhao, Y. Lin, H. Wang, D. Ma, Y. Chen, W. Xiang, J. Wang, Y. Zhang, and Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6574 (2014).
- [34] M. Son, H. Lim, M. Hong and H. C. Choi, *Nanoscale* 3, 3089 (2011).
- [35] N. Mishra, V. Miseikis, D. Convertino, M. Gemmi, V. Piazza, and C. Coletti, *Carbon* 96, 497 (2016).
- [36] M. A. Fanton, J. A. Robinson, C. Puls, Y. Liu, M. J. Hollander, B. E. Weiland, M. LaBella, K. Trumbull, R. Kasarda, C. Howsare, J. Stitt, and D. W. Snyder, *ACS Nano* 5, 8062 (2011).
- [37] J. Hwang, M. Kim, D. Campbell, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, S. Shivaraman, A. R. Woll, A. K. Singh, R. G. Hennig, S. Gorantla, M. H. Ru" mmeli, and M. G. Spencer, *ACS Nano* 7, 385 (2013).

- [38] D. Ding, P. S.-Ferna'ndez, H. Hibino, and H. Ago, *ACS Nano* 10, 11196 (2016).
- [39] N. Mishra, S. Forti, F. Fabbri, L. Martini, C. McAleese, B. R. Conran, P. R. Whelan, A. Shivayogimath, B. S. Jessen, L. Buß, J. Faltá, I. Aliaj, S. Roddaro, J. I. Flege, P. Bøggild, K. B. K. Teo, and C. Coletti, *Small* 15, 1904906 (2019).
- [40] C. H. Yeh, P. Y. Teng, Y. C. Chiu, W. T. Hsiao, S. S. H. Hsu, and P. W. Chiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 6336 (2019).
- [41] Z. Chen, Z. Liu, T. Wei, S. Yang, Z. Dou, Y. Wang, H. Ci, H. Chang, Y. Qi, J. Yan, J. Wang, Y. Zhang, P. Gao, J. Li, and Z. Liu, *Adv. Mater.* 31, 1807345 (2019).
- [42] Y. Guo, X. Sun, J. Jiang, B. Wang, X. Chen, X. Yin, W. Qi, L. Gao, L. Zhang, Z. Lu, R. Jia, S. Pendse, Y. Hu, Z. Chen, E. Wertz, D. Gall, J. Feng, T. M. Lu, and J. Shi, *Nano Lett.* 20, 33 (2020).
- [43] Y. Kim, S. S. Cruz, K. Lee, B. O. Alawode, C. Choi, Y. Song, J. M. Johnson, C. Heidelberger, W. Kong, S. Choi, K. Qiao, I. Almansouri, E. A. Fitzgerald, J. Kong, A. M. Kolpak, J. Hwang, and J. Kim, *Nature* 544, 340 (2017).

第2章 実験装置

2.1 グラフェン成長装置

2.1.1 減圧 CVD 装置

図 2.1 にグラフェン成長用の減圧 CVD 装置の外観を示す。本研究で用いたエピテック社製の減圧 CVD 装置は N_2 ガス、 H_2 ガスをキャリアガスとして供給することができる。炭素原料は液体原料を N_2 ガスでバブリングすることで反応管に供給することができる。本研究では、液体の炭素原料としてエタノール、アセトン、ジエチルアセチレン(3 ヘキシシシ)を用いる。グラファイトサセプタに設置された基板は、高周波誘導加熱によって最大 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱することができる。また、成長圧力は約 $1/10$ 気圧から約 $1/100$ 気圧まで自由に設定することができる。



図 2.1 減圧 CVD の外観

2.2 評価装置

2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)[1]

原子間力顕微鏡(AFM)は走査トンネル顕微鏡(STM)が開発された直後から応用され始めた。AFMの分解能はSTMよりも劣っているものの、STM測定の対象が導電性試料に限定されるのに対し、AFMは導電性試料と絶縁性試料の両方に使用できることが利点である。また、AFMの別の特徴として、STMは不得意な大気中や液中といった環境で使用できるという利点もある。図 2.2 に AFM 装置の概略図を示す。AFM はカンチレバーと呼ばれる小さなこの先端についた探針を用いて試料表面に働く原子間力を測定する顕微鏡である。測定モードは大きく 2 つに分けられ、コンタクトモードとタッピングモードと呼ばれる。最も単純な測定方式はコンタクトモードであり、探針は試料表面に接触したまま引きずられる。この時、カンチレバーのたわみを一定に保つように、探針の高さを調節しながら試料表面を走査することで、試料表面の凹凸を測定する。しかしながら、この方法は、試料表面へのダメージがあり、探針も摩耗しやすい。そのため、現在、一般的な表面形態観察では、試料へのダメージが少ないタッピングモードを採用することが圧倒的に多い。タッピングモードではカンチレバーを共振周波数付近で強制振動させてその振幅を一定に保つように、探針の高さを調節しながら試料表面の凹凸を走査する。振動するカンチレバーを特徴づけるパラメーターは、探針と試料表面に生ずるあらゆる力に対して敏感である。これらの力としては、ファンデルワールス力、静電的な力、磁気的な力などがある。AFM 位相測定はタッピングモードの応用であり、表面形態観察と同時に物性分布を調べることができる。探針を共振周波数付近で加速しておき、表面をタッピングするときの位相のずれを画像化する。一般的に、軟らかいものや凝集力の大きい表面は位相が遅れる。しかしながら、位相変化は探針と試料表面との間のあらゆるエネルギー変化に関係しており、その原因を特定の物理量に結び付けるのは困難である。この方法は物性分布評価測定が比較的容易であることから、高分子材料の相分離構造の観察によく用いられる。本研究では、HITACHI 社の AFM5000 II を用いた。AFM 高さ測定によってグラフェンの層数を評価した。また、グラフェンとサファイアの物性分布もタッピングモードにおける位相測定によって評価している。これによって、通常の高さ測定では困難なグラフェン表面とサファイア表面の区別が、高低差がほとんど無い場合においても可能で有り、グラフェンの核形成を観察することができる。

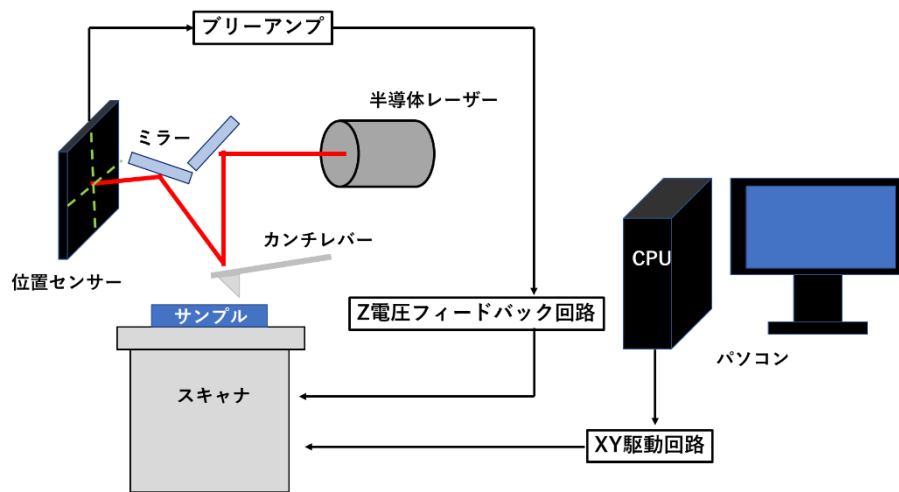


図 2.2 AFM 装置の概略図

2.2.2 Raman 散乱分光[2]

Raman 散乱分光測定とは光の非弾性散乱を利用した物性評価方法である。Raman 測定はグラフェンやカーボンナノチューブの評価に多く利用される。光の散乱には弾性散乱のレイリー散乱と非弾性散乱のラマン散乱がある。非弾性散乱であるラマン散乱は散乱の前後で光のエネルギーが変化する散乱である。ラマン散乱の場合、光とのエネルギーのやり取りが行われる物質中の代表的な素励起は格子振動（フォノン）である。Raman 散乱分光測定では、単一波長のレーザー光を試料に照射し、その散乱光を分光器で波長ごとに分解する。波長ごとに分解された散乱光の強度を CCD で測定する。得られた散乱光の強度を入射光のエネルギーからの増減分（Raman shift）の関数として表したのが Raman スペクトルである。入射光がフォノンのエネルギーをもらって、入射光より高いエネルギーとなったラマン散乱光をアンチストークス散乱と呼ぶ。逆に、フォノンによって入射光のエネルギーが失われ、入射光よりも低いエネルギーとなったラマン散乱光をストークス散乱と呼ぶ。通常の Raman 散乱分光法では、ストークス散乱を検出している。

図 2.3 にグラフェンの Raman スペクトルを示す。ナノカーボン材料の代表的な Raman スペクトルは G ピーク、D ピーク、G' ピークである。グラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素の sp^2 結合で構成された結晶格子の格子振動はナノカーボン共通の値となる。炭素の sp^2 結合の C-C ボンド長が変化するスペクトルは約 1600 cm^{-1} であり、これを G ピークと呼ぶ。この G ピークが観測できれば、炭素の sp^2 結合を有した材料であるということがわかる。また、グラフェンやカーボンナノチューブの結晶格子に結晶の端、原子が 1 つ欠乏した点欠陥などが存在すると、 1350 cm^{-1} 付近に D ピークと呼ばれる欠陥に起因した Raman ピークが現れる。したがって、この D ピークはグラフェンやカーボンナノチューブの結晶の品質を評価するために多く用いられている。特に D ピークと G ピークの強度比である D/G 比によって結晶の品質が議論される。現状のグラフェンサンプルはそのほとんど

が多結晶であり、小さな結晶が集まってグラフェン膜を形成している。多結晶中の 1 つのグレインの大きさの平均値を L_a nm とすると

$$L_a = \frac{560}{E_{laser}^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{G}{D} \quad \cdots (2.1)$$

と見積もることができる[3]。ここで、 E_{laser} (eV) は入射レーザー光のエネルギーである。この式で与えられるように Raman の D ピークが小さくなるほど、 L_a のサイズは大きくなる。しかしながら、入射レーザー光のエネルギーを大きくすると急激に D ピークは小さくなり、4 eV 以上の紫外線レーザー光では D ピークはほとんど観測されないため、注意が必要である。G' ピークは 2700 cm^{-1} 付近で観察されるピークである。G' ピークは六員環構造における多重さんらから発生する Raman スペクトルであり、ナノカーボン材料中の欠陥が多くなると、G' ピークの強度は小さくなり、D ピーク強度が増加する。結晶性の良い単層グラフェンの Raman スペクトルでは、G' ピークの強度は G ピークよりも大きくなる。また、グラフェンの層数が増加すると G' ピークのスペクトル幅が広がり、G ピーク強度よりも G' ピーク強度のほうが小さくなる。これは、層毎の G' ピークは少しシフトするのに反し、G ピーク強度は層数に依存せず一定のエネルギーを持つためである。本研究では、Nanophoton 社の RAMANtouch を用いた。また、励起波長として 532 nm を用いた。成長したグラフェンの結晶品質の指標として D/G 比を用いた。D/G 比からグラフェングレインサイズも見積もり、他の手法によって観察されたグラフェンの島のサイズとの比較も行った。さらに、G'/G 比や G ピーク強度によってグラフェンの層数を検討した。

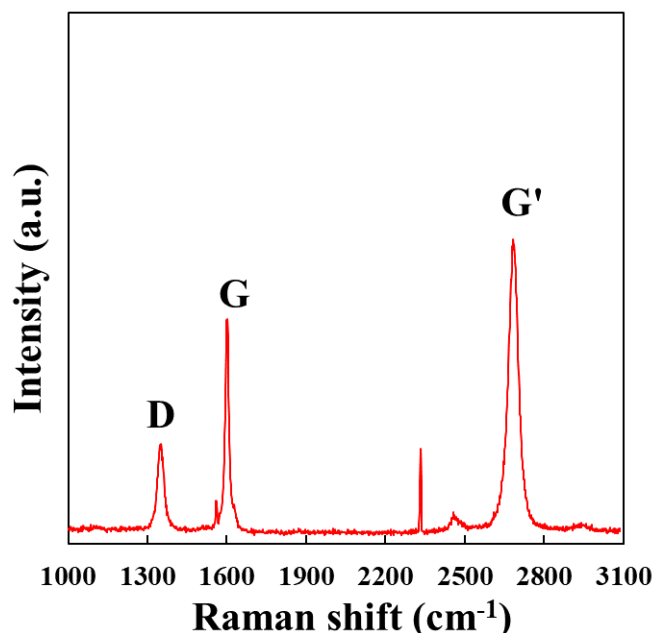


図 2.3 グラフェンの Raman スペクトル

2.2.3 ホール効果測定[4]

半導体の伝導型、キャリア濃度、移動度などの電気的特性を評価できる手法である。金属や半導体に電流を流し、これに垂直方向から磁界を加えると、電流と磁界の方向を含む面に対して垂直な方向に起電力が発生する。この現象をホール効果と呼ぶ。磁束 B の中を速度 v で運動している電荷 q をもつ粒子が受ける力 F は速度と磁束密度の間の角度を θ とすれば、 $F = q v B \sin \theta$ で与えられる。力の向きは v と B の両方に対して垂直であり、この力をローレンツ力と呼ぶ。図 2.4 に示すように n 型半導体中に電流 I が流れており、試料表面に対して垂直に磁界がかかっているとする。電流と磁束密度が直交しているので、 $\theta = 90^\circ$ であり電子の電荷が $-q$ であるとする、 F の大きさは $F = qvB$ となる。この力によって伝導電子が片側に寄せられるため、電子が集まった側が負に帯電し、起電力が発生する。この発生電圧をホール電圧 V_H と呼ぶ。半導体試料の幅を w とすると、半導体中には $E_H = V_H/w$ の電界が発生する。この電界によって、伝導電子はローレンツ力と逆向きに大きさ qE_H の力を受けることになる。定常状態ではこの 2 つの力はつりあっており、伝導電子は直進する。この時、 $qvB = qE_H = q \times V_H/w$ より、 $V_H = vBw$ となる。電流密度 $J_e = qnv = I/dw$ であるため、 $V_H = 1/qn \times IB/d = R_H \times IB/d$ となる。ここで、 n はキャリア濃度、 d は半導体試料の厚みである。また、 $R_H = 1/qn$ をホール係数と呼ぶ。したがって、 $n = 1/q R_H$ より、 V_H を測定すればキャリア濃度 n を求めることができる。また、導電率は $\sigma = q\mu_e n = I/V \times L/dw$ であるため、電子の移動度 μ_e は $\mu_e = R_H \sigma = V_H/VB \times L/w$ となる。このように、ホール効果測定によって、キャリアの伝導型、キャリア濃度、移動度を求めることができる。

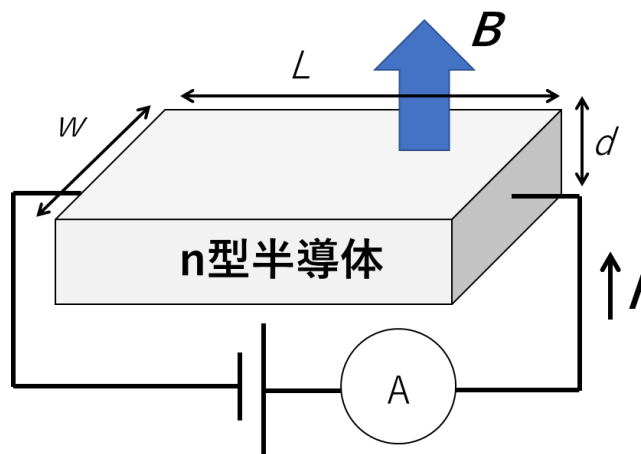


図 2.4 ホール効果測定の概略図

これまで述べたのは、ホール効果測定の基本原理に基づく方法であるが、試料の形状が直方体の棒状でなければならない。そこで、形状がはっきりしていない板状の試料に対して適用できる便利な方法として、van der Pauw の方法がある。図 2.5 に van der Pauw 法の概略図を示す。電流は電極 3 と 4 の間に流し、ホール電圧は電極 1 と 2 の間で測定する。この

方法では、電極間を結ぶ直線は電流に垂直でないため、ホール電圧に通常の抵抗成分がのってしまう。これを避けるために、通常は磁場中での電圧 $V_{12}(\pm B)$ とゼロ磁場での電圧 $V_{12}(0)$ を測定する。この時、ホール係数は $R_H = (V_{12}(B) - V_{12}(0))d/I_{34}B = (V_{12}(B) - V_{12}(-B))d/2I_{34}B$ で与えられる。抵抗率 ρ は、並んでいる2つの電極間に電流を流し(例えば、 I_{23})、残りの2つの電極で電圧降下を測定する(V_{41})。その結果、測定される抵抗を $R_{41,23}$ とすると、 $\rho = \pi d(R_{24,13} + R_{41,23})f / 2\ln 2$ と求められる。ここで、 f は抵抗の比 $R_{24,13} / R_{41,23}$ によって決まる係数であり、通常は1程度である。この比が大きい場合は測定上好ましくなく、電極の接触など実験に問題がある。この様にして、求められた抵抗率とホール係数を用いて、キャリア密度と移動度を求めることができる。本研究では、絶縁体のサファイア基板上に直接成長したグラフェンの電気特性の評価を van der Pauw 法によるホール効果測定によっておこなった。

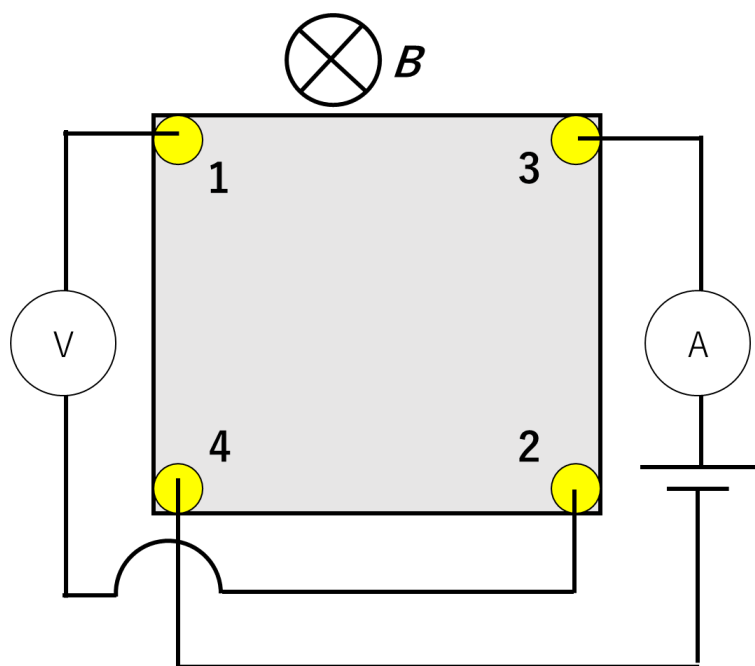


図 2.5 van der Pauw 法の概略図

2.2.4 X 線光電子分光(XPS)[5]

X 線光電子分光(XPS)とは試料表面を分析する方法の 1 つである。X 線を物質に照射したとき、光電効果によって放出される光電子を分析する。光電子のエネルギーを測定することにより、元素の同定だけでなく、その化学結合状態も知ることができる。また、XPS は非破壊性が高く、金属材料や半導体材料、高分子材料と幅広い分野で用いられている。物質に X 線を照射すると内殻準位から価電子帯に至る軌道からの光電子が放出される。図 2.6 にサンプルと分光器のエネルギー関係を示す。エネルギー $h\nu$ の X 線を照射したとき、放出される光電子の運動エネルギーを E_k とすると、真空準位基準の光電子の結合エネルギー E_b^v は

$$E_b^v = h\nu - E_k \cdots (2.2)$$

で与えられる。さらに、試料と分光器を電氣的に接続させ、フェルミ準位基準の光電子の結合エネルギー E_b^f は

$$E_b^f = h\nu - E'_k - \phi_{sp} = h\nu - E_k - \phi \cdots (2.3)$$

となる。ここで、 E'_k は分光器の見る光電子の運動エネルギー、 ϕ_{sp} は分光器の仕事関数、 ϕ は試料の仕事関数である。通常の XPS スペクトルの結合エネルギーはフェルミ準位を基準とした値が用いられる。

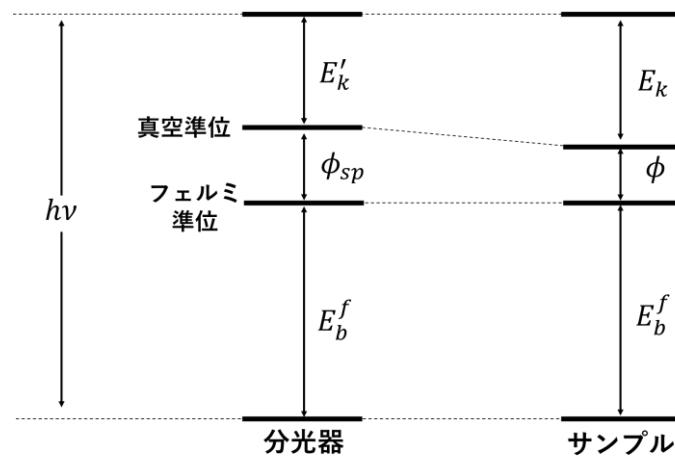


図 2.6 サンプルと分光器のエネルギー関係

各元素の電子軌道は固有のエネルギー値を持っているため、結合エネルギーを調べることによって、元素の同定を行うことができる。元素の同定のための分析では、元素の有無を調べることが目的であるため、アナライザーのパスエネルギーを大きくするなど、分解能よりも感度を重視した分析条件で測定することが望まれる。ここで、パスエネルギーとはアナライザーを通過させるエネルギーのことで、この値が小さいほどエネルギーのそろった電子のみを通過させるため分解能が上がり、逆に大きいほどたくさんの電子を通過させて感度を上げることができる。また、同一の元素でも化学結合状態により、異なった束縛エネルギー位

置に内殻準位のピークが変位する。これをケミカルシフトとよぶ。光電子スペクトルは注目している原子とその周囲の局所的な電子状態を反映している。これらの状態は原子の結合状態によって変化するため、試料表面に存在する元素の化学結合状態を判別することができる。例えば、負の電荷をもつ電子は正の電荷をもつ原子核に静電的に束縛されており、この原子がほかの原子と結合すると、価電子の移動によって単体の状態に比べて静電引力に差が生じることとなる。この差が電子の結合エネルギーの差、すなわちケミカルシフトとして現れる。本研究では、グラフェン CVD 後のサファイア表面の元素の同定や、グラフェン膜の化学結合状態を調べるために XPS 測定を用いた。XPS 装置は JEOL 社の JPS-9200 を用いた。X 線は Mg $k\alpha$ 線を用いた。

参考文献

- [1] Y. Muraji, *Sen'i Gakkaishi*, 65, 246 (2009).
- [2] 齋藤理一郎, “フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学”, 共立出版 (2015).
- [3] L. G. Cancado, K. Taakai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. M. Paniago, and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88, 163106 (2006).
- [4] 國岡昭夫, 上村喜一, “新版 基礎半導体工学”, 朝倉書店 (1996).
- [5] 吉田能英, “表面分析-XPS: X線光電子分光”, *日本画像学会誌* 第 50 巻, 463 (2011).

第3章 金属触媒フリー減圧 CVD によるグラフェンの直接成長における炭素原料の検討

3.1 緒言

これまでの金属触媒フリーCVD によるサファイア上のグラフェンの直接成長では、炭素原料としてメタンを用いる場合がほとんどである。メタンは金属触媒上でのグラフェン CVD で広く用いられているが、触媒効果の弱い絶縁体上で C-H 結合を熱分解することは困難である。したがって、メタンを炭素原料として用いてサファイア上での成長を行う場合、1400 °C 程度の非常に高い成長温度や多量のメタン供給を必要とする。一方、エタノールを炭素原料として 900 °C 程度の低温でサファイア上にグラフェンを直接成長させたという報告もある[1]。エタノールの持つ C-C 結合の結合エネルギーは C-H 結合よりも約 0.5 eV 小さいため、メタンよりも低温で分解されやすい。しかしながら、エタノールを炭素源として用いた場合には、サファイア上に直接成長したグラフェンは質の悪い多層が報告されているのみである。現状のサファイア上の単層グラフェンの直接成長では、炭素原料としてはメタンにほぼ限定されている。

本章では、液体の炭素原料であるエタノール、アセトン、ジエチルアセチレン(3-ヘキシン)を用いたサファイア上のグラフェンの直接成長について調査する。すなわち、金属触媒フリーCVD によるサファイア上のグラフェン直接成長において、メタンに代わる新たな炭素原料の開拓を目指す。

3.2 エタノール(C_2H_5OH)を用いた金属触媒フリーCVD

3.2.1 実験方法

成長基板として c 面サファイア基板を用いた。エタノールを炭素原料とした金属触媒フリーCVD によるサファイア上のグラフェン直接成長では、通常、大気下アニールにて表面を平坦化したサファイアが成長基板として用いられている[1]。c 面サファイア基板として、何も処理をおこなっていないものと、大気雰囲気下、1000 °C で 3 時間、または 24 時間アニールしたものを準備した。また、炭素原料としてエタノールを用いた。エタノールを N_2 ガスでバブリングすることで反応管に供給した。このとき、エタノールの温度は室温とした。キャリアガスとして 600 sccm の N_2 を同時に反応管に供給した。エタノールと N_2 の混合ガス中で基板を加熱することでグラフェンを成長させた。成長圧力は 5 kPa とし、成長温度は 980 から 1280 °C の範囲で変化させた。サンプルの表面形態を調べるために AFM 測定を行った。また、成長したグラフェンを調べるために Raman 散乱分光法を用いた。励起波長は 532 nm を用いた。さらに、XPS によってサンプル表面の元素分析も行った。X 線は $MgK\alpha$

線を用いた。

3.2.2 結果と考察

図 3.1 に未処理の c 面サファイア(a)と大気アニール 24 時間後の c 面サファイア(b)の表面 AFM 凹凸像を示す。大気アニール後の c 面サファイア表面には、ステップがきれいに観察された。ステップ高さは約 0.2 nm である。c 面サファイアのシングルステップ高さ 0.22 nm とほぼ一致している[2]。未処理の c 面サファイアの二乗平均粗さ(RMS)は 0.12 nm であるのに対し、大気アニールした c 面サファイアでは 0.06 nm であり、大気アニールを行うことで、表面平坦性が向上した。

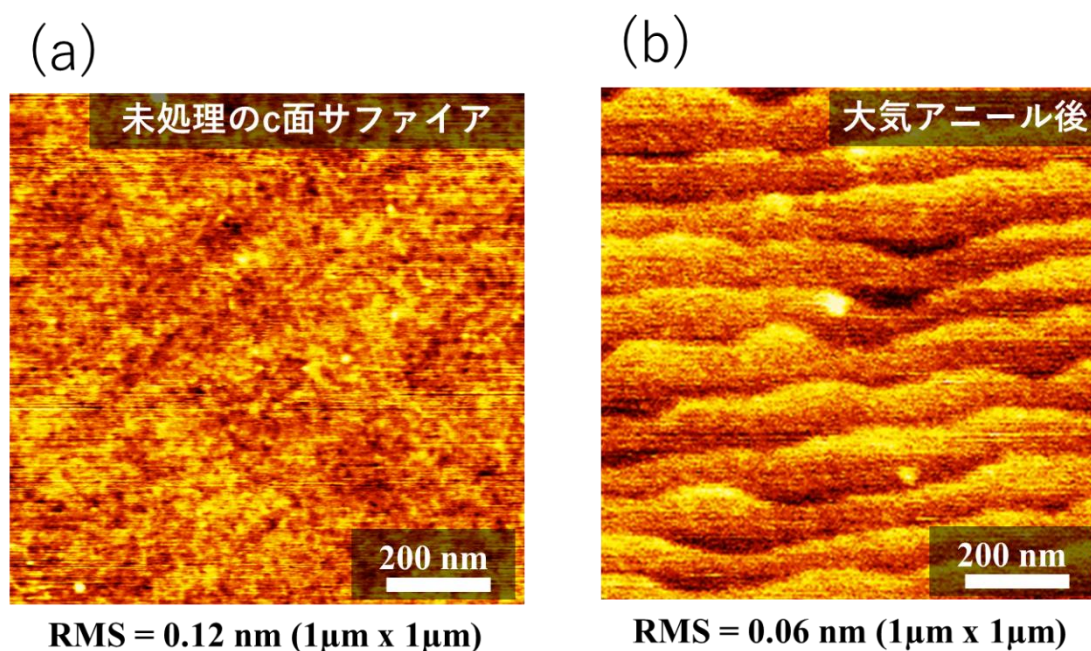


図 3.1 未処理の c 面サファイア(a)と大気アニール 24 時間後の c 面サファイア(b)の表面 AFM 高さ像

24 時間の大気アニールを行った c 面サファイア基板を用いて、成長温度 980 °C から 1280 °C の範囲でグラフェンを CVD 成長させた。成長時間は 60 min とした。Raman スペクトルの成長温度依存性を図 3.2 に示す。成長温度 1030 °C から 1180 °C では D, G, G' ピークが得られたことから、c 面サファイア上にグラフェンが直接成長したことがわかる。一方、980 °C と 1280 °C ではグラフェンの Raman ピークは得られなかった。980 °C の低温ではエタノールの分解効率が低下したことがグラフェンが成長しなかった原因であると考えられる。一方、1280 °C の高温ではサファイアとエタノールが反応し、CO が生成し炭素がエッチングされたことがその原因であると考えられる[3]。

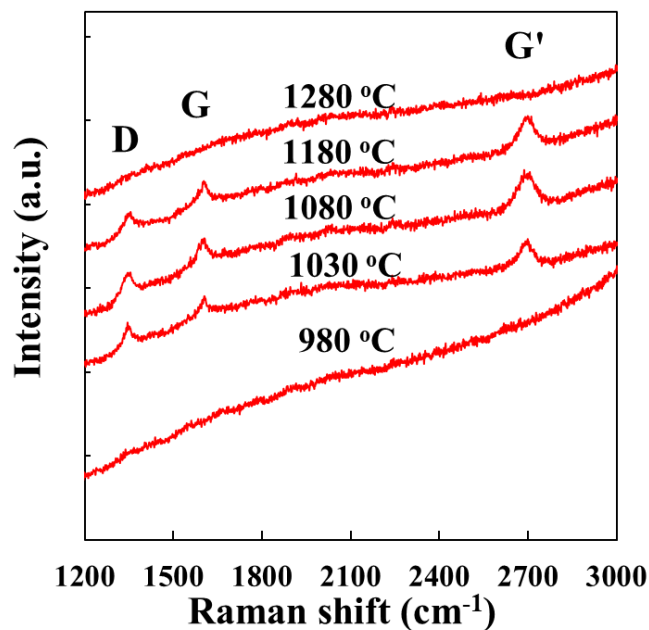


図 3.2 Raman スペクトルの成長温度依存性

成長後のサンプルの表面形態を調べるために AFM 観察を行った。図 3.3 に AFM 高さ像の成長温度依存性を示す。グラフェンの Raman スペクトルが得られた 1080 °C および 1180 °C で成長したサンプルでは、グラフェン島とグラフェンのしわが観察され、AFM 像からもグラフェンが存在していることがわかる。グラフェンの Raman スペクトルが得られなかった 1280 °C で成長したサンプルでは、c 面サファイアのステップ-テラス構造のみが観察され、グラフェン由来の構造は観察されなかった。これらの結果は Raman 散乱分光測定と AFM 観察でよい一致を示している。一方、980 °C で成長したサンプルの場合、グラフェンの Raman スペクトルは得られなかったが、AFM 像からは数 nm から数十 nm サイズの粒が c 面サファイアのステップ端に存在していることがわかる。この粒のサイズは非常に小さいため、Raman 分光測定でグラフェンとして検出できなかった可能性がある。また、一方でグラフェン以外の不純物である可能性も考えられる。

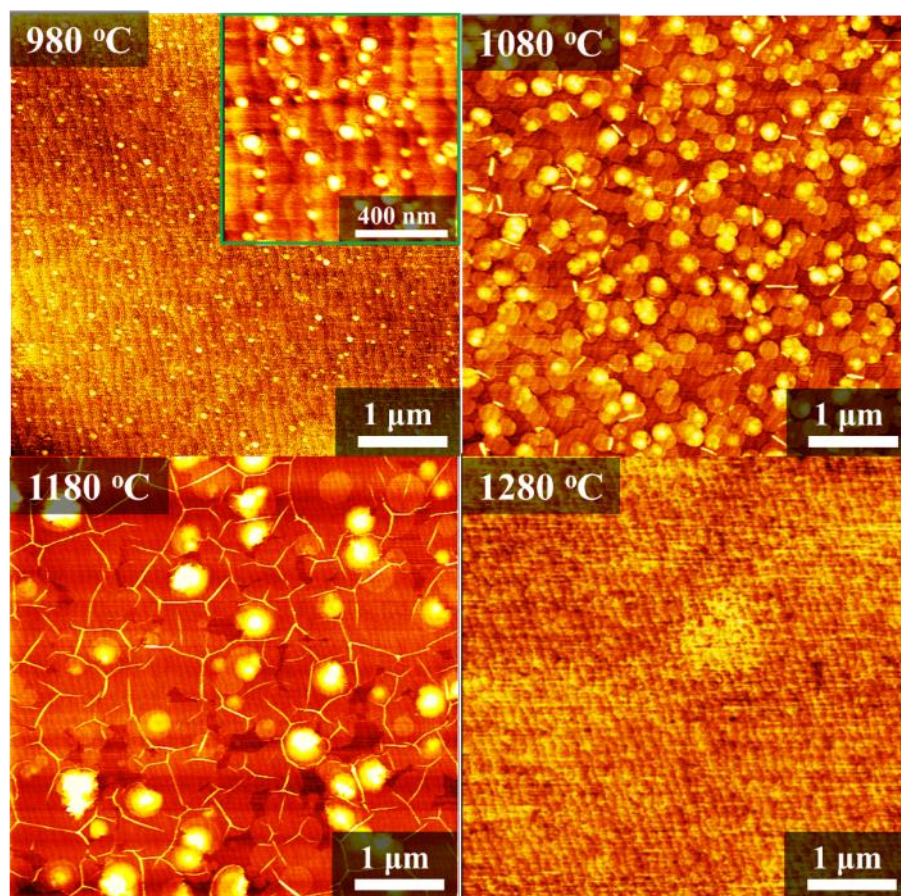


図 3.3 AFM 高さ像の成長温度依存性

先に述べたように 980 °C で成長したサンプル表面には小さな粒状の物質が観察された。そこで、元素分析のために、XPS 測定を行った。XPS スペクトルの成長温度依存性を図 3.4 に示す。本実験のサンプルは c 面サファイアにグラフェンが成長しているサンプルであるため、本来、検出される元素はグラフェン由来の C、サファイア由来の Al と O である。しかしながら、図 3.4 に示したように、CVD 後のサンプル表面には、1280 °C で成長したサンプルを除いて、Si のピークが検出された。Si 2p ピークが 103.7 eV、Si 2s ピークが 154.7 eV の位置に検出される。この結果は、Si が SiO₂ として存在することを示唆する[4]。以上より、980 °C で観察された小さな粒は SiO₂ であると考えられる。グラフェン成長に用いた減圧 CVD 装置は基板が設置されたグラファイトサセプタを加熱するタイプであるため、周りの反応管はそれほど高温にはならない。したがって、この SiO₂ は CVD 成長前の 1000 °C での大気アニール時の石英反応管から飛来したものであると考えられる。また、グラフェンが成長した 1080 °C と 1180 °C のサンプルにおいても、SiO₂ の XPS ピークが得られた一方で、グラフェンが成長できなかった 1280 °C のサンプルでは SiO₂ が存在しなかった。この結果より、SiO₂ の粒がグラフェンの成長の起点になるなどグラフェン成長を助けている可能性も考えられる。

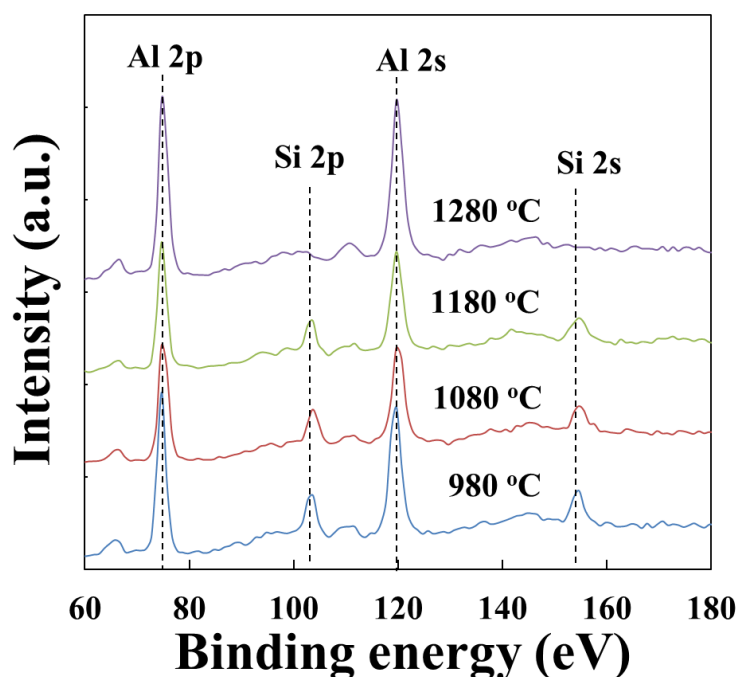


図 3.4 XPS スペクトルの成長温度依存性

大気アニールによって付着した SiO_2 がグラフェン成長に与える影響を調べるために、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間の大気アニールを行った c 面サファイア基板上と未処理の c 面サファイア基板上のグラフェンの直接成長を行った。成長温度は $1180\text{ }^\circ\text{C}$ とした。大気アニール有のサンプルでは、バブリング流量を 7 sccm とし、成長時間は 25 min とした。一方、大気アニール無しのサンプルでは、バブリング流量を 10 sccm とし、成長時間は 30 min とした。したがって、大気アニール無しのサンプルのほうがエタノール供給量は多く、かつ、成長時間も長い条件となっている。図 3.5 に大気アニール有サンプルと大気アニール無しサンプルの AFM 凹凸像((a), (c))と Raman スペクトル((b), (d))を示す。大気アニール有のサンプルでは、AFM 観察によってグラフェン島が観察され、また、グラフェンの Raman ピークも得られた。一方、大気アニール無しのサンプルでは、AFM 観察によってサファイアの表面ステップのみが観察され、また、グラフェンの Raman ピークも検出されなかった。したがって、大気アニールによってサファイアに堆積した SiO_2 がグラフェンの核形成を助け、c 面サファイア表面でグラフェンが核形成できない低い過飽和度においても成長核が発生し、グラフェンが成長したものと考えられる。

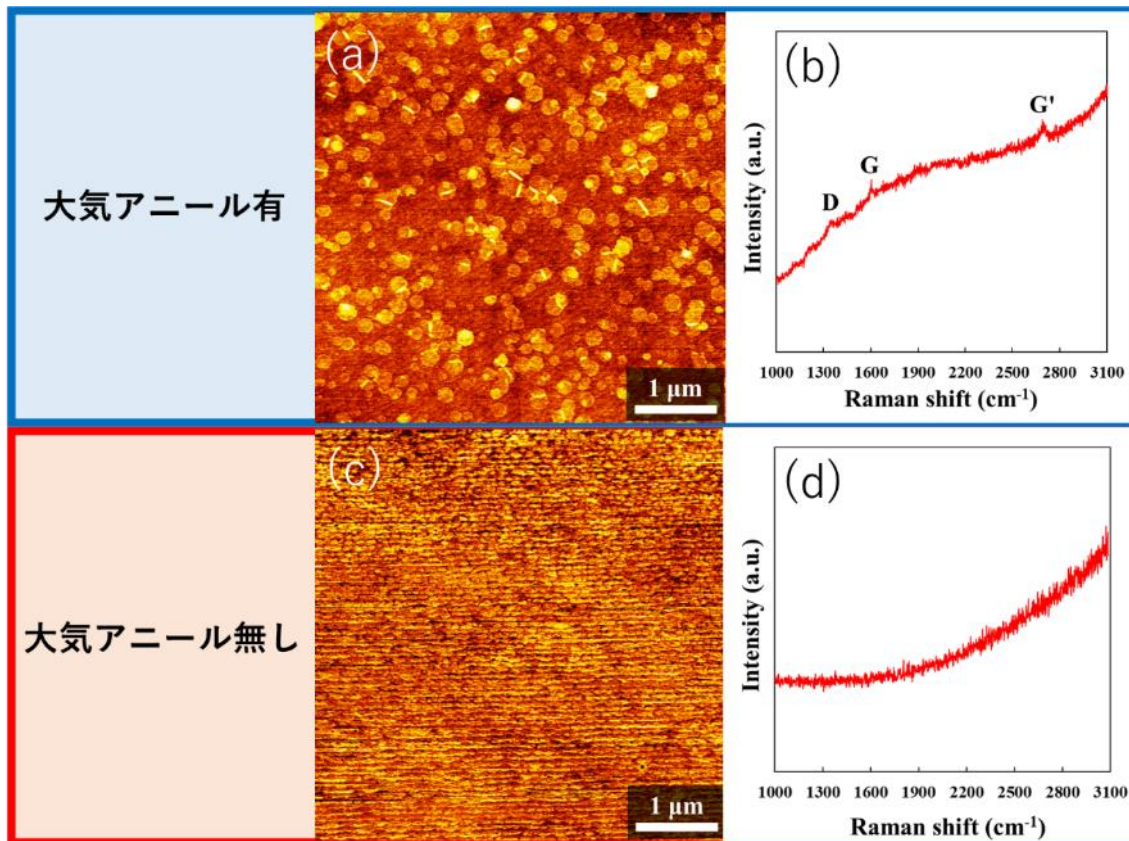


図 3.5 大気アニール有サンプルと大気アニール無しサンプルの AFM 高さ像((a), (c))と Raman スペクトル((b), (d))

3.3 アセトン($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)を用いた金属触媒フリーCVD

c 面サファイア表面でのグラフェンの核形成のためには、高い過飽和度が必要である。そこで、室温で液体であり、図 3.6 に示すようにエタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)よりも 1 分子に含まれる炭素の数が多く、かつ、図 3.7 に示すように蒸気圧がエタノール[5]より高いアセトン($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)[6]に注目した。

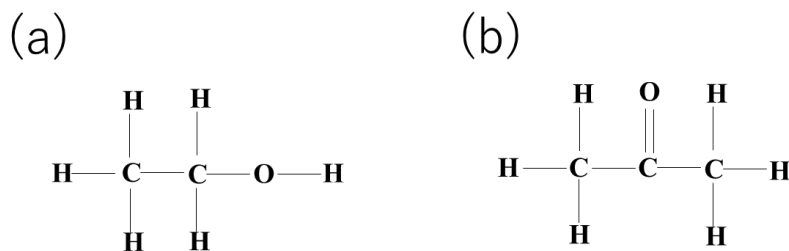


図 3.6 エタノール(a)とアセトン(b)の構造式

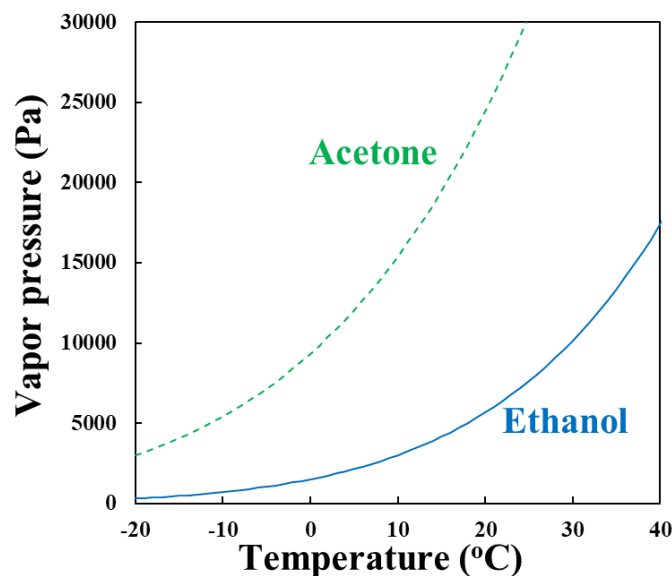


図 3.7 エタノールとアセトンの蒸気圧の温度依存性

3.3.1 実験方法

本実験では3つのサンプルを作製した。それぞれのサンプルをサンプル A、B、C とする。サンプル A では、無処理の c 面サファイア基板を成長基板として用いた。一方、サンプル B と C では 1000 °C で 3h の大気アニールを行った c 面サファイアを成長基板として用いた。サンプル A と B は図 3.8(a) に示された成長条件で成長を行った。図 3.8 中の $N_2(\text{Acetone})$ は、アセトン供給のための N_2 バブリング流量を示している。15 °C に保たれたアセトンを 10 sccm の N_2 でバブリングすることで反応管に供給した。また、キャリアガスとして N_2 を 1000 sccm 供給した。成長圧力 5 kPa、成長温度 1180 °C で N_2 とアセトンの混合ガスを 10 min 供給することでグラフェンを成長させた。一方、サンプル C では、図 3.8(b) に示すように N_2 と H_2 の混合ガス中、1200 °C で 15 min 加熱した後、サンプル A や B と同様の条件で成長を行った。表 3.1 はそれぞれのサンプルの成長条件の違いを示している。成長したサンプルは Raman 散乱分光法で評価した。励起波長は 532 nm を用いた。

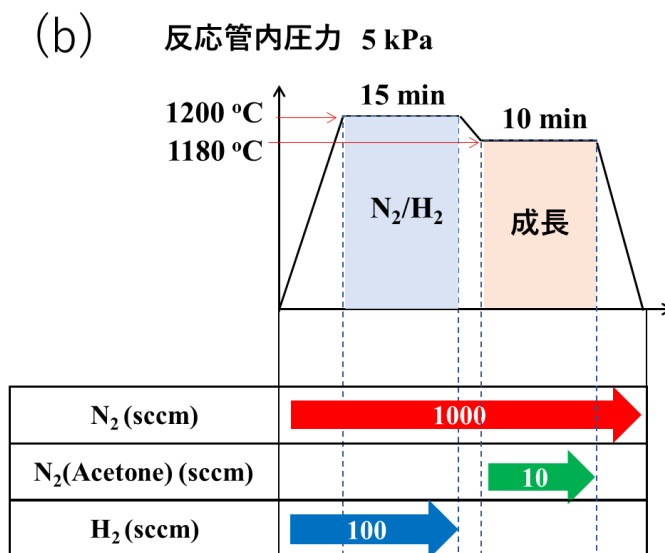
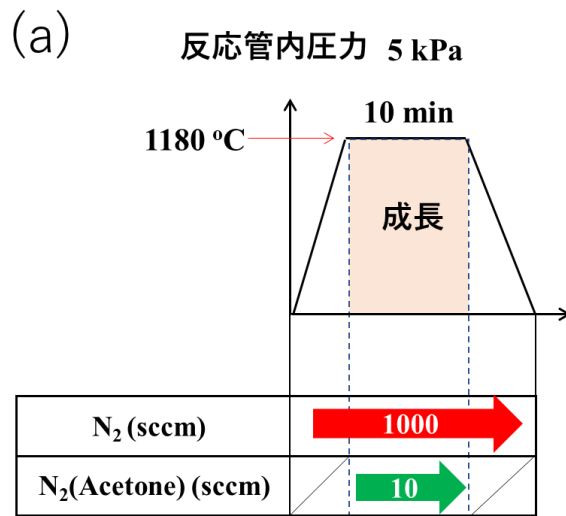


図 3.8 サンプル A および B の成長条件(a)とサンプル C の成長条件(b)

表 3.1 サンプル名称と実験条件の違い

サンプル名称	サファイアの大気アニール	成長前 N ₂ /H ₂ アニール
サンプル A	無し	無し
サンプル B	有	無し
サンプル C	有	有

3.3.2 結果と考察

成長後の各サンプルの光学写真を図 3.9 に示す。図 3.9 より、サンプル B の表面は他のサンプル表面に比べて黒くなっており、炭素の堆積量が多いことがわかる。図 3.10(a)にサンプル A とサンプル B の Raman スペクトルを示す。サンプル A のピーク強度は 5 倍に拡大して示している。サンプル B のグラフェンの Raman ピーク強度はサンプル A よりも大きく、グラフェンの成長量がかかなり多いことを示している。サンプル A とサンプル B の成長条件の違いは、c 面サファイアの大気アニールの有無のみである。したがって、事前に大気アニールを行った c 面サファイアを用いたサンプル B では、エタノールを炭素原料とした時と同様に、サファイア表面に付着した SiO_2 がグラフェンの核形成サイトとして機能したものと考えられる。一方、サンプル B と同様に大気アニールしたサファイアを成長基板として用いたサンプル C では、図 3.9 に示すように、成長後に表面はサンプル B のように黒くならず、サンプル A と同じような色であることがわかる。また、図 3.10(b)に示すように、サンプル A とサンプル C では同じくらいの強度のグラフェンピークが得られた。サンプル C はサンプル B と同じ大気アニールしたサファイアを成長基板として用いているが、アセトン供給前に N_2/H_2 混合ガス中で加熱している。したがって、サンプル C では、成長前に H_2 によってサファイア表面から SiO_2 が除去されたものと考えられる。これらの結果からも、サファイア表面に付着した SiO_2 はグラフェンの核形成サイトとして働いているものと考えられる。以上により、アセトンを炭素源として用いることで、 SiO_2 の存在しない c 面サファイア表面においてもグラフェンを成長させることに成功した。

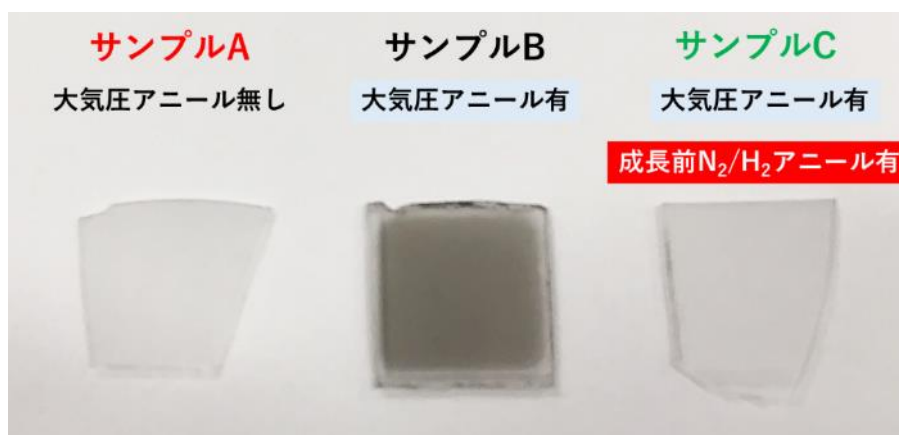


図 3.9 成長後の各サンプルの光学写真

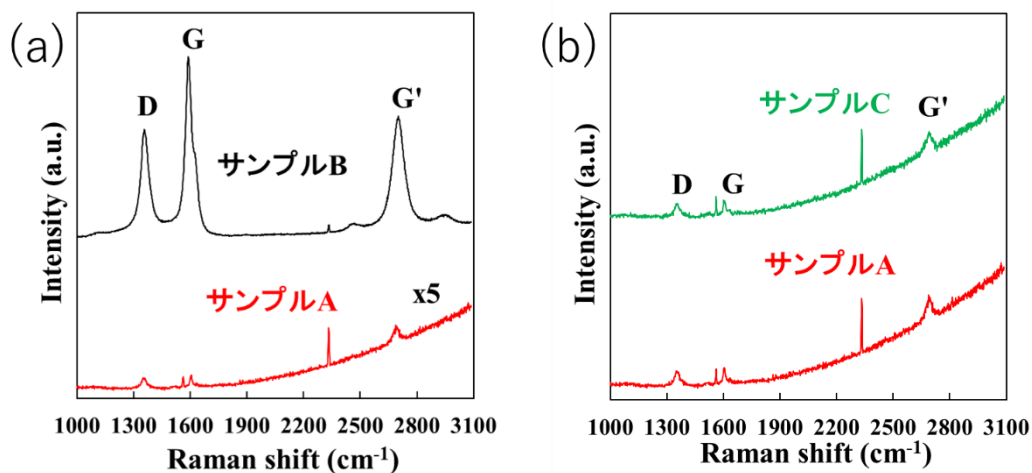


図 3.10 サンプル A と B の Raman スペクトル(a)とサンプル A と C の Raman スペクトル(b)

3.4 ジエチルアセチレン(3 ヘキシシン: C_6H_{10})を用いた金属触媒フリーCVD

アセトン炭素源として用いることで、大気アニールを行っていない c 面サファイア上のグラフェン直接成長に成功した。しかしながら、アセトンは爆発性が高いだけでなく、O リングやロータリーポンプのオイルなどの装置へのダメージも問題となる。したがって、安全性が高い液体の炭素原料としてジエチルアセチレン(3 ヘキシシン)に注目した。図 3.11 に 3 ヘキシシンの構造式を示す。3 ヘキシシンは 3 重結合した 2 つの C 原子の両端にエチル基が結合している。また、エタノールやアセトンは O 原子を含んでいるが、3 ヘキシシンは O 原子を含まない材料である。グラフェン CVD において、O 原子は C 原子をエッチングする作用を持つため、エタノールやアセトンを用いた場合では、結果として多量の原料供給が必要となる。一方、O 原子を含まない 3 ヘキシシンでは少量の原料供給で効率よく成長できることが予想される。また、図 3.7 に示すように、3 ヘキシシンの蒸気圧はアセトンよりは低いものの、エタノールよりも高い[7]。また、1 分子に含まれる炭素の量はアセトンやエタノールよりも多い。本研究では、3 ヘキシシンを炭素源とした金属触媒フリーの減圧 CVD によって未処理の c 面サファイア上のグラフェンの直接成長を試みる。

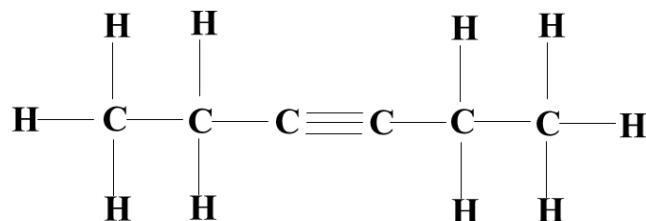


図 3.11 ジエチルアセチレン(3 ヘキシシン)の構造式

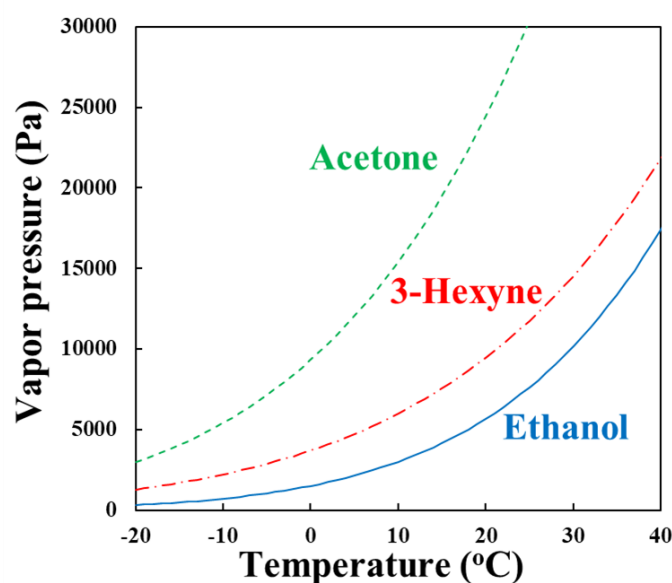


図 3.12 エタノールとアセトンと 3 ヘキシンの蒸気圧の温度依存性

3.4.1 実験方法

成長基板として c 面サファイアを用いた。炭素原料として 3 ヘキシンを用いた。15 °C に保たれた 3 ヘキシンを 1 sccm の N₂ でバブリングすることで反応管に供給した。成長圧力は 5 kPa、成長温度は 1200 °C、成長時間は 60 min とした。キャリアガスとして N₂ と H₂ の混合ガスを供給した。N₂ は 1000 sccm とした。一方、H₂ は 10 sccm から 100 sccm の範囲で変化させた。成長後のサンプルを Raman 散乱分光法によって評価した。励起波長は 532 nm を用いた。

3.4.2 結果と考察

図 3.13(a)に Raman スペクトルの H₂ 流量依存性を示す。すべてのサンプルで D、G、G' ピークを得ることができ、c 面サファイア上にグラフェンが直接成長できたことを示している。3 ヘキシンを炭素原料として用いることで、エタノールやアセトンの場合に比べ、非常に少ない原料供給量でグラフェンの直接成長が可能となったことがわかる。これは、3 ヘキシンのエッチング効果の強い O 原子を含んでいないことや、エチル基が優先的に切り離されることで活性な 3 重結合の C 原子を供給できるためであると考えられる。図 3.13(b)に D/G 比の H₂ 流量依存性を示す。H₂ 流量の増加とともに D/G 比は減少した。H₂ 流量 100 sccm で成長したサンプルでは D/G 比が約 0.3 となり、比較的品质の良いグラフェンが成長したことが分かる。この D/G 比は、Fanton らによってメタンを炭素原料として 1450 °C で直接成長されたグラフェンの場合に匹敵する[3]。H₂ はグラフェンの CVD 過程で生成した質の悪いアモルファスカーボンをエッチングすることがよく知られている。したがって、H₂ 流量の

増加とともにアモルファスカーボンのエッチングが促進され、グラフェンの結晶性が向上したため、D/G 比は低下したものと考えられる。また、 H_2 流量 100 sccm で成長したサンプルの G'/G 比は約 1.3 であることから、成長したグラフェンの層数は単層または 2 層であると考えられる[8]。

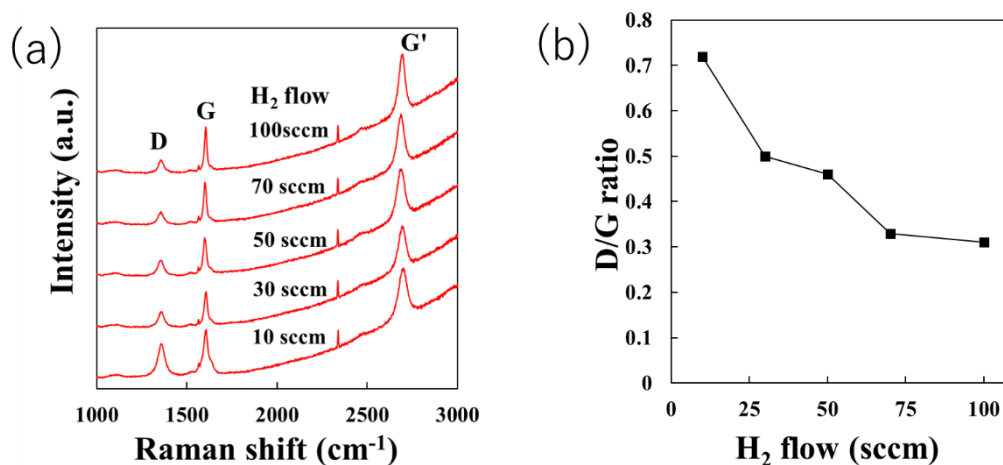


図 3.13 Raman スペクトル(a)と D/G 比(b)の H_2 流量依存性

3.5 結言

従来の炭素原料のメタンの代わりに、エタノール、アセトン、3-ヘキシンの常温で液体の炭素原料を用いて、c 面サファイア上のグラフェンの直接成長を行った。エタノールを炭素源として用いた場合には、CVD 前に大気アニールを行った c 面サファイア基板を用いることで、グラフェンを直接得ることに成功した。しかしながら、大気アニールを行っていないサファイア上では、グラフェンを得ることができなかった。これは、大気アニール中でサファイア表面に付着した SiO_2 がグラフェンの核形成を助けているものと考えられる。アセトンを炭素原料として用いた場合には、大気アニールを行ったサファイアと行っていないサファイアの両方でグラフェンを直接成長させることに成功した。アセトンを炭素原料として用いた場合も、大気アニールを行ったサファイア上のほうが無処理のサファイア上よりもグラフェンの成長量が多いことがわかった。また、大気アニールを行ったサファイアを用いた場合、アセトンを供給する前に水素含有雰囲気下でアニールすることで、大気アニールを行っていないサファイアを用いた場合とほとんど同じような分量のグラフェンを得ることができた。これらの結果より、大気アニールでサファイア上に付着した SiO_2 はグラフェンの核形成サイトとして機能しているものと考えられる。また、エタノールよりも 1 分子あたりの炭素量が多く、かつ、蒸気圧の高いアセトンを炭素原料として用いることで、 SiO_2 の助けを借りることなく、c 面サファイア表面上にグラフェンを直接成長させることに成功した。しかしながら、アセトンは爆発性を有し、O リングなど装置へのダメージも大きいため、安全な液体の炭素原料である 3-ヘキシンを炭素原料として検討した。3-ヘキシンを炭素原料

として用いた場合、 N_2 バブリング流量 1 sccm と非常に少ない供給量であっても、c 面サファイア上にグラフェンを直接得ることに成功した。また、キャリアガスにアモルファスカーボンのエッチングが期待される H_2 ガスを添加することで、D/G 比が約 0.3 の比較的に品質の良い単層もしくは 2 層のグラフェンを直接成長させることに成功した。エタノールやアセトンには C 原子を強くエッチングする O 原子が含まれている。一方、3-ヘキシンには O 原子が含まれておらず、1 分子に含まれる C 原子の数も多いため、少ない供給量であってもグラフェンの核形成に必要な高い過飽和度が得られたものと考えられる。

参考文献

- [1] A. Nakamura, Y. Miyasaka, and J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 04DN03 (2012).
- [2] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* 82, 155319 (2010).
- [3] M. A. Fanton, J. A. Robinson, C. Puls, Y. Liu, M. J. Hollander, B. E. Weiland, M. LaBella, K. Trumbull, R. Kasarda, C. Howsare, J. Stitt, and D. W. Snyder, *ACS Nano* 5, 8062 (2011).
- [4] B. Ulgut, and S. Suzer, *J. Phys. Chem. B* 107, 2939 (2003).
- [5] C. B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1797 (1949).
- [6] H. H. Amer, and R. R. Paxton, M. V. Winkle, *Ind. Eng. Chem.* 48, 142 (1956).
- [7] R. E. Rondeau, and L. A. Harrah, 10, 84 (1965).
- [8] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).

第4章 r面サファイア上およびc面サファイア上のグラフェン直接成長における成長

圧力依存性

4.1 緒言

金属触媒フリーCVDによるサファイア上のグラフェン直接成長のために、基板としてはc面サファイアが通常用いられている。c面サファイアの面内格子定数の 4.75Å はグラフェンの格子定数 2.45Å の約2倍であり、グラフェンと同じ6回対称性を有するからである。サファイア上にグラフェン成長する研究では、成長メカニズムについてはほとんど検討されて来なかった。また、これまでの報告では、成長温度によってグラフェンの品質がどのように変化するかを議論するものが多く、他の成長パラメーターについてはほとんど検討されていない。本章では3ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧CVDにより、c面サファイア上とr面サファイア上へグラフェンの直接成長を試みた。また、成長メカニズムの解明のために成長圧力依存性も調べた。

4.2 実験方法

成長基板として、r面サファイアおよびc面サファイアを準備した。サンプルサイズは $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ であり、大気アニールなどの成長前処理は行っていない。炭素原料として3ヘキシンを用いた。15℃に保たれた3ヘキシンを N_2 ガスでバブリングすることで反応管に供給した。キャリアガスとして1000sccmの N_2 、100sccmの H_2 を供給した。 N_2 、 H_2 、3ヘキシンの混合ガスを反応管に供給し、1200℃でグラフェンをサファイア上に直接成長させた。成長圧力を5kPaから7kPaの範囲で変化させた。成長後は N_2 ガスのみを供給し、基板加熱電源を切り、室温まで自然冷却した。サンプルはRaman散乱分光法とAFMを用いて評価した。Raman散乱分光法の励起波長は532nmを用いた。

4.3 結果と考察

N_2 バブリング流量を1sccm、成長時間を120minと設定し、c面サファイア上にグラフェンの直接CVD成長を行った。一方、r面サファイア上では、 N_2 バブリング流量を0.3sccmに減らし、成長時間も30minとして成長を行った。図4.1にr面サファイア上(a)およびc面サファイア上(b)に成長したサンプルのRamanスペクトルの成長圧力依存性を示す。r面サンプルの場合、成長圧力の増加とともにグラフェンのD、G、G'ピークの強度が増加することがわかる。一方、c面サンプルの場合、成長圧力の増加とともにグラフェンのラマンピーク強度は減少した。これらの結果は、r面サンプルでは成長圧力の増加とともにグラフェンの成長量が増加するが、c面サンプルでは逆に減少することを示している。r面サファイア上に7kPaで成長したサンプルのG'ピーク位置は 2688cm^{-1} であり、その半値幅は 45cm^{-1}

¹であった。さらに G'/G 比は 1.9 であった。これらの結果は、r 面サファイア上に成長したグラフェンが単層であることを示唆する[1]。一方、c 面サファイア上に 5 kPa で成長したサンプルの G' ピーク位置は 2691 cm^{-1} であり、その半値幅は 48 cm^{-1} であった。また、G'/G 比は 1.2 であった。これらの結果より、c 面サファイア上に成長したグラフェンの層数は 1 層または 2 層であると考えられる[1]。

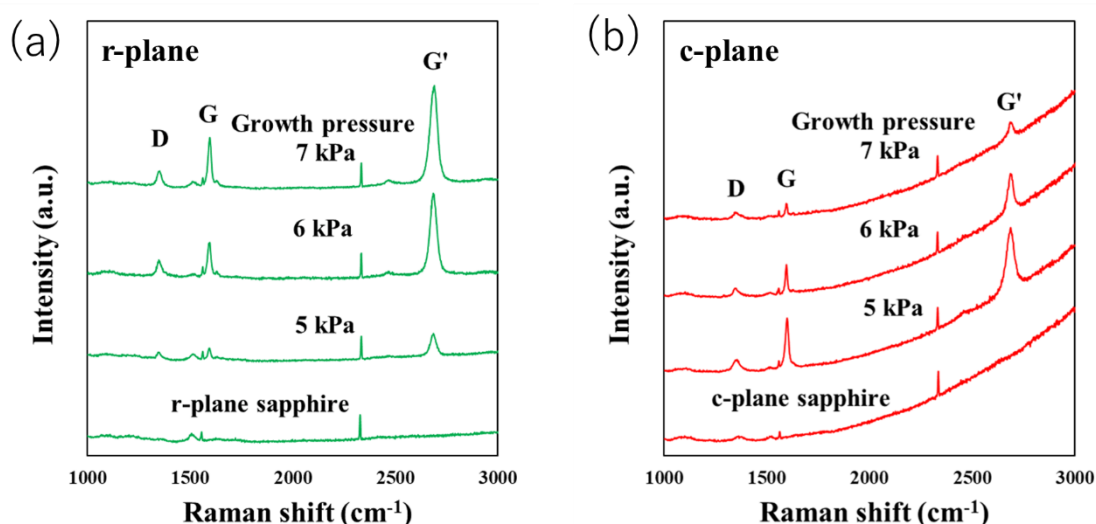


図 4.1 r 面サファイア上(a)および c 面サファイア上(b)に成長したサンプルの Raman スペクトルの成長圧力依存性

さらにサンプル表面を詳しく調べるために、AFM による観察を行った。図 4.2 に r 面サファイア上((a)-(c))および c 面サファイア上((d)-(f))に成長したサンプル表面の AFM 位相像の成長圧力依存性を示す。明るいコントラストがグラフェンの成長領域に対応している。r 面サンプルの場合、成長圧力の増加とともにグラフェン領域の面積が拡大し、成長圧力 7 kPa で成長したサンプルの表面のほぼ全面がグラフェンによって覆われていることがわかる。一方、c 面サンプルの場合、成長圧力の増加とともにグラフェン領域の面積は小さくなり、グラフェンの成長量が減少していることがわかる。これらの結果はラマン測定の結果とも一致している。本実験では原料供給のためのバブリング流量やキャリアガス流量を一定とし、成長圧力のみを変化させているので、成長圧力の増加とともに炭素原料である 3 ヘキシンの分圧も増加する。すなわち、成長圧力が高いほど高い過飽和度が得られるはずである。通常の結晶成長理論では過飽和度が高いほど成長速度が速くなる。したがって、r 面サファイアの場合、成長圧力が増加すると 3 ヘキシンの分圧も増加し、それによってより高い過飽和度が得られたためにグラフェンの成長速度が増加したものと考えられる。一方、c 面サファイアの場合、原料分圧が増加しても高い成長圧力ではグラフェンが成長しにくくなる特別なメカニズムが存在するものと考えられる。さらに、図 4.3(a)に示すように、成長圧力 7 kPa

で r 面サファイア上に成長したサンプルの表面はグラフェンのしわとサファイアのシングルステップが観察され、非常に平坦な表面であることが分かる。一方、図 4.3(b)より、成長圧力 5 kPa で c 面サファイア上に成長したサンプルの表面は荒れていた。

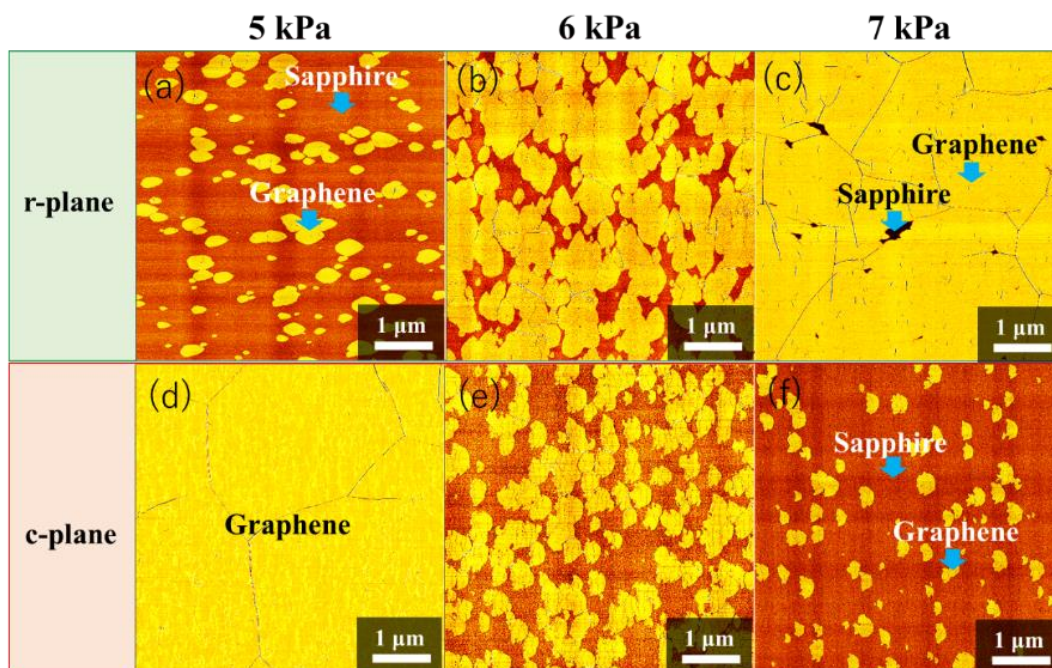


図 4.2 r 面サファイア上((a)-(c))および c 面サファイア上((d)-(f))に成長したサンプルの AFM 位相像の成長圧力依存性

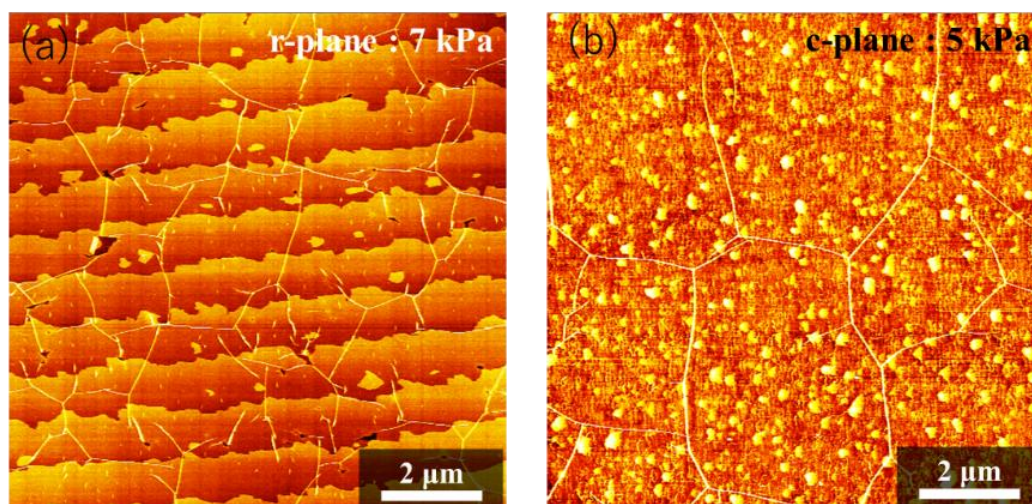


図 4.3 r 面サファイア上に 7 kPa で成長したサンプル(a)および c 面サファイア上に 5 kPa で成長したサンプル(b)の表面 AFM 高さ像

次に、r 面サファイア上と c 面サファイア上のグラフェン成長速度の成長圧力依存性が逆の依存性になる原因について詳しく調べるために、成長初期過程を注力的に観察した。r 面サンプルと c 面サンプルの両成長とも N_2 バブリング流量は 1 sccm、成長圧力は 5 kPa とした。一方、成長時間は c 面サンプルでは 30 min、r 面サンプルでは 5 min とした。図 4.4 に r 面サファイア上((a),(b))および c 面サファイア上((d),(e))に 5 kPa で成長したグラフェン島の AFM 位相像と凹凸像を示す。また、グラフェン島の断面高さプロファイルを図 4.4(c),(f))に示す。r 面サファイア上に成長したグラフェン島の表面とサファイア表面の高さの差は約 0.3 nm であり、グラファイト層間距離の 0.34 nm とほぼ一致している。このことから、r 面サファイア上に成長したグラフェンは単層であることがわかる。これは、ラマンスペクトルから見積もられた層数とも一致している。一方、c 面サファイア上に成長したグラフェン島の表面はサファイア表面よりも約 0.1 nm 低い位置に観察された。また、c 面サファイア上に 5 kPa で成長したグラフェン島の密度は、図 4.2(f)で示した 7 kPa で成長したサンプルの島密度に比べて明らかに多いことがわかる。したがって、c 面サファイア上の場合、炭素原料分圧が高くても、成長圧力が低いほどグラフェンが核生成しやすいことがわかる。c 面サファイア上のグラフェンの CVD 成長では、高温の CVD 過程においてサファイア表面から酸素原子が脱離することで形成されたピット内部のみでグラフェンの核生成が起こることが Saito らによって報告されている[2]。これは、サファイアのピット内部が強い触媒効果を有する Al リッチな状態になっているためであると考えられている。したがって、図 4.5 に示すように、c 面サファイアの場合、成長圧力が低いほどサファイア表面からの酸素原子の脱離が促進し、それによって形成された Al リッチなピットが 3 ヘキシンの分解を向上させることでグラフェンが核発生するものと考えられる。一方、r 面サファイア上では表面の触媒効果によって 3 ヘキシンの分解が容易に分解されるために、高い過飽和度が得られ、通常の二次元核生成モードで成長が進行したものと考えられる。

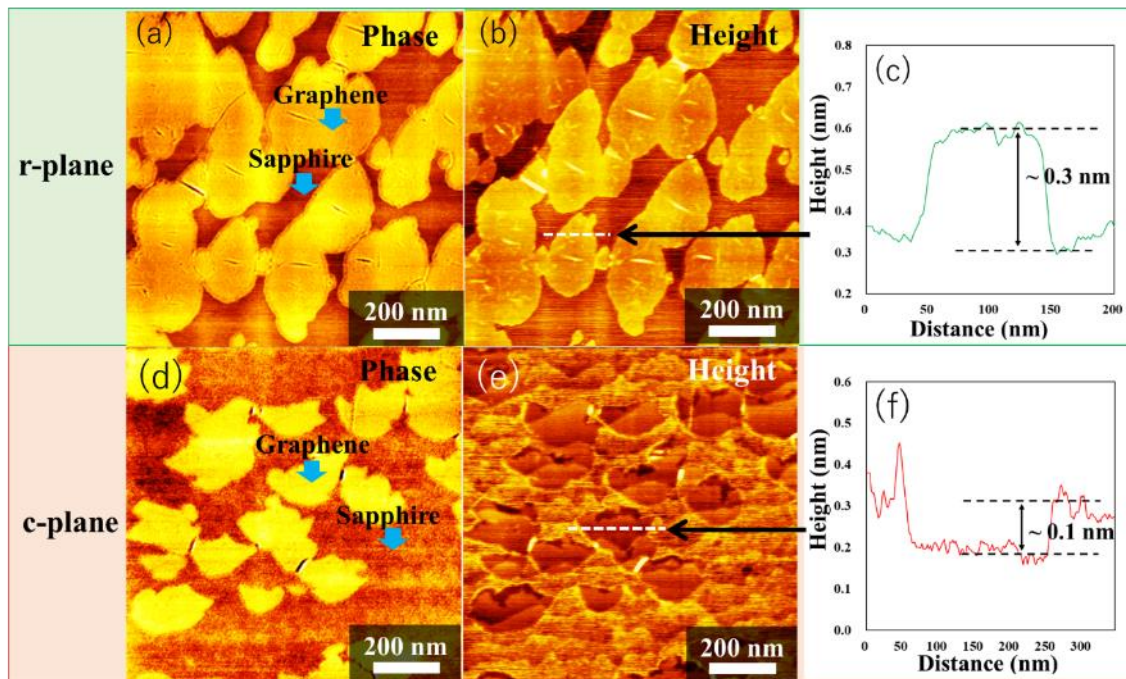


図 4.4 r 面サファイア上((a),(b))および c 面サファイア上((d),(e))に 5 kPa で成長したグラフェン島の AFM 位相像および高さ像とその断面高さプロファイル((c),(f))

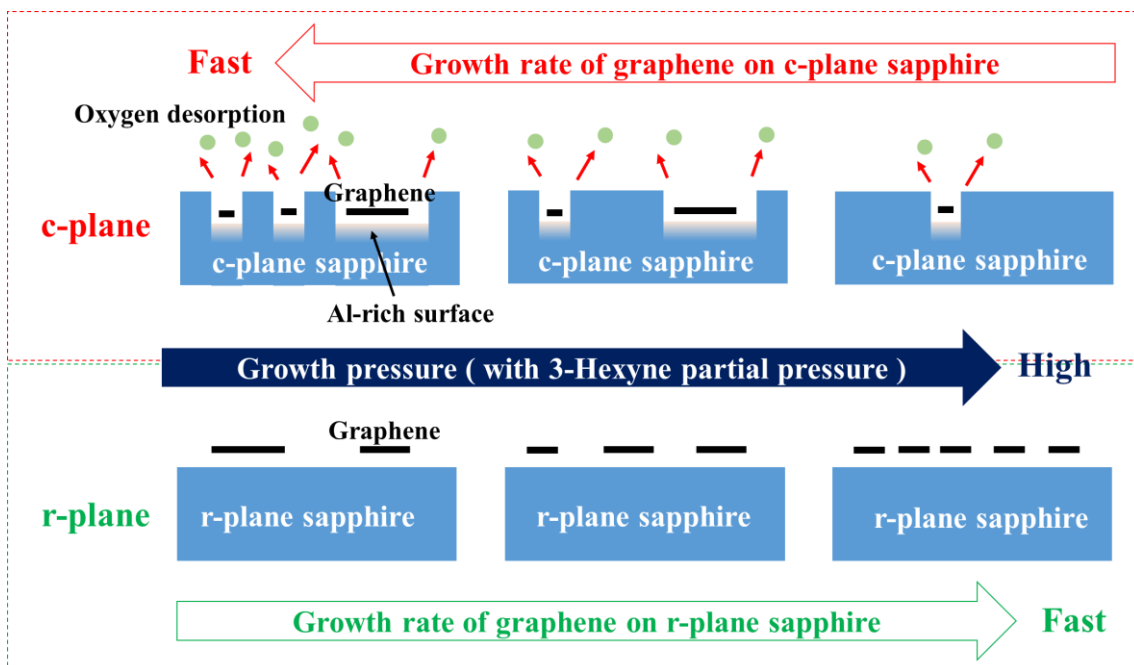


図 4.5 異なる成長圧力下での r 面サファイア上および c 面サファイア上のグラフェン成長モデル

4.4 結言

3-ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって、c 面および r 面サファイア上へグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムの解明のために、成長圧力依存性について調べた。c 面サファイア上の場合、成長圧力の増加とともにグラフェンの成長速度は減少した。一方、r 面サファイア上の場合、成長圧力の増加とともにグラフェンの成長速度は増加した。本実験条件では、成長圧力の増加とともに炭素原料である 3-ヘキシンの分圧も同時に増加するため、通常は r 面サファイア上のように成長圧力の増加とともに、過飽和度が上昇し一般に成長速度も増加するものと考えられる。成長初期過程での AFM 観察によって c 面サファイア上では、サファイア表面のピット内にのみグラフェンが成長していることがわかった。我々の成長条件では、c 面サファイア表面に形成されたピットがグラフェンの核形成サイトとして働いているものと考えられる。一方、r 面サファイア上では、サファイア表面で 2 次元核生成モードによってグラフェンが成長しているものと考えられる。また、7 kPa の成長圧力において、r 面サファイア表面のほぼ全面に単層グラフェンを直接成長させることに成功した。

参考文献

- [1] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).
- [2] K. Saito and T. Ogino, *J. Phys. Chem. C* 118, 5523 (2014).

第5章 r面、c面、a面サファイア上のグラフェン直接成長における成長温度依存性

5.1 緒言

金属触媒フリーCVDによって得られる原子レベルでクリーンな表面・界面を有するグラフェン/サファイア構造は、電子デバイス応用のみならず、近年注目されるリモートエピタキシーへの応用に対しても重要である。リモートエピタキシー応用のためには、様々な面方位のサファイア基板上に均一性の高い単層グラフェンを成長させることが望まれる。しかしながら、これまでの報告において、均一性の高い単層グラフェンの成長に成功しているのはc面サファイア上のみであった。4章で示したように、我々はr面サファイア上の場合と従来のc面サファイア上とはグラフェンの成長メカニズムが異なることを発見した。本章では、サファイアの結晶方位がグラフェン成長メカニズムに与える影響を明らかにするために、r面、c面、a面サファイア上のグラフェンの直接成長における成長温度依存性を調べた。また、2インチサイズのr面サファイア上への均一性の高い単層グラフェンの直接成長を試みた。

5.2 実験方法

成長基板としてr面、c面、a面サファイア基板を用いた。大気アニールなどの成長前処理は行っていない。また、炭素原料として3ヘキシンを用いた。 -12°C に保たれた3ヘキシンを1 sccmの N_2 ガスでバブリングすることで反応管に供給した。また、キャリアガスとして、899 sccmの N_2 および100 sccmの H_2 を供給した。3ヘキシン、 N_2 、 H_2 の混合ガス中で基板を加熱することでグラフェンを成長させた。成長圧力は10 kPaとし、成長温度を1090 $^{\circ}\text{C}$ から1210 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた。グラフェンの結晶性および層数の評価のためにRaman散乱分光法を用いた。励起波長は532 nmを用いた。また、AFMによってサンプルの表面形態を調べた。グラフェンの電気特性を調べるために、van der Pauw法によるホール効果測定を行った。このとき、オーミック電極としてIn-Snを用いた。グラフェンの化学結合状態を調べるためにXPSを用いた。X線は $\text{MgK}\alpha$ 線を用いた。

5.3 結果と考察

図5.1にr面サファイア上(a)、c面サファイア上(b)、a面サファイア上(c)に成長したサンプルのRamanスペクトルの成長温度依存性を示す。成長時間はすべてのサンプルで120 minとした。r面サファイア上の場合、D、G、 G' ピークが得られたことから、すべての成長温度でグラフェンが成長したことがわかる。r面上に成長したグラフェンの G'/G 比はすべての成長温度で約1.3であり、またGピーク強度もすべての成長温度でほぼ同じであった。これらの結果より、1090 $^{\circ}\text{C}$ から1210 $^{\circ}\text{C}$ で成長したグラフェンの成長量はすべてのサンプルでほぼ同じであり、グラフェンの層数は1層もしくは2層であると考えられる[1]。また、グ

ラフェンの欠陥に起因する D ピーク強度は成長温度の増加とともに減少した。これは成長温度が高いほどグラフェンの結晶性が改善することを意味する。一方、c 面サファイア上の場合、1090 °C から 1170 °C で成長したサンプルのグラフェンの Raman ピーク強度は大気由来の酸素や窒素の Raman ピークと比較しても非常に弱く、グラフェンはほとんど成長していないことがわかる。さらに、1210 °C ではグラフェンの Raman ピークが得られなかった。サファイア基板上でのグラフェンの CVD 成長では、炭素原料とサファイア表面の酸素が反応し、CO が形成されることが知られている[2]。この反応は成長温度の増加とともに著しく起こるため、高い成長温度では過飽和度が減少するものと考えられる。したがって、c 面サンプルの場合、1210 °C ではグラフェンが成長できなくなったものと考えられる。一方、a 面サファイア上の場合、r 面サファイア上と同様にすべての成長温度でグラフェンの Raman ピークを得ることができた。しかしながら、グラフェンの Raman ピーク強度は大気由来のピーク強度との比からもわかるように、r 面サファイア上に成長したグラフェンの Raman ピーク強度よりも弱い。また、D ピーク強度が大きく、結晶性の劣るグラフェンが成長していることがわかる。

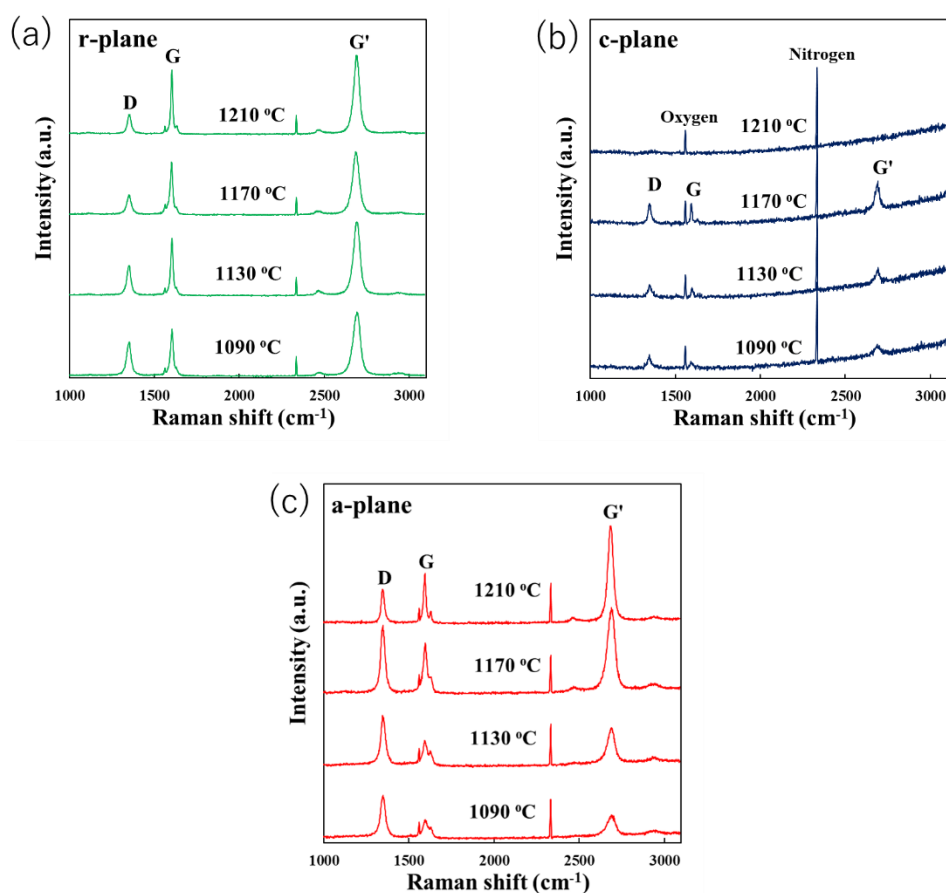


図 5.1 r 面サファイア上(a)、c 面サファイア上(b)、a 面サファイア上(c)に成長したサンプルの Raman スペクトルの成長温度依存性

図 5.2 に r 面サファイア上((a)-(d))、c 面サファイア上((e)-(h))、a 面サファイア上((i)-(l))に成長したサンプルの AFM 位相像の成長温度依存性を示す。r 面サファイア上に成長したサンプルでは、すべての成長温度で均一な位相像コントラストが得られた。この結果と図 5.1(a)の Raman スペクトルより、r 面サンプルではすべての成長温度において、グラフェンがサファイア表面を覆っていると考えられる。一方、c 面サファイア上および a 面サファイア上に成長したサンプルでは、グラフェンの島が観察された。また、図 5.2(h)に示すように、c 面サファイア上に成長したサンプルの場合、1210 °C においてグラフェンの島がほとんど観察されなかった。この結果は図 5.1(b)に示した Raman スペクトルの成長温度依存性と一致しており、c 面サファイア上では 1210 °C ではグラフェンの成長が困難であることを示している。さらに、c 面サファイア上および a 面サファイア上に成長したサンプルのどちらの場合も、成長温度 1130 °C と 1170 °C に比べて、成長温度 1090 °C と 1210 °C で成長したサンプルのグラフェンの成長量が少ないことがわかる。1090 °C の低温では、3 ヘキシンの分解が十分でないために成長速度が低下したものと考えられる。一方で、1210 °C の高温では、サファイア表面の酸素との反応によって炭素原料が消費されるために、過飽和度が低下し、成長が困難になるものと考えられる。これらのことから、r 面サファイア上での高い成長速度は r 面サファイア表面が有する触媒効果によって効率良く 3 ヘキシンが分解されるために引き起こされているものと考えられる。

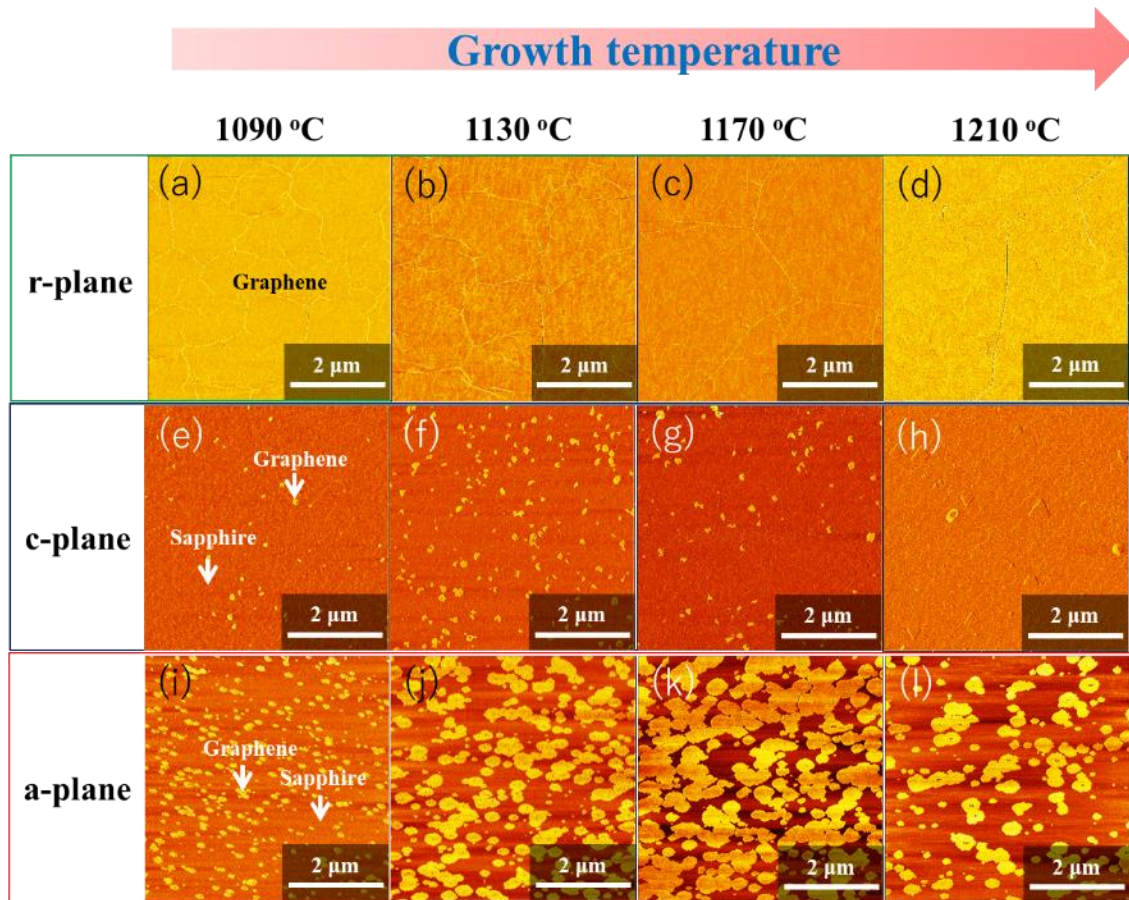


図 5.2 r 面サファイア上((a)-(d))、c 面サファイア上((e)-(h))、a 面サファイア上((i)-(l))に成長したサンプルの AFM 位相像の成長温度依存性

各面方位のサファイア上での成長初期過程を調べるために、各面方位のサファイア上のグラフェン島の AFM 観察を行った。成長温度は 1210 °C とした。r 面サファイア上の場合の成長時間は 15 min とし、c 面、a 面サファイア上の場合は 120 min とした。図 5.3 に r 面サファイア上((a),(b))、c 面サファイア上((d),(e))、a 面サファイア上((g),(h))に成長したサンプルの AFM 位相像および高さ像とグラフェン島の断面高さプロファイル((c),(f),(i))を示す。r 面サファイア上に成長したグラフェン島は葉っぱのような形状をしており、尖ったエッジはサファイアの c 軸投影方向を向いていた。また、r 面サファイア表面とグラフェン表面の高さの差は約 0.3 nm であり、単層グラフェンが成長したものと考えられる。これは、図 5.1(a) の Raman スペクトルから見積もられた層数とも一致している。一方、c 面および a 面サファイア上に成長したサンプルの場合、グラフェン領域に対応する明るい位相コントラスト領域はサファイア表面よりも低い位置に観察された。c 面サファイア上では、サファイア表面よりも約 0.5 nm 低い位置にグラフェン表面が観察され、a 面サファイア上では、サファイア表面よりも約 0.6 nm 低い位置にグラフェン表面が観察された。4 章で示したように、c 面サ

ファイア上では、CVD 過程でサファイア表面に形成されたピットが成長を促進させている[3]。特に、c 面サファイア上の場合、サファイアに形成されたピット内の端からグラフェン島が形成される様子が観察され、ピット内端がグラフェンの成長起点となっているものと考えられる。さらに、図 5.3(f)に示すように、サファイアのピット内部のグラフェン領域とグラフェンが存在しない領域において高さの差がほとんどないことがわかる。Cu や Au、Pd 上のグラフェン成長では、これらの金属表面にグラフェンエッジを形成するよりも、金属がステップを形成し、グラフェンのエッジを終端するほうがエネルギー的に有利であることが報告されている[4,5]。これらの成長モードでは、金属のステップによってグラフェンが終端され、金属表面とグラフェン表面の高さはほぼ同じとなる方がエネルギー的に有利なためと考えられる。c 面サファイアのピット内部に成長したグラフェン島でもこの成長モードが生じたものと考えられる。

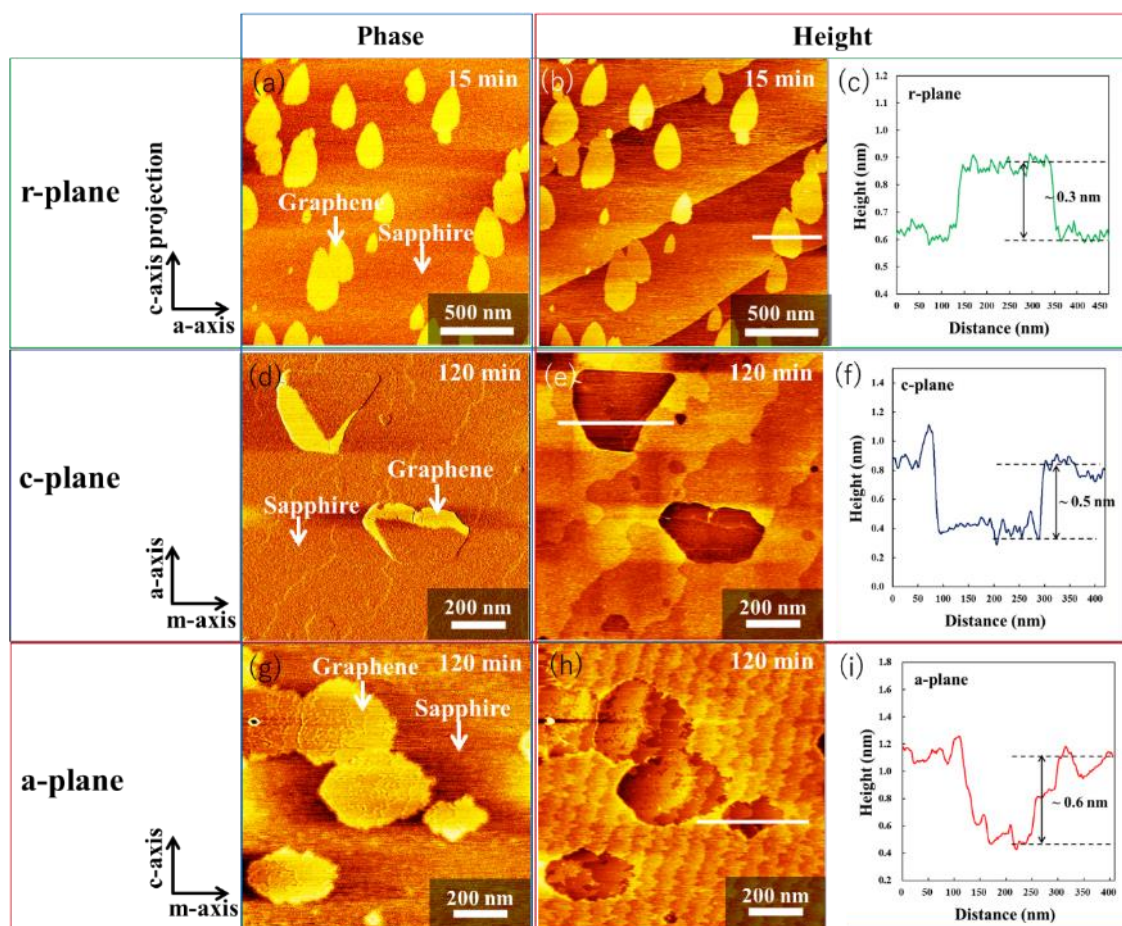
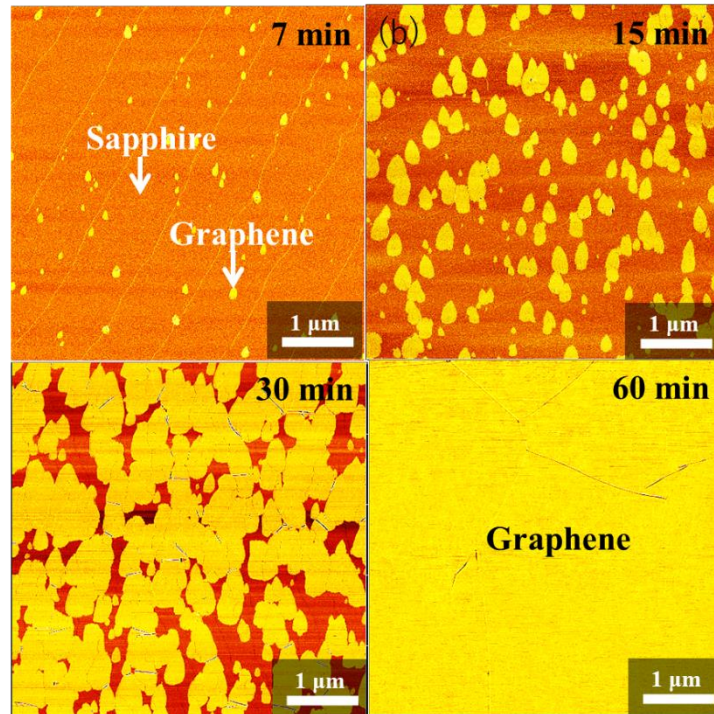


図 5.3 r 面サファイア上((a),(b))、c 面サファイア上((d),(e))、a 面サファイア上((g),(h))に成長したサンプルの AFM 位相像および高さ像とグラフェン島の断面高さプロファイル((c),(f),(i))

r 面サファイア上のグラフェンの成長メカニズムを明らかにするために、成長時間依存性を調べた。成長温度は 1210 °C とし、成長時間を 7 min から 180 min の範囲で変化させた。図 5.4 に成長時間 15 min から 60 min で成長したサンプルの AFM 位相像(a)と成長時間 60 min から 180 min で成長したサンプルの AFM 凹凸像(b)を示す。図 5.4(a)に示すように、成長時間の増加とともにグラフェン島の拡大と合体が起こり、成長時間 60 min においてグラフェンが r 面サファイア表面全面に成長したことがわかる。また、図 5.4(b)に示すように、成長時間 60、120、180 min で成長したサンプル表面は、サファイアのステップとグラフェンのしわが観察され、非常に平坦となった。通常、r 面サファイアよりも c 面サファイアのほうが水素含有雰囲気下における熱分解の活性化エネルギーが高く安定である[6]。したがって、非常に平坦な r 面サファイア表面が得られた理由として、成長したグラフェンがサファイア表面の保護層として機能しているものと考えられる。また、成長時間 60 min でグラフェンがサファイア表面を覆うと、それ以降成長時間を延長しても、新たなグラフェン島は観察されず、サファイア表面についてもほとんど変化がなかった。

(a) **r-plane: 1210 °C**



(b)

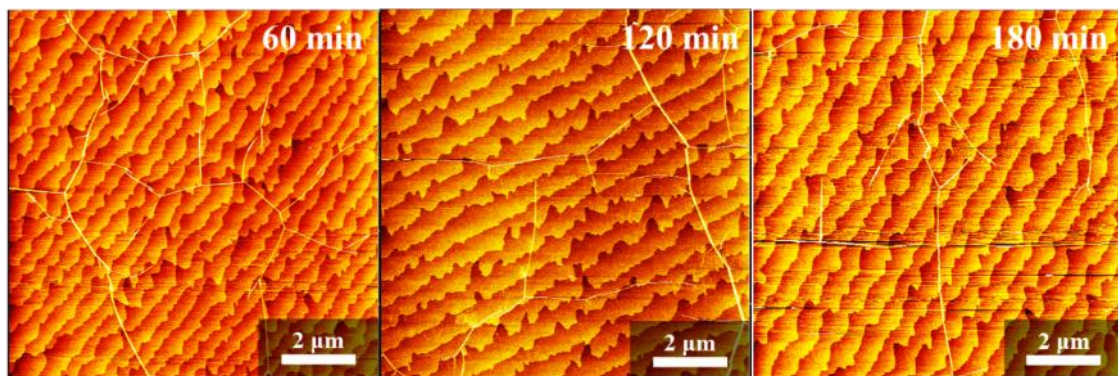


図 5.4 成長時間 15 min から 60 min で成長したサンプルの AFM 位相像(a)と成長時間 60 min から 180 min で成長したサンプルの AFM 高さ像(b)

これらのサンプルのグラフェン層数を評価するために、Raman 散乱分光法を用いた。図 5.5(a)に成長時間 60 min から 180min の範囲で成長したサンプルの Raman スペクトルを示す。また、その G'/G 比の成長時間依存性を図 5.5(b)に示す。Raman スペクトルからも成長時間 60 min 以降では、G ピーク強度や G'/G 比はほとんど変化してないことがわかる。したがって、r 面サファイア上では、単層グラフェンがサファイア表面全体を覆うとグラフェンの成長が停止することがわかった。この結果は、r 面サファイア上のグラフェンの成長はサファイアの触媒効果によって生じていることを支持する。すなわち、r 面サファイア表面の触媒効果によって 3 ヘキシンの分解が促進されることでグラフェンは成長するが、グラフェンによって表面が覆われるとその触媒効果が失われ、3 ヘキシンの分解が著しく低下するため、グラフェンの成長は停止するものと考えられる。

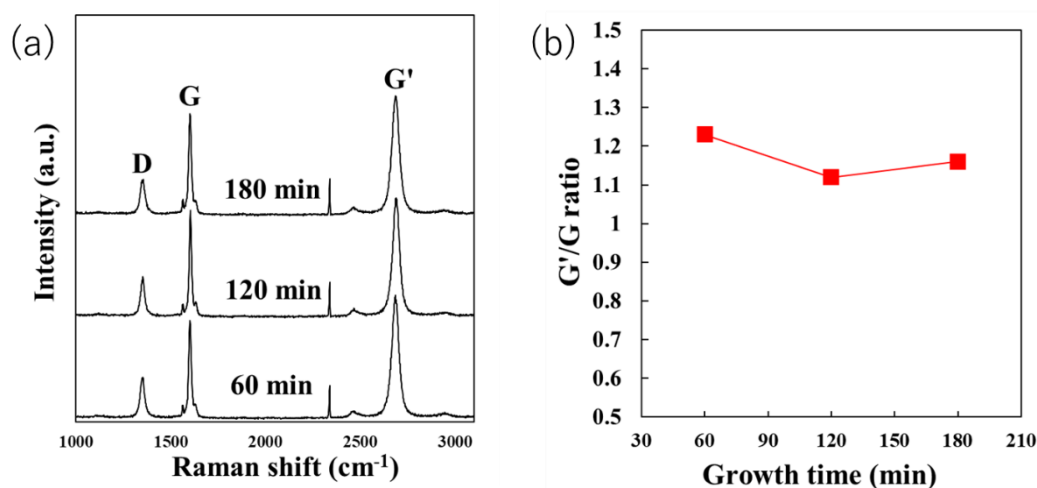


図 5.5 成長時間 60 min から 180 min で成長したサンプルの Raman スペクトル(a)、その G'/G 比(b)

図 5.6 に低い成長温度(a)と高い成長温度(b)での r 面、c 面、a 面サファイア上のグラフェン成長モデルを示す。r 面サファイアの場合、サファイア表面の強い触媒効果によって 1090 °C の低温においても 3 ヘキシンの効率良く分解されることでグラフェンが容易に成長する。一方、1210 °C の高温では、グラフェンが r 面サファイア表面をすばやく被覆することでサファイアの熱分解を抑制し、表面平坦性が維持される。c 面サファイア上と a 面サファイア上では、表面の触媒効果が弱く、1090 °C の低温での 3 ヘキシンの分解が困難である。また、1210 °C の高温でも、c 面や a 面サファイア表面の弱い触媒効果では 3 ヘキシンの分解が不十分であり、グラフェンはなかなか基板全体を覆いきれず、また、サファイア中の酸素との反応に炭素が消費されるため、グラフェンはより成長しにくくなる。したがって、c 面や a 面サファイア上では、CVD 過程でサファイア表面から酸素が脱離することで形成された Al リッチなピットがグラフェンの成長をむしろ助けるものと考えられる。

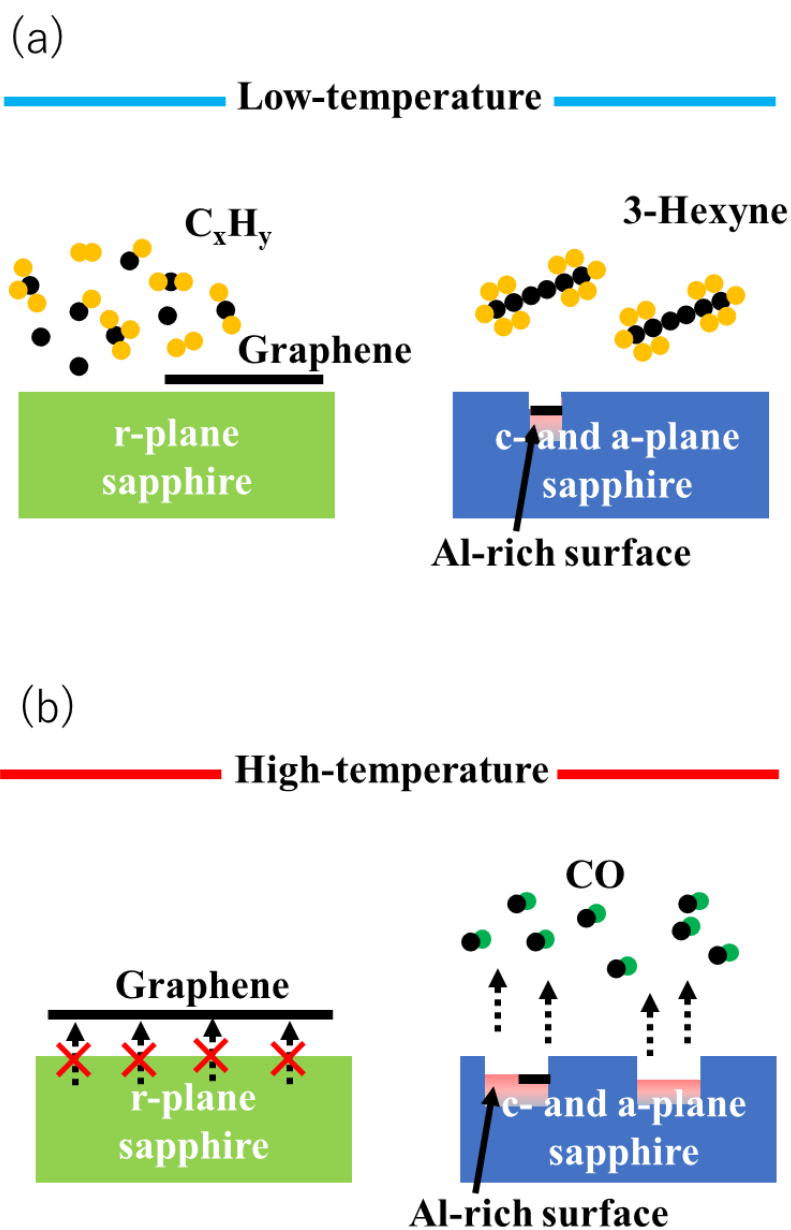


図 5.6 低い成長温度(a)と高い成長温度(b)での r 面、c 面、a 面サファイア上のグラフェン成長モデル

図 5.7、図 5.8、図 5.9 に、それぞれ、r 面、c 面、a 面サファイアの表面構造を示す。大気中、室温下での最安定表面は r 面の場合、酸素面(O1 面)であり、c 面の場合はアルミ面(AI1 面)、a 面の場合は酸素面(O1 面)である。一方、CVD 環境のような、1000 °C 以上の高温かつ還元雰囲気では、最安定の酸素面やアルミ面ではなく、準安定または準々安定のアルミ表面が形成されることが報告されている[7]。CVD 環境では、r 面の場合は AI1 面、c 面の場合は AI2 面、a 面の場合は AI1 面がそれぞれ表面に形成されているものと考えられる。図 5.10 に CVD 環境で安定なそれらの AI 面の表面構造と各サファイア面方位の表面 Al 原子密度を示す。表面 Al 原子密度は r 面で $8.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、c 面で $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (AI1 表面の Al 原子も含む)、a 面で $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であった。強い触媒効果を有すると r 面サファイアの AI1 表面の Al 原子密度は、c 面や a 面よりも低い。また、r 面サファイアの AI1 表面と次の酸素面である O2 面の垂直方向の距離は、c 面や a 面の Al 表面と次の酸素面の垂直方向の距離よりも短い。特に、触媒効果が最も弱い c 面サファイアでは、表面の AI2 面と次の酸素面の O2 表面の垂直方向の距離は r 面サファイアの場合と比較して非常に長いことがわかる。これらの結果から、r 面サファイア表面の強い触媒効果は、Al 表面の Al 原子の電子が次の酸素面の O 原子によって奪われることで発現しているものと考えられる。

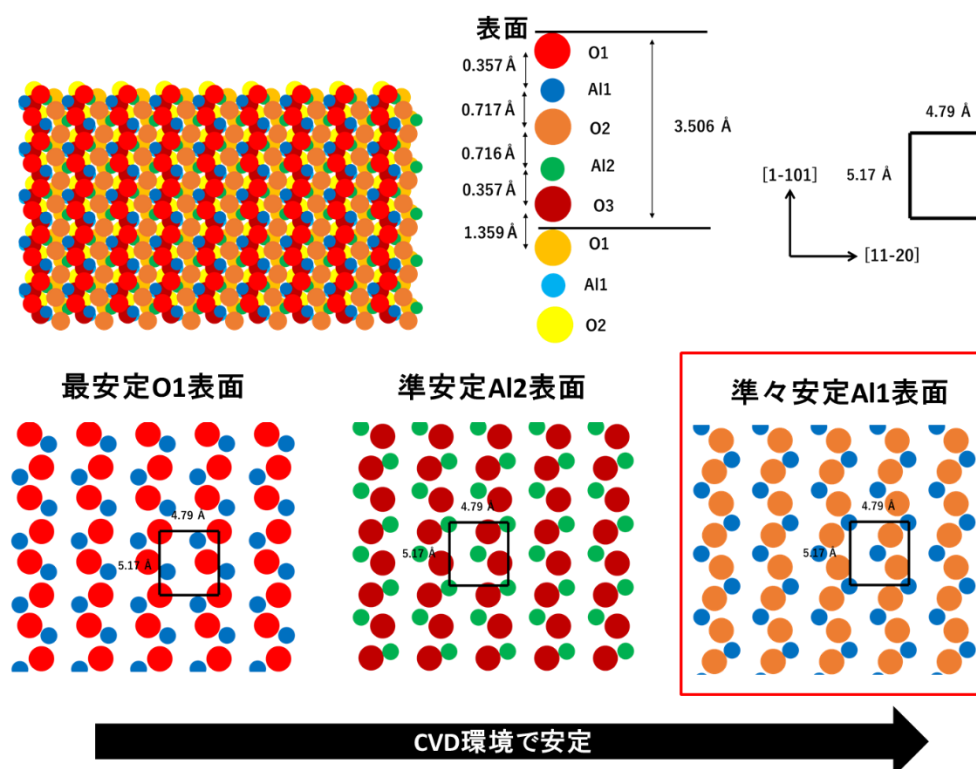


図 5.7 r 面サファイアの表面構造

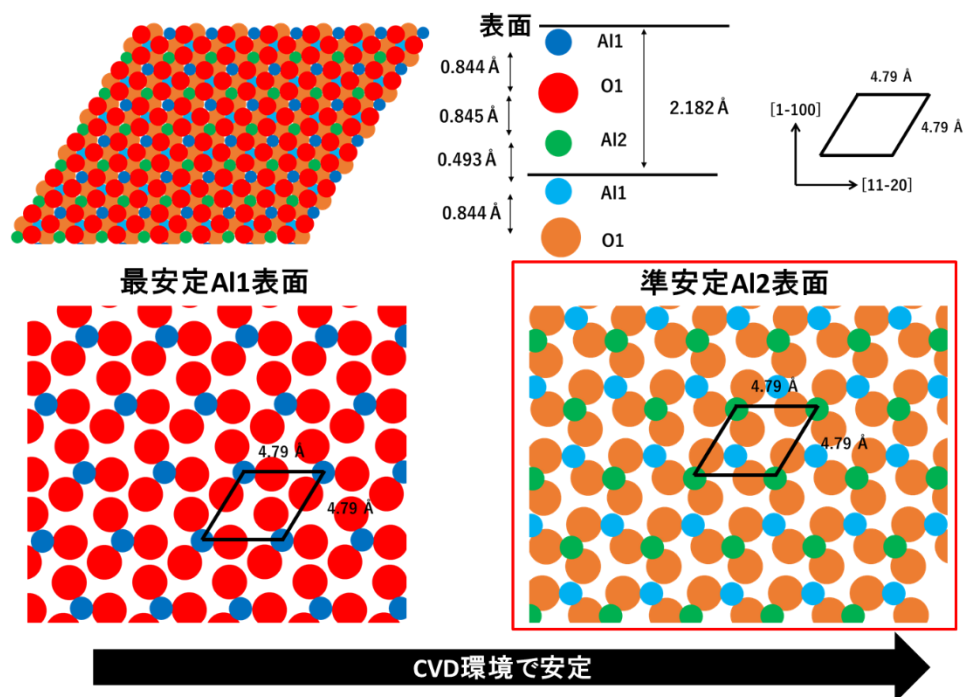


図 5.8 c 面サファイアの表面構造

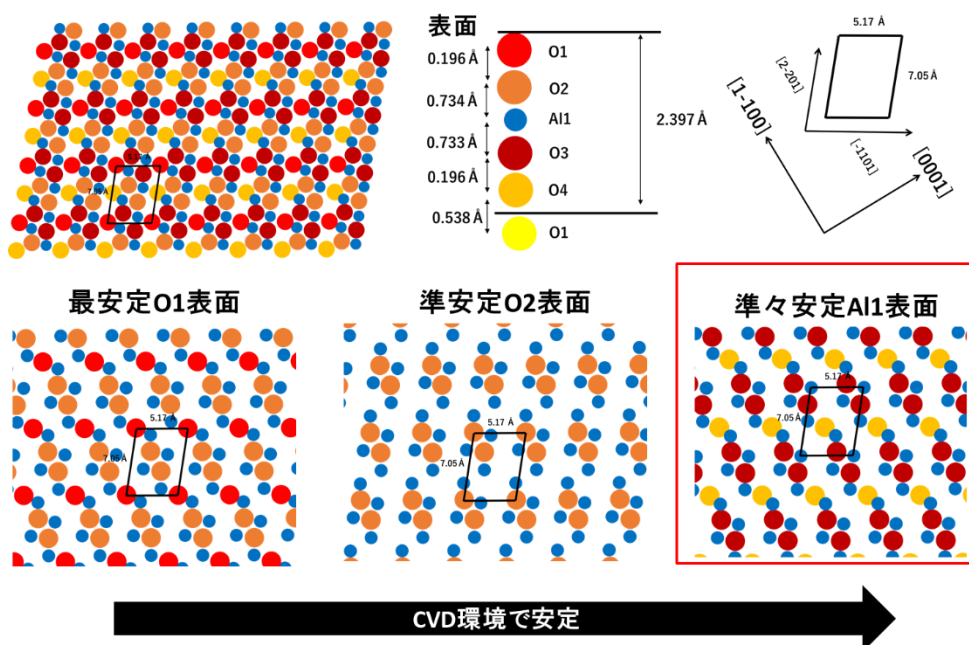


図 5.9 a 面サファイアの表面構造

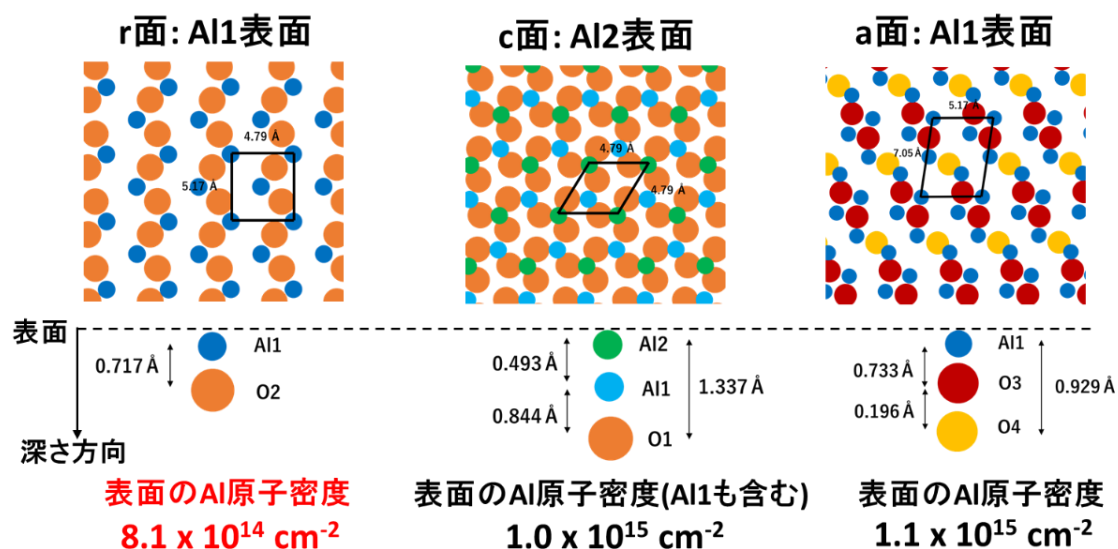


図 5.10 CVD 環境で安定な r 面、c 面、a 面サファイア表面構造と表面 Al 原子密度

r 面サファイア上の成長では単層グラフェンによってサファイア表面が覆われると成長が停止するため、非常に均一性のよい単層グラフェンを得ることができる。そこで、2 インチサイズの大面積 r 面サファイア基板上へのグラフェン成長を行った。成長温度は 1210 °C、成長時間は 120 min とした。図 5.11 に 2 インチ r 面サファイア上に成長したサンプルの表面写真(a)と各測定点に対応する Raman スペクトル(b)を示す。各測定点において、ほぼ同じ強度と形状の Raman ピークが得られた。G'/G 比は約 1.2 であり、そこから見積もられるグラフェン層数は 1 層もしくは 2 層である。しかしながら、成長時間依存性実験の結果から、r 面サファイア上では、単層グラフェンが表面を覆うと成長が停止するため、成長したグラフェンは単層であると考えられる。以上より、2 インチ r 面サファイア表面全面に均一性の高い単層グラフェンを成長することに成功したものとする。

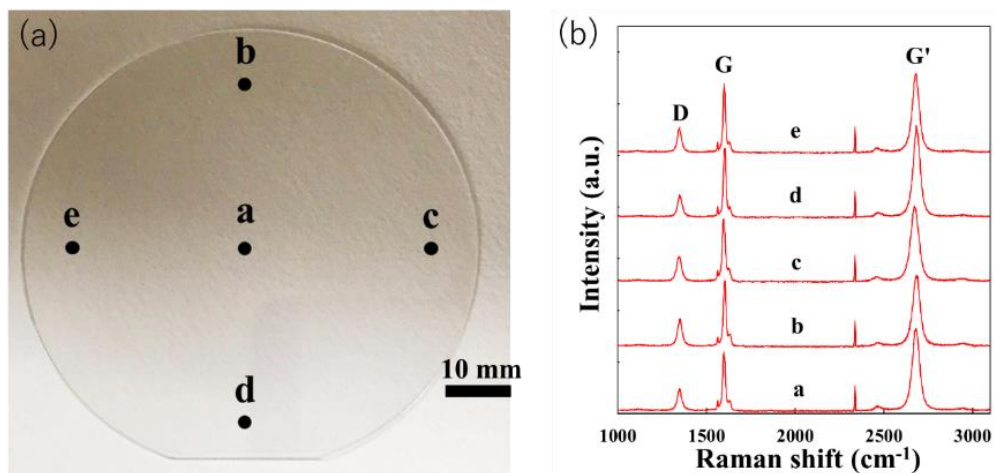


図 5.11 両面研磨 2 インチ r 面サファイア上に成長したサンプルの写真(a)と各測定点に対応する Raman スペクトル(b)

次に、r 面サファイア上に成長したグラフェンの電気特性を調べるために、ホール効果測定を行った。1210 °C で 120 min 成長したサンプルを用いた。移動度は $424 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、シートキャリア濃度は $2.09 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、シート抵抗は $705 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 、キャリアタイプは p 型であった。図 5.12 にサファイア上に直接 CVD 成長した単層グラフェンの電気特性との比較を示す [8-10]。r 面サファイア上に成長したグラフェンのシートキャリア濃度は先行研究のサファイア上のグラフェンよりも 1-2 桁高いことがわかる。これは、グラフェンが不純物ドーピングされている可能性を示す。

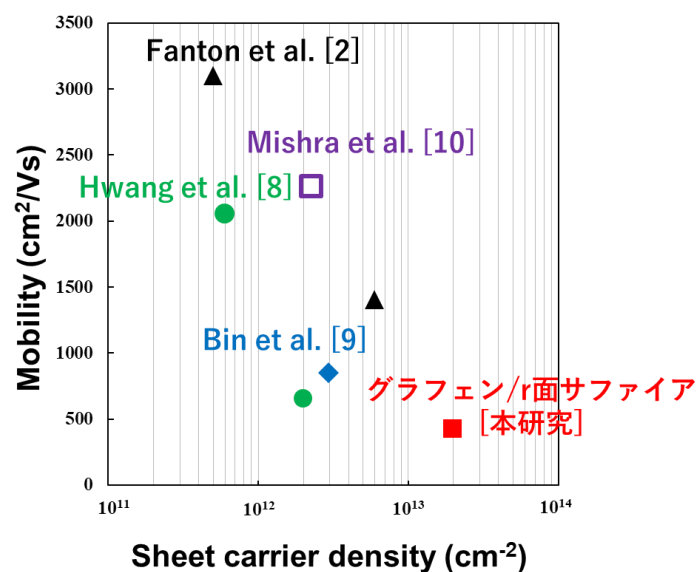


図 5.12 サファイア上に直接 CVD 成長した単層グラフェンの電気特性

グラフェン膜の化学結合状態を調べるために XPS 測定を行った。図 5.13 に r 面サファイア上に 1210 °C で 120 min 成長したサンプルの XPS C 1s ピークを示す。284.8 eV での炭素の sp^2 結合ピークのほかに、~286 - ~290 eV の高エネルギー側において無視できない分量の炭素と酸素との結合ピークが得られた[11,12]。このことは、ホール測定によって得られた高いシートキャリア濃度の p 型伝導はグラフェン中への酸素ドーピングによって引き起こされているものと考ええる。また、グラフェンとサファイアの結合に起因する Al-C(281.5 eV)や Al-O-C(282.5 eV)などのピークは得られず[13]、グラフェンはサファイアとの化学結合を有していないものと考えられる。この結果は、Fanton らの c 面サファイア上に成長したグラフェンの結果とも一致する[2]。

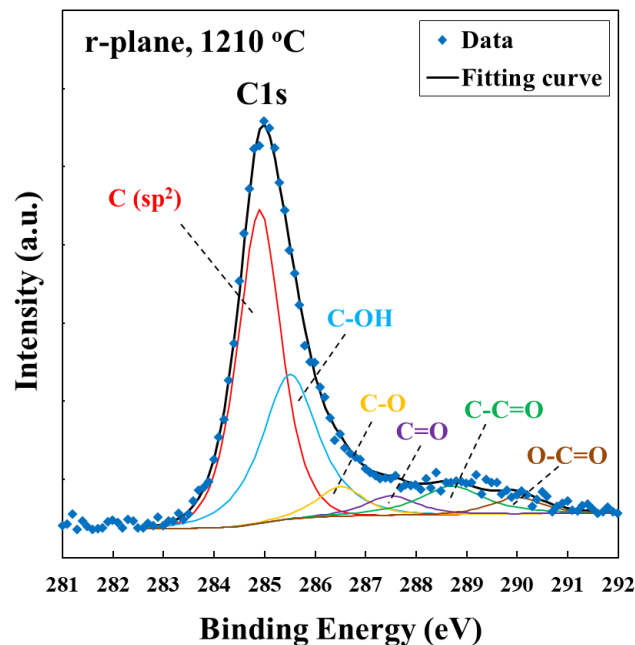


図 5.13 1210 °C、120 min で r 面サファイア上に成長したサンプルの XPS C 1s ピーク

5.4 結言

3 ヘキシンをを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって r 面、c 面、a 面サファイア上のグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムを明らかにするために、成長温度依存性を調べた。4 章でも示したように、c 面サファイア上の場合、CVD 過程で形成されたサファイア表面上のピット内にグラフェンが成長した。さらに、成長はピット内部の端から生じていることが観察された。a 面サファイア上の場合も、c 面の場合と同じようにサファイア表面よりも低い位置にグラフェン島が形成された。したがって、c 面サファイアと a 面サファイアは同じようにサファイアのピット内端がグラフェンの核形成サイトとして働いているものと考えられる。一方、r 面サファイアでは、1090 °C から 1210 °C の範囲で c 面上や a 面上よりもグラフェンの成長速度が速いことが明らかになった。これは、r 面サファイア表面の触媒効果が強く、効率良く 3 ヘキシンを分解できたためであると考えられる。また、1210 °C と高い成長温度においても CVD 後のサンプル表面は原子レベルで平坦であった。このことは、グラフェンがサファイア表面を素早く覆うことで r 面サファイア表面の保護層として機能したことを示唆する。さらに、r 面サファイア表面を単層グラフェンが覆うと、サファイア表面の触媒効果が失われ、成長が停止することがわかった。これによって、2 インチサイズの r 面サファイア表面全面に均一性の高い単層グラフェンが得られることがわかった。

参考文献

- [1] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).
- [2] M. A. Fanton, J. A. Robinson, C. Puls, Y. Liu, M. J. Hollander, B. E. Weiland, M. LaBella, K. Trumbull, R. Kasarda, C. Howsare, J. Stitt, and D. W. Snyder, *ACS Nano* 5, 8062 (2011).
- [3] K. Saito and T. Ogino, *J. Phys. Chem. C* 118, 5523 (2014).
- [4] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Baren˜o, V. Gambin, I. Petrov, and S. Kodambaka, *Nano Lett.* 9, 3985 (2009).
- [5] Q. Yuan, B. I. Yakobson, and F. Ding, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3093 (2014).
- [6] K. Akiyama, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 3434 (2008).
- [7] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* 82, 155319 (2010).
- [8] J. Hwang, M. Kim, D. Campbell, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, S. Shivaraman, A. R. Woll, A. K. Singh, R. G. Hennig, S. Gorantla, M. H. Ruˆmmeli, and M. G. Spencer, *ACS Nano* 7, 385 (2013).
- [9] L. Q. Bin, Y. Cui, L. Jia, S. X. Bo, H. Z. Zhao, L. W. Li, G. G. Dong, W. Y. Gang, and F. Z. Hong, *Chin. Phys. Lett.* 31, 078104 (2014).
- [10] N. Mishra, S. Forti, F. Fabbri, L. Martini, C. McAleese, B. R. Conran, P. R. Whelan, A. Shivayogimath, B. S. Jessen, L. Buˆß, J. Falta, I. Aliaj, S. Roddaro, J. I. Flege, P. Bˆggild, K. B. K. Teo, and C. Coletti, *Small* 15, 1904906 (2019).
- [11] R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia, I. Bdikin, J. Graˆcio, J. Meˆndez, J. A. Martiˆn-Gago, and M. K. Singh, *Sci. Rep.* 2, 682 (2012).
- [12] H. C. Lee, H. Bong, M. S. Yoo, M. Jo, and K. Cho, *Small* 14, 1801181 (2018).
- [13] B. Maruyama, and F. S. Ohuchi, *J. Mater. Res.*, 6 1131 (1991).

第6章 a面サファイア上のグラフェン直接成長における成長圧力依存性

6.1 緒言

5章においてa面サファイア上では、c面サファイア上と同じようにCVD過程で形成されたサファイアのピットを核形成サイトとしてグラフェンの成長が起こることが示唆された。しかしながら、その成長メカニズムはほとんどわかっていない。a面サファイア上のグラフェンの成長がc面サファイア上と同じような成長モードであるならば、4章で示したc面サファイア上のグラフェンの直接成長の場合と同じような成長圧力依存性を示すはずである。したがって、本章では、3ヘキシンをを用いた金属触媒フリー減圧CVDによるa面サファイア上のグラフェン直接成長を行い、成長メカニズムの解明のために成長圧力依存性を調べた。また、2インチサイズのa面サファイア基板上的層数の均一性の高い単層グラフェンの直接成長を試みた。

6.2 実験方法

成長基板としてm軸方向に 0.2° オフされたa面サファイア基板を用いた。大気アニールなどの成長前処理は行っていない。また、炭素原料として3ヘキシンをを用いた。 -12°C に保たれた3ヘキシンを N_2 ガスでバブリングすることにより反応管に供給した。 N_2 、 H_2 、3ヘキシンの混合ガスを合計流量が1000 sccmとなるよう供給し、成長温度 1250°C でグラフェンの成長を行った。この時、3ヘキシンの分圧は0.3 Pa、 H_2 の分圧は500 Paとなるようにガス流量を調整した。成長圧力は5 kPa から 25 kPa の範囲で変化させた。

成長させたグラフェンの結晶性と層数を評価するためにRaman 散乱分光法を用いた。励起波長は532 nmを用いた。サンプルの表面形態を観察するためにAFM測定を行った。グラフェンの電気特性を調べるためにvan der Pauw 法によるホール効果測定を行った。この時、オーミック電極としてIn-Sn合金を用いた。また、グラフェン膜の化学結合状態を調べるためにXPS測定を行った。X線は $\text{MgK}\alpha$ 線を用いた。

6.3 結果と考察

成長圧力5 kPa から 25 kPa の範囲でa面サファイア上にグラフェンの成長を行った。成長時間は180 minとした。図6.1にAFM位相像の成長圧力依存性を示す。5 kPa から 15 kPa の圧力範囲で成長したサンプルの表面は均一なコントラストが観察され、表面全面にグラフェンが成長していることがわかる。17 kPa で成長したサンプル表面ではグラフェン島とサファイア表面の両方が観察された。一方、20 kPa と 25 kPa の圧力範囲で成長したサンプルではグラフェンは観察されなかった。

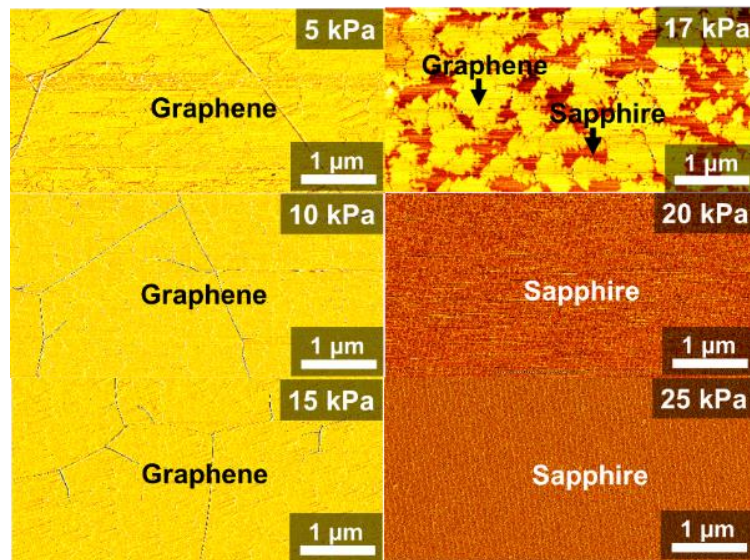


図 6.1 AFM 位相像の成長圧力依存性

これらのサンプルについて Raman 散乱分光測定を行った。図 6.2(a)に Raman スペクトルの成長圧力依存性を示す。5 kPa から 17 kPa の圧力範囲で成長させたサンプルにおいてグラフェンの D、G、G' ピークが得られた。17 kPa で成長したサンプルのグラフェンの Raman ピーク強度は 5 kPa から 15 kPa の圧力範囲で成長したサンプルに比べて弱いことがわかる。これは、図 6.1 の AFM 位相像でも観察されたように、17 kPa で成長したサンプルのグラフェン成長量が 5 kPa から 15 kPa の圧力範囲で成長させたサンプルよりも少ないことを示している。一方、20 kPa と 25 kPa の圧力範囲で成長したサンプルではグラフェンの Raman ピークは得られなかった。Raman 散乱分光測定の結果は AFM 観察によって得られた結果とよく一致している。図 6.2(b)はグラフェンが全面に成長したサンプルの D/G 比の成長圧力依存性を示している。D/G 比は成長圧力の減少とともに低下した。これは、成長圧力の減少とともにグラフェンの結晶性が向上したことを示している。D/G 比から推定されたグラフェンのグレインサイズは、15 kPa で成長したサンプルで約 48nm であり、5 kPa で成長したサンプルで約 96 nm であった[1]。5 kPa で成長したサンプルのグラフェングレインサイズは、これまで報告された a 面サファイア上の CVD グラフェンのグレインサイズよりも大きいことがわかった[2,3]。また、Fantom らによって約 1500 °C で c 面サファイア上に直接成長した単層グラフェンのグレインサイズに匹敵する[4]。

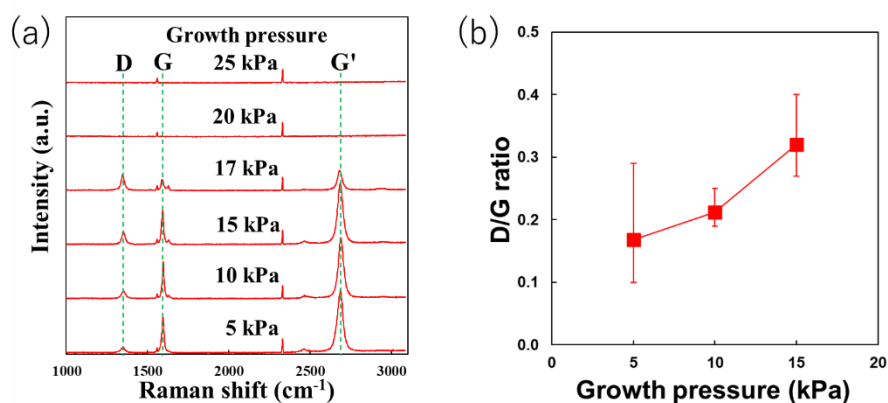


図 6.2 Raman スペクトル(a)とその D/G 比(b)の成長圧力依存性

a 面サファイア上のグラフェン CVD における成長圧力の影響をさらに詳しく調べるために、成長時間を変化させた。図 6.3 は成長圧力 5 kPa および 15 kPa で成長したサンプルの AFM 位相像の成長時間依存性を示している。どちらのサンプルにおいても、グラフェン島が拡大し、島同士の合体が起こり、最終的に a 面サファイア表面全面を覆う様子が観察された。しかしながら、5 kPa で成長したサンプルでは、成長時間 60 min においてグラフェンが表面全体に成長するのに対し、15 kPa で成長したサンプルでは、表面全面に成長するために 180 min の成長時間が必要であった。このことから、グラフェンの成長速度は 15 kPa よりも 5kPa のほうが速いということがわかった。

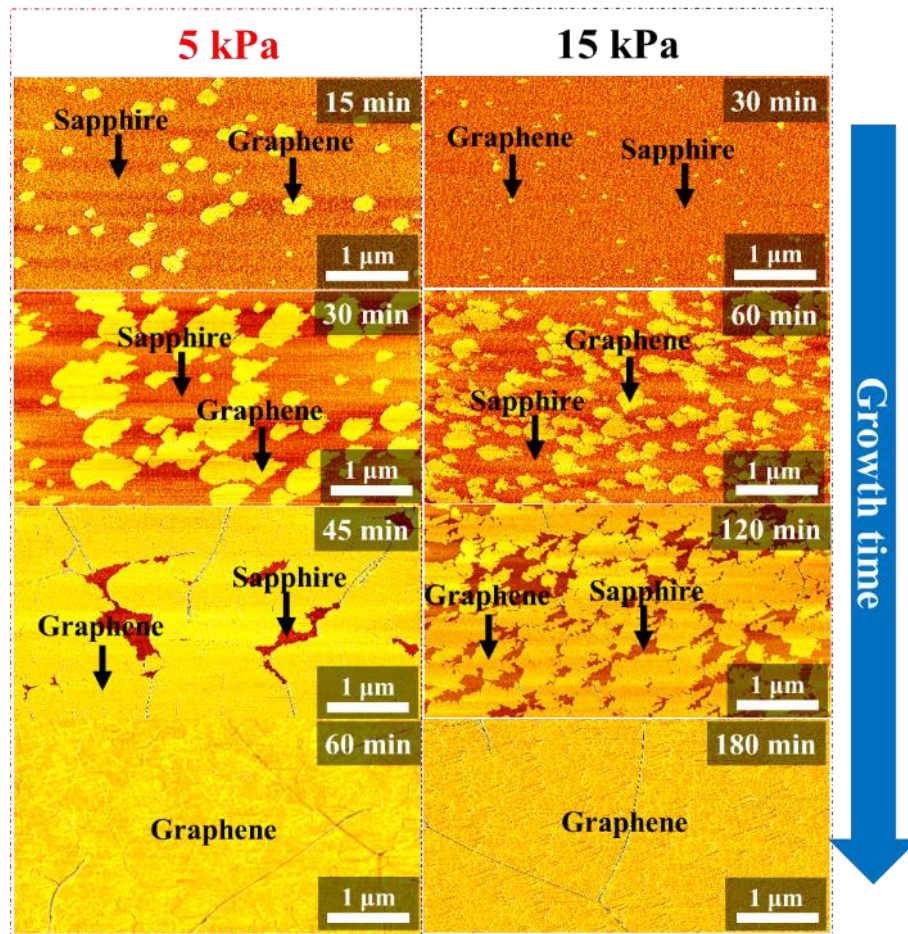


図 6.3 成長圧力 5 kPa および 15 kPa で成長したサンプルの AFM 位相像の成長時間依存性

さらに、図 6.3 の AFM 像より算出した成長圧力 5 kPa および 15 kPa で成長した平均島密度の成長時間依存性を図 6.4 に示す。どちらのサンプルも成長時間の増加とともにグラフェンの島密度は増加した。また、グラフの傾きは、単位面積あたりのグラフェン島形成速度に対応している。15 kPa で成長したサンプルの傾きは $0.35 \mu\text{m}^{-2} \text{min}^{-1}$ であり、5 kPa で成長したサンプルの傾きは $0.23 \mu\text{m}^{-2} \text{min}^{-1}$ であった。したがって、15 kPa で成長したサンプルのグラフェン島形成速度は、5 kPa で成長したサンプルの約 1.5 倍であることがわかった。4 章で示したように、c 面サファイアと同じようなサファイアのピットを核形成サイトとしてグラフェンが成長する場合、成長圧力が低いほどグラフェンの成長速度が速くなり、グラフェンの核密度も多くなるはずである。したがって、この結果は、a 面サファイア上のグラフェンの成長メカニズムが c 面サファイア上と異なることを示唆している。また、図 6.3 の AFM 観察では、5 kPa で成長したサンプルのほうが 15 kPa の場合よりもグラフェンが短時間で表面全面に成長することから、5 kPa で成長したサンプルの個々のグラフェン島の成長速度は 15 kPa で成長したサンプルよりも速いことを示している。したがって、5 kPa では 15 kPa の

場合に比べ、より低い核密度でグラフェンが全面に成長するため、個々のグレインサイズが大きくなったことが考えられる。

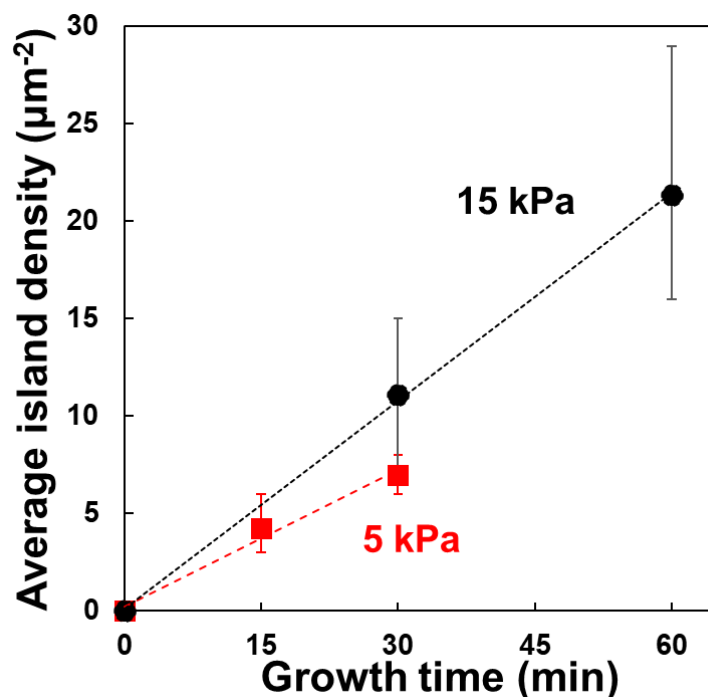


図 6.4 成長圧力 5 kPa および 15 kPa で成長した平均島密度の成長時間依存性

しかしながら、一般的に、高い過飽和は高い成長速度だけでなく、高い核形成速度も引き起こす。5 kPa で成長したサンプルの速い成長速度と低い核形成速度は、単純な成長理論と矛盾する。この矛盾は、特別な核形成メカニズムの存在を示唆する。図 6.5 に 5 kPa で 15 min 成長したサンプル((a),(b))および 15 kPa で 30 min 成長したサンプル((d),(e))の AFM 位相像および高さ像を示す。図 6.5(a), (d)の位相像の白点線はサファイアのステップを示している。ほとんどのグラフェン島は a 面サファイアの表面ステップに接して存在していることがわかる。我々の成長条件では、グラフェン核が a 面サファイア表面で自発的に核形成することが困難であると考えられる。したがって、a 面サファイアのステップエッジはグラフェンの核生成サイトとして機能しているものと考えられる。図 6.5(c)と図 6.5 (f)にそれぞれ、5 kPa で 15min 成長したサンプルと 15 kPa で 30 min 成長したサンプルのグラフェン島の断面高さプロファイルを示す。グラフェン表面の高さは a 面サファイア表面の高さとほとんど同じ高さであった。これは、Pd, Au, Cu 上のグラフェンの高温 CVD 成長で報告されているように、成長中に基板表面にグラフェンが沈んだものと考えられる[5,6]。また、図 5.5(b)に示すように、成長圧力 5 kPa で成長したサンプル表面では、グラフェンが存在しない領域においてサファイア表面の凹みが観察された。この結果は、a 面サファイア表面が高温の減圧 CVD 環境下において、熱分解されていることを示唆する。

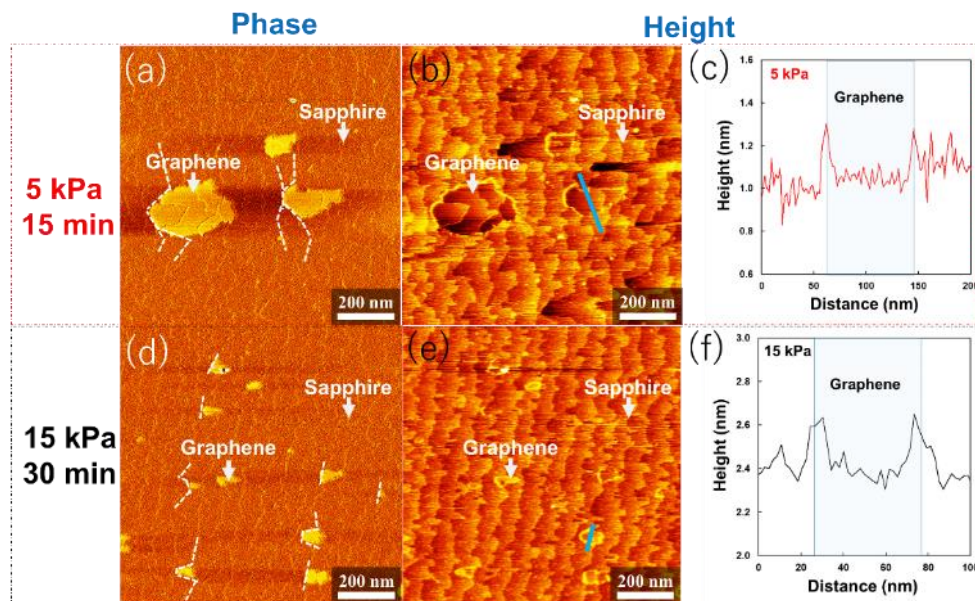


図 6.5 5 kPa で 15 min 成長したサンプル((a),(b))および 15 kPa で 30 min 成長したサンプル ((d),(e))の AFM 位相像および凹凸像と、グラフェン島の断面高さプロファイル((c),(f))

これまでの結果をもとに、図 6.6 に低い成長圧力および高い成長圧力での a 面サファイア上のグラフェン成長モデルを示す。高い成長圧力では、グラフェンは a 面サファイアのステップエッジで頻繁に核形成される。一方、低い成長圧力では、a 面サファイア表面の熱分解が促進され、サファイアの表面ステップ、すなわちグラフェン核形成サイトは同時に破壊される。それによって、低い成長圧力の場合、より高い過飽和下であっても、サファイアのステップエッジでのグラフェン核形成が困難となった。したがって、より低い成長圧力の 5 kPa で成長したグラフェン島の密度は、15 kPa で成長したサンプルの島密度と比較して減少した。

気相成長では、基板表面近傍に境界層という、ガス流速が変化する領域が存在する。基板近傍において、原料分子は消費されるため、導入したガス中と基板近傍では原料分子濃度に差が生じる。この濃度差を駆動力として、原料分子は境界層中を拡散していく。我々の成長条件において、境界層中での物質移動は成長プロセスの律速過程であるものと考えられる。境界層を通過する活性種のフラックス($F_{\text{mass-transport}}$)は $h_g \times (C_g - C_s)$ と表される。ここで、 h_g は物質移動係数、 C_g はバルクガス中の活性種の濃度、 C_s は基板表面での活性種の濃度である。拡散のフィックの第一法則によって、 $F_{\text{mass-transport}} = -D_g [(C_g - C_s) / \delta]$ が得られる。したがって、物質移動係数は拡散係数 D_g と境界層の厚さ δ の比で与えられる[7]。結果として、 h_g が増加すると境界層中の物質移動の速度も増加するものと考えられる。圧力の低下は一般的に δ を増加させるが、一方、ガス流速も増加される[7,8]。ガス流速の増加は、 δ の減少につながるため、結果として、 δ は成長圧力によってほとんど変化していない。我々の成長条件では、

センチメートルスケール厚さの δ が存在しているものと予想される。一方、 D_g は成長圧力の低下によって大幅に増加する。したがって、 h_g 、言い換えれば、 D_g/δ は成長圧力の低下とともに増加する。その結果、成長圧力が低下すると成長速度が増加したものと考えられる。以上の様に、我々の成長条件では、成長速度は成長表面の過飽和ではなく、気相中の活性炭素種の輸送によって決まっている。

低い圧力によって、グラフェンの核生成サイトである a 面サファイアのステップを分解し、さらに、境界層中の原料輸送をスムーズにすることで、グラフェンの品質と成長レートの両方を同時に向上させることに成功した。この新しいアプローチによって、1250 °C において、Fanton らが成長温度 1500 °C 程度でサファイア上に直接成長した単層グラフェンと同等のグレインサイズを有する単層グラフェンの直接成長に成功した。

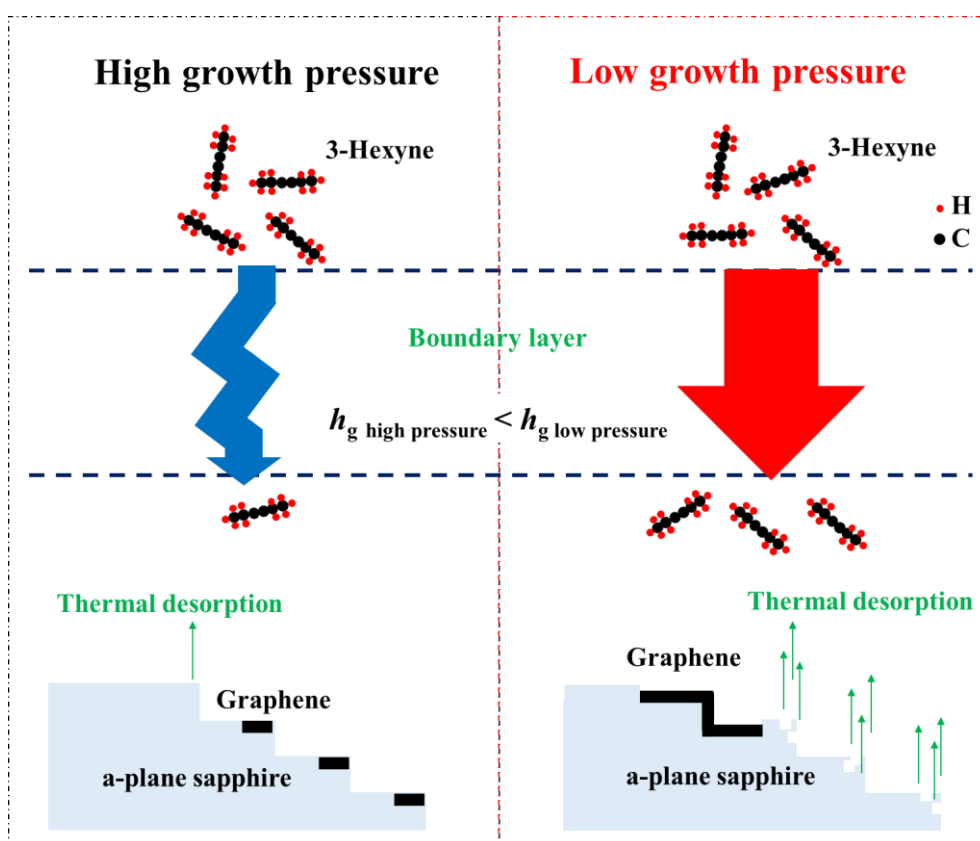


図 6.6 高い成長圧力および低い成長圧力での a 面サファイア上のグラフェン成長モデル

図 6.7 に成長圧力 5 kPa(a)および 15 kPa(b)で成長したサンプルの Raman スペクトルの成長時間依存性を示す。また、図 6.8 にその D/G 比の成長時間依存性を示す。15 kPa で成長したサンプルの D/G 比は成長時間の増加とともに減少した。15 kPa で成長したサンプルの D/G 比の低下は、図 6.3 の AFM 像に示したように島のサイズの拡大に起因するものと考えられる。一方、5 kPa で成長させたサンプルでは、成長時間 30 min の短時間成長の D/G 比

は 15 kPa で成長させたサンプルよりも小さい。これは、5 kPa で成長したサンプルの島密度が 15 kPa で成長したサンプルよりも小さいことを反映していると考えられる。また、5 kPa で成長したサンプルは成長時間 45 min になるとグラフェン島同士がほとんど合体するため、島の周辺部のステップが消滅するので、D/G 比が大きく低下したものと考えられる。さらに、5 kPa で成長したサンプルは成長時間 60 min でグラフェンが a 面サファイア表面を完全に覆うとそれ以降の D/G 比がほとんど変化しない。以上の AFM 観察と Raman 測定によって、a 面サファイア上に成長した高品質グラフェンがグラフェン島密度の減少によって達成されたことが解明された。

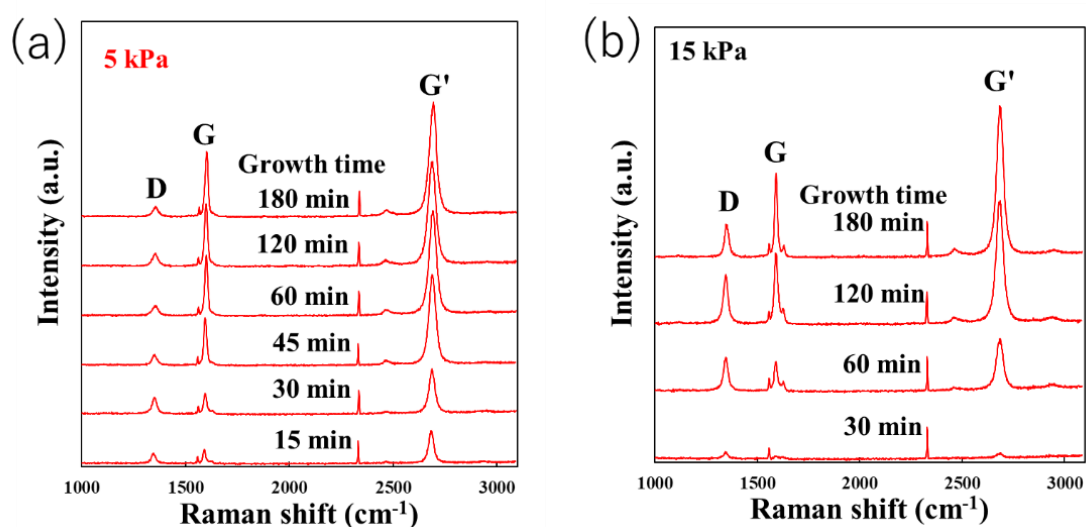


図 6.7 成長圧力 5 kPa(a)および 15 kPa(b)で成長したサンプルの Raman スペクトルの成長時間依存性

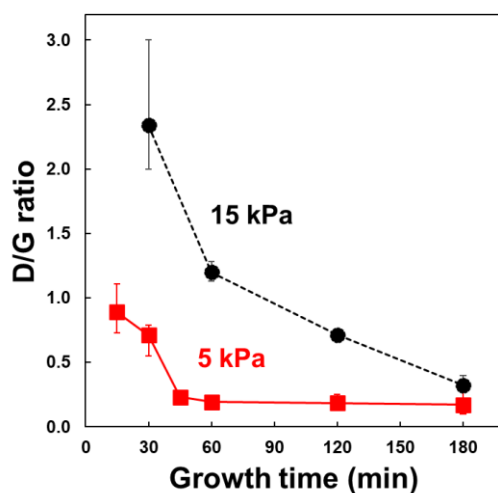


図 6.8 成長圧力 5 kPa および 15 kPa で成長したサンプルの D/G 比の成長時間依存性

グラフェンの層数を Raman スペクトルを用いて推定した。図 6.9(a)は、5 kPa で 60 min 成長したサンプルの G' ピークを示している。G' ピークは単一のローレンツ曲線とよくフィットした。また、G'/G 比は 1.7 であり、G' ピーク半値幅は 41 cm^{-1} であった。これは、c 面サファイア上に直接成長された単層グラフェンの特徴とよく一致する[4]。したがって、5 kPa で 60 min 成長することで単層グラフェンが a 面サファイア表面全面を覆うことが示唆された。図 6.9(b)は 5 kPa で 60 min 成長したサンプルの G ピーク強度で規格化された相対的な G ピーク強度の成長時間依存性を示している。5 kPa で成長したサンプルの場合、成長時間 15 min から 60 min の範囲では成長時間の増加とともに G ピーク強度も増加したが、60 min 以降では飽和した。一方、15 kPa で成長したサンプルの場合、成長時間 180 min まで G ピーク強度が増加した。G ピーク強度の増加は Raman レーザースポットに対するグラフェン面積の割合に対応しているものと考えられる。また、個々のグラフェン島のサイズは $1\mu\text{m}$ 未満であったため、表面のグラフェン被覆率にも対応していると考えられる。特に、15 kPa で 180 min 成長したサンプルの G ピーク強度は、5 kPa で 60 min、120 min、180 min 成長したサンプルの G ピーク強度とほとんど同じであった。この結果は、これらのサンプル表面が同じように単層グラフェンで覆われていることに対応している。さらに、a 面サファイアが単層グラフェンによって覆われるとグラフェンの成長が停止したことを示すので、成長したグラフェンの被覆によって、a 面サファイア表面の触媒効果が抑制され、3-ヘキシンの分解が低下したことを物語る。この成長モードは r 面サファイア上のグラフェン成長と同様であり、均一で大面積なグラフェンを安定して再現性良く提供することに適する。

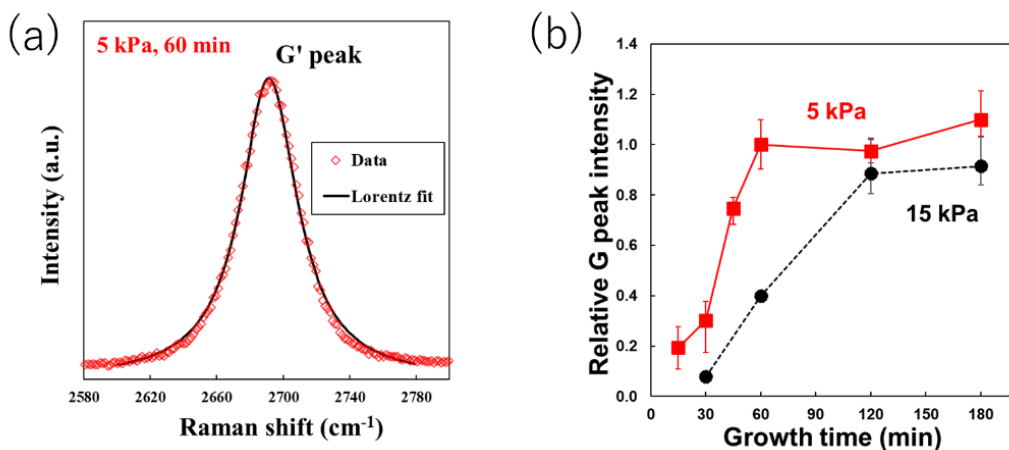


図 6.9 5 kPa で 60 min 成長させたサンプルの G' ピーク(a)と 5 kPa および 15 kPa で成長したサンプルの G ピーク強度の成長時間依存性

図 6.10 に 5 kPa で 120 min 成長させたサンプルの AFM 高さ像(a)とその高倍率像(b)を示す。図 6.10(a)の青と緑の矢印は、それぞれ、サファイアのステップバンチング領域とグラ

フェンのしわに対応している。断面高さプロファイルによると、ステップバンチングの高さは約 1.1 nm であり、グラフェンのしわは約 0.8 nm であった。さらに、図 6.10(b)の高倍率画像で観察されたほとんどのステップの高さは、約 0.2 nm であった。これは、a 面サファイアのシングルステップ高さに対応している[9]。したがって、CVD 成長後の a 面サファイア表面は比較的に平坦であることがわかった。

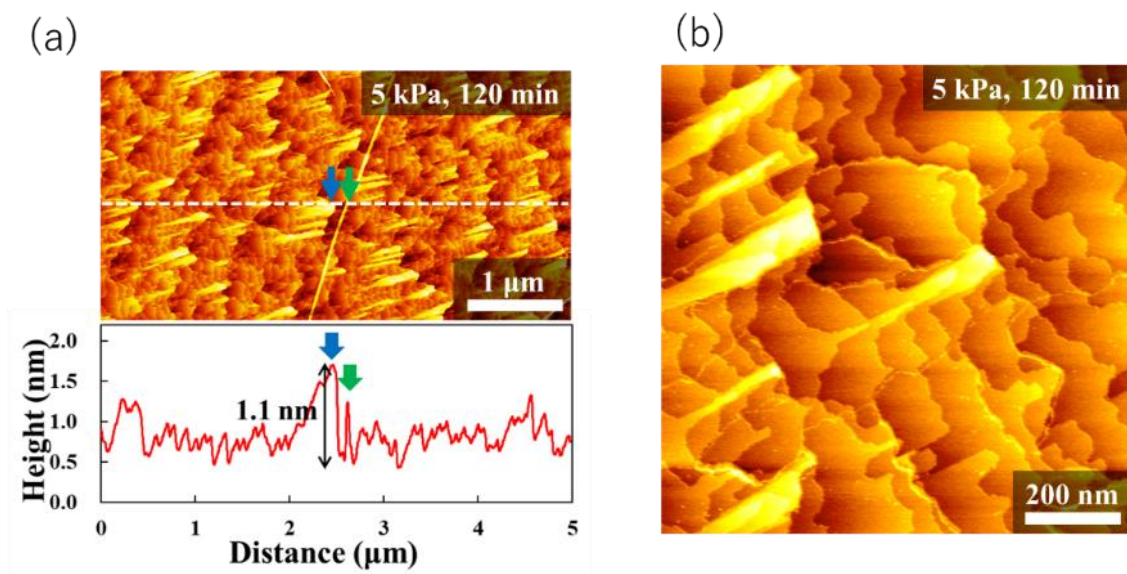


図 6.10 5 kPa で 120 min 成長させたサンプルの AFM 高さ像(a)とその高倍率像(b)

a 面サファイア上に成長したグラフェンの電気特性を調べるために、van der Pauw 法によるホール効果測定を行った。測定には 5 kPa で 120 min 成長したサンプルを用いた。キャリア移動度は $970 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、シートキャリア濃度は $8.83 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 、シート抵抗は $728 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 、キャリアタイプは p 型であることがわかった。この時、単層グラフェンの厚みは 0.3 nm と仮定した。図 6.3 にサファイア上に直接 CVD 成長した単層グラフェンの電気特性との比較を示す[10-12]。r 面サファイア上に成長したグラフェンと同様に、a 面サファイア上に直接成長したグラフェンの p 型伝導の高いシートキャリア濃度は、不純物がグラフェンに混入したことを示唆している。

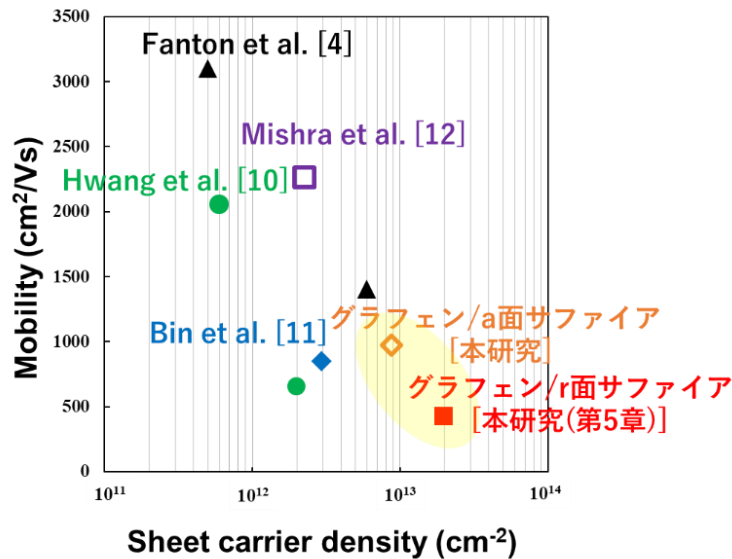


図 6.11 サファイア上に直接 CVD 成長した単層グラフェンの電気特性

グラフェンの化学結合状態を調べるために XPS 測定を行った。ホール測定を行ったサンプルと同じ条件で成長したサンプルを XPS 測定に用いた。図 6.12(a)に成長前の a 面サファイアと 5 kPa で 120 min 成長させたサンプルのワイドスキャン XPS スペクトルを示す。CVD 成長後の XPS スペクトルの C 1s ピーク強度は、元の a 面サファイアの C 1s ピーク強度に比べて増加している。逆に、CVD 成長後の Al 2s、Al 2p、O 1s ピークのピーク強度は元の a 面サファイアに比べてわずかに減少した。これは、5 kPa で 120 min 成長したサンプル表面はグラフェンによって覆われたためである。図 6.12(b)は CVD 成長したサンプルのナローキャンした XPS C 1s ピークを示す。C 1s スペクトルは 284.7 eV の sp² 炭素結合のほかに、285.7 eV の C-OH 結合と 286.8 eV の C-O-C 結合からピークが構成されていることがわかる [13,14]。Sp² 炭素結合、C-OH 結合、C-O-C 結合ピークの C 1s のピーク面積比率は、それぞれ、77 %、17 %、6 %であった。したがって、a 面サファイア上に成長したグラフェン膜中には酸素が混入しており、それによって、高いシートキャリア濃度と p 型伝導が引き起こされたものと考えられる。さらに、炭素と酸素の結合によって炭素の六員環構造が乱れることで Raman スペクトルの D ピーク強度が増加している可能性がある。5 kPa で成長したサンプルにおいて、Raman スペクトルから見積もられたグラフェンのグレインサイズは約 96 nm であるが、図 6.3 の AFM 像で観察された島のサイズは成長時間 15 min ですでに約 200 nm に達していた。この結果の不一致の原因の 1 つは、グラフェン膜中に混入した酸素による結晶構造の乱れによるものである。また、a 面サファイア上に成長したグラフェンも、c 面や r 面サファイア上に成長したグラフェンと同様に、281.5 eV の Al-C 結合や 282.5 eV の Al-O-C 結合は見られなかった[15]。

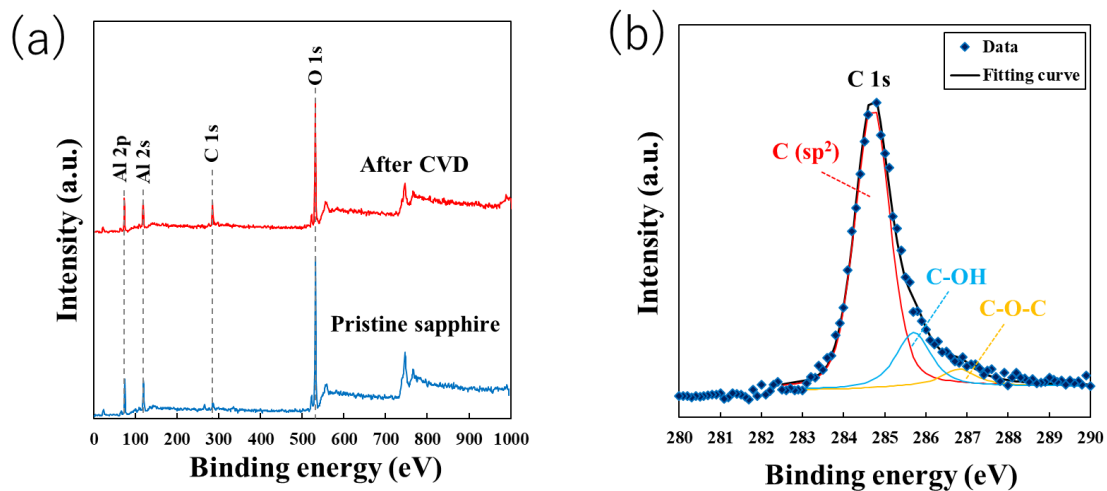


図 6.12 成長前の a 面サファイアと 5 kPa で 120 min 成長させたサンプルのワイドスキャン XPS スペクトル(a)および 5 kPa で 120 min 成長させたサンプルの XPS C1s スペクトル (b)

今回用いた成長条件では、a 面サファイア表面を単層グラフェンが覆うと成長が停止するため、均一な単層グラフェンが得られるものと考えられる。そこで、片面研磨された 2 インチ a 面サファイア基板上への大面積グラフェンの直接成長を行った。このとき、基板を 1 rpm で回転させた。図 6.13 に片面研磨 2 インチ a 面サファイア上に 5 kPa で 180 min の条件で成長させたサンプルの写真(a)と各測定点に対応する Raman スペクトル(b)を示す。得られた Raman スペクトルは各測定点において、ほぼ同じ形状とピーク強度となった。また、平均の D/G 比は約 0.2 であり、G'/G 比は 1.8 であった。この結果は、高品質な単層グラフェンが 2 インチ a 面サファイア基板表面全体に成長していることを示す。

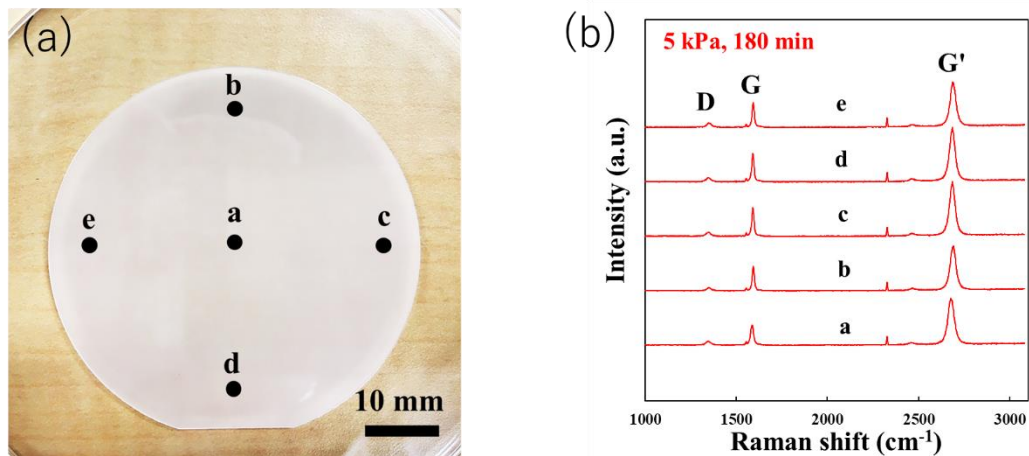


図 6.13 片面研磨 2 インチ a 面サファイア上に 5 kPa で 180 min 成長させたサンプルの写真(a)と測定点に対応する Raman スペクトル(b)

6.4 結言

3 ヘキシンを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって a 面サファイア基板上へのグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムの解明のために成長圧力依存性を調べた。成長圧力の減少とともにグラフェンの島密度は減少した。一方、成長速度は逆に増加した。この成長圧力依存性は 4 章での c 面サファイア上の成長の場合とは異なる。a 面サファイア上に成長したグラフェン島はサファイアのステップ端で多く観察されたことから、サファイアのステップがグラフェンの核形成を助けているものと考えられる。成長圧力が低いほどサファイアの熱分解は促進され、a 面サファイアの表面ステップ、すなわち、グラフェンの核形成サイトは同時に破壊されている。一方、低い圧力では、物質移動係数が大きくなり、炭素活性種の気相中での輸送がスムーズになる。したがって、低い成長圧力において、低い島密度と高い成長レートが得られたものと考えられる。また、a 面サファイア上のグラフェン成長も 5 章で示された r 面サファイア上のグラフェン成長と同じように、単層グラフェンによって表面が覆われると同時に成長が停止することがわかった。これは、グラフェンによって表面が覆われると、a 面サファイア表面の触媒効果が失われ、3 ヘキシンの分解量が大きく低下するためであると考えられる。この成長モードによって、2 インチサイズの a 面サファイア表面全面に層数均一性が高く、D/G 比が約 0.2 の高品質な単層グラフェンを得ることに成功した。

参考文献

- [1] L. G. Cancado, K. Taakai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. M. Paniago, and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88, 163106 (2006).
- [2] A. Nakamura, Y. Miyasaka, and J. Temmyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 04DN03 (2012).
- [3] K. Saito and T. Ogino, *J. Phys. Chem. C* 118, 5523 (2014).
- [4] M. A. Fanton, J. A. Robinson, C. Puls, Y. Liu, M. J. Hollander, B. E. Weiland, M. LaBella, K. Trumbull, R. Kasarda, C. Howsare, J. Stitt, and D. W. Snyder, *ACS Nano* 5, 8062 (2011).
- [5] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov, and S. Kodambaka, *Nano Lett.* 9, 3985 (2009).
- [6] Q. Yuan, B. I. Yakobson, and F. Ding, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3093 (2014).
- [7] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.* 10, 4128 (2010).
- [8] N. Shibata, and S. Zembutsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 1416 (1987).
- [9] T. Kurita, K. Uchida, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* 82, 155319 (2010).
- [10] J. Hwang, M. Kim, D. Campbell, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, S. Shivaraman, A. R. Woll, A. K. Singh, R. G. Hennig, S. Gorantla, M. H. Rümmeli, and M. G. Spencer, *ACS Nano* 7, 385 (2013).
- [11] L. Q. Bin, Y. Cui, L. Jia, S. X. Bo, H. Z. Zhao, L. W. Li, G. G. Dong, W. Y. Gang, and F. Z. Hong, *Chin. Phys. Lett.* 31, 078104 (2014).
- [12] N. Mishra, S. Forti, F. Fabbri, L. Martini, C. McAleese, B. R. Conran, P. R. Whelan, A. Shivayogimath, B. S. Jessen, L. Buß, J. Falta, I. Aliaj, S. Roddaro, J. I. Flege, P. Bøggild, K. B. K. Teo, and C. Coletti, *Small* 15, 1904906 (2019).
- [13] R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia, I. Bdikin, J. Gra'cio, J. Me'ndez, J. A. Marti'n-Gago, and M. K. Singh, *Sci. Rep.* 2, 682 (2012).
- [14] H. C. Lee, H. Bong, M. S. Yoo, M. Jo, and K. Cho, *Small* 14, 1801181 (2018).
- [15] B. Maruyama, and F. S. Ohuchi, *J. Mater. Res.*, 6 1131 (1991).

第7章 総括と今後の展望

7.1 本研究の総括

本研究では、電子デバイス応用、リモートエピタキシー応用が期待される、金属触媒フリー減圧 CVD によるサファイア基板上のグラフェンの直接成長において、新たな炭素原料の可能性を検討し、また、サファイアの面方位がグラフェン成長に与える影響について調査した。さらに、成長メカニズムを明らかにすることを目的とし、以下のような結果を得た。

第3章では、従来の炭素原料のメタンの代わりに、エタノール、アセトン、3ヘキシンの常温で液体である炭素原料を用いて、c面サファイア上のグラフェンの直接成長を行った。エタノールを炭素源として用いた場合には、CVD 前に大気アニールを行った c面サファイア基板を用いることで、グラフェンの直接成長に成功した。しかしながら、大気アニールを行っていないサファイア上では、グラフェンを得ることができなかった。このことは、大気アニール中にサファイア表面に付着した SiO_2 粒子がグラフェンの核形成を助けているものと考えられる。一方、エタノールよりも1分子あたりの炭素量が多く、かつ、蒸気圧の高いアセトンを炭素原料として用いることで、 SiO_2 粒子の助けを借りることなく、c面サファイア表面上にグラフェンを直接成長させることに成功した。しかしながら、アセトンは引火の危険も高く、かつ、装置へのダメージも大きいため、安全な液体の炭素原料である3ヘキシンを新たな炭素原料として検討した。3ヘキシンを炭素原料として用いた場合、 N_2 バブリング流量 1 sccm と非常に少ない供給量であっても、c面サファイア上にグラフェンを直接得ることに成功した。また、キャリアガスにアモルファスカーボンのエッチングが期待される H_2 ガスを添加することで、D/G 比が約 0.3 の比較的に品質の良い単層もしくは2層のグラフェンをサファイア基板上に直接成長させることに成功した。

4章では、3ヘキシンをを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって c面および r面サファイア上のグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムの解明のために、成長圧力依存性を調べた。c面サファイア上のグラフェン成長の場合、成長圧力の増加とともにグラフェンの成長速度は減少した。一方、r面サファイア上の場合、成長圧力の増加とともにグラフェンの成長速度は増加した。本実験条件では、成長圧力の増加とともに炭素原料である3ヘキシンの分圧も同時に増加するため、通常は r面サファイア上の場合の様に成長圧力の増加とともに、過飽和度が上昇し成長速度も増加するものと考えられる。成長初期過程での AFM 観察によって c面サファイア上では、サファイア表面のピット内にのみグラフェンが成長していることが判明した。我々の用いた成長条件では、c面サファイア表面に形成されたピットがグラフェンの核形成サイトとして働いているものと考えられる。一方、r面サファイア上では、サファイア表面で2次元核生成モードによってグラフェンが成長しているもの

と考えられる。また、7 kPa の成長圧力において、r 面サファイア表面全面に単層グラフェンを直接成長させることに成功した。

5 章では、3 ヘキシンをを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって r 面、c 面、a 面サファイア上のグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムを明らかにするために、成長温度依存性を調べた。4 章でも示したように、c 面サファイア上の場合、CVD 過程で形成されたサファイア表面のピット内にグラフェンが成長した。さらに、成長はピット内端からグラフェンの成長は始まっていることが観察された。a 面サファイア上の場合も、c 面と同じようにサファイア表面よりも低い位置にグラフェン島が形成された。したがって、c 面サファイアと a 面サファイアの場合はサファイアのピット端がグラフェンの核形成サイトとして働いているものと考えられる。一方、r 面サファイアでは、1090 °C から 1210 °C の範囲で c 面上や a 面上よりもグラフェンの成長速度が速いことが明らかになった。これは、r 面サファイア表面の触媒効果が強く、効率良く 3 ヘキシンを分解できたためと考える。また、1210 °C と高い成長温度においても CVD 後のサンプル表面は原子レベルで平坦であったことから、グラフェンが r 面サファイア表面を素早く覆うことでサファイア表面の保護層として機能したことが考えられる。さらに、r 面サファイア表面を単層グラフェンが覆うと、サファイア表面の触媒効果が失われ、成長が停止することがわかった。これによって、2 インチサイズの r 面サファイア表面全面に均一性の高い単層グラフェンを得ることに成功した。

6 章では、3 ヘキシンをを用いた金属触媒フリー減圧 CVD によって a 面サファイア基板上のグラフェンの直接成長を行った。成長メカニズムの解明のために成長圧力依存性を調べた。成長圧力の減少とともにグラフェンの島密度は減少した一方、成長速度は逆に増加した。この成長圧力依存性は 4 章での c 面サファイア上の成長の場合と依存性が異なる。a 面サファイア上に成長したグラフェン島は、サファイア表面のステップ端に接して多く観察されたことから、ステップがグラフェンの核形成を助けているものと考えられる。成長圧力が低いほどサファイアの熱分解は促進され、a 面サファイアの表面ステップ、つまり、グラフェンの核形成サイトは同時に破壊される。一方、低い圧力では、気相中での物質の輸送係数が大きくなり、炭素活性種の輸送がスムーズになる。したがって、低い成長圧力において、低い島密度と高い成長レートが同時に得られたものと考えられる。また、a 面サファイア上のグラフェン成長も 5 章で示された r 面サファイア上のグラフェン成長と同じように、単層グラフェンによって表面が覆われると成長が停止することがわかった。これは、グラフェンによって表面が覆われると、a 面サファイア表面の触媒効果が失われ、3 ヘキシンの分解量が大きく低下するためであると考えられる。この成長モードによって、2 インチサイズの a 面サファイア表面全体に層数の均一性が高く、D/G 比が約 0.2 と低い高品質な単層グラフェンを得られた。

本研究では、金属触媒フリー減圧 CVD によるサファイア上のグラフェンの直接成長において、効率良く成長が行える新たな炭素原料を検討した。また、サファイアの面方位によるグラフェンの成長メカニズムの違いを示した。成長メカニズムを旨く利用することにより、r 面サファイアと a 面サファイア上で大面積の均一性の高い単層グラフェンを成長させることに成功した。本研究により得られた知見は、絶縁体基板上のグラフェンの高効率成長の可能性を大きく広げ、今後のグラフェンの電子デバイス応用、また、リモートエピタキシー応用の発展において、重要な役割を果たすものと考えられる。

7.2 今後の展望

r 面サファイア上および a 面サファイア上に均一性の高い単層グラフェンが得られるようになったものの、得られたグラフェンの移動度は $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下とまだ低い。この主な原因の 1 つは CVD 中のサファイアから脱離した O 原子がグラフェン中に混入することである。したがって、成長過程で O 原子を取り込まないようにする成長法の開発、または、グラフェン形成後に混入した O 原子を除去する方法の開発を行う必要がある。また、サファイア基板は単結晶であるため、成長したグラフェンはサファイアとの間にエピタキシャルな関係を持つ可能性がある。グラフェンとサファイアの配向関係を評価することで、より詳細な成長のメカニズムが明らかになるものと考えられる。また、r 面と a 面サファイア上に直接成長されたグラフェンは均一性の高い単層グラフェンであるため、リモートエピタキシー用のテンプレート基板として用いることができる。我々の研究室では、GaN などの化合物半導体の MBE 成長も研究しているため、サファイア上に直接成長した単層グラフェンを用いたリモートエピタキシーを試みたい。特に、表面にグラフェンが形成された c 面以外のサファイアをリモートエピタキシーに適応した研究はほとんどないため、重要な研究課題になるものと考えられる。また、グラフェンの電子デバイス応用、リモートエピタキシー応用のどちらの場合も、グラフェン上のしわの制御は重要な課題である。特に、高温 CVD によりサファイア上にグラフェンを成長させると、熱膨張係数の差によって冷却過程でグラフェンに非常に多くのしわが形成される。成長後の冷却前にグラフェンとサファイアの界面の結合を弱くする方法の開発など、しわの制御を行う必要がある。また、絶縁体基板上に直接成長したグラフェンを用いてデバイスを作製する際には、グラフェンのほとんどはパターニングによって除去される。したがって、サファイア上にパターニングされたグラフェンを直接成長させる技術の開発も必要となる。近年、グラフェンの積層角度によって、超電導などの非常にユニークな特性が発現することが注目されている。さらには、ランダム積層した多層グラフェンは多層にもかかわらず単層グラフェンのようなディラックコーン型のバンド分散となることが知られている。このように、均一な層数を有するだけでなく、積層角度の制御されたグラフェンを絶縁体上に作製する技術の開発が今後、ますます重要になるものと考えられる。

上記技術の開発は、グラフェン電子デバイスの実用化のみならず、グラフェンと従来の半

導体材料の複合デバイス、リモートエピタキシーによる高品質な半導体材料の自立薄膜の作製など様々な技術の発展に貢献できるものと考えられる。これらの技術の発展は、エレクトロニクス分野はもちろん、環境やエネルギー、医療などのあらゆる分野の発展に大きく寄与するものになると期待される。

謝辞

本件は、多数の方々のご協力、ご支援により行うことができました。

ここに感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、終始御懇篤なるご指導、ご鞭撻を賜りました名城大学理工学部材料機能工学科 成塚重弥教授に心より感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、ご指導、ご助言を下さいましたご指導、ご助言をくださいました名城大学理工学部応用化学科 丸山隆浩教授、名城大学理工学部材料機能工学科 土屋文教授に深く感謝申し上げます。

日頃の研究生生活において多くのご助言を頂きました名城大学理工学部応用化学科 才田隆広准教授に深く感謝申し上げます。

6 年間、共に研究を行ってきた成塚研究室卒業生 山田純平氏に心より感謝いたします。

実験に協力していただいた、神林大介氏をはじめとする成塚研究室および丸山研究室の皆様心より感謝いたします。

減圧 CVD 技術に関してご議論いただいた株式会社エピテックの大橋茂治氏と安立明氏に深く感謝申し上げます。

また、この他にも、多数の方々のご支援、ご協力をいただきましたすべての方々について言及することができず、お詫び申し上げます。

本研究の一部は JSPS 科研費 22360131, 25000011, 15H03558, 2660089, および、名城大学大学院生研究助成(A)の援助により行われました。

最後に、これまでの大学生活における様々なことで理解と支援をしていただき、また、博士後期課程への進学に理解と応援をいただきました両親と家族に心から感謝いたします。

研究業績

学術論文(7 件)

筆頭著者(3 件)

1. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Kyosuke Fujiwara, Daichi Yamamoto, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Effect of growth pressure on graphene direct growth on r-plane and c-plane sapphires by low-pressure CVD, Japanese Journal of Applied Physics 58, SAAE04 (2019)
2. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Taishi Ono, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Crystal orientation effects of sapphire substrate on graphene direct growth by metal catalyst-free low-pressure CVD, Applied Physics Letters 115, 013103 (2019)
3. Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Effect of growth pressure on graphene direct growth on a-plane sapphire by low-pressure chemical vapor deposition without metal-catalyst, ACS Appl. Nano Mater., XXXX, XXX, XXX-XXX (2020) (Web 公開 <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02634>、印刷中)

共著(4 件)

1. Jumpei Yamada, Manabu Suzuki, Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Precipitation of high-quality multilayer-graphene using Al₂O₃ barrier and Au cap layers, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1786, 15-2135718 (2015).
2. Jumpei Yamada, Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Direct growth of multilayer graphene by precipitation using W capping layer, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 100302 (2016).
3. Jumpei Yamada, Shigeyoshi Usami, Yuki Ueda, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Transfer-free fabrication of a graphene transparent electrode on a GaN-based light-emitting diode using the direct precipitation method, Japanese Journal of Applied Physics 58, 040904 (2019).
4. Jumpei Yamada, Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Precipitation of multilayer graphene directly on gallium nitride template using Tungsten capping layer, Journal of Crystal Growth 534, 125493 (2020).

国際会議における発表(10 件)

1. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Growth Temperature Dependence of Non-Catalytic CVD Growth of Graphene on Sapphire Substrate, 58th Electronic Materials Conference, PS24 (2016).
2. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Influence of growth temperature on nucleation during non-catalytic CVD of graphene on sapphire substrate, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) and the 18th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-18), Th1-T03-5 (2016).
3. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Kyosuke Fujiwara, Daichi Yamamoto, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Influence of growth temperature on nucleation during non-catalytic CVD of graphene on sapphire substrate, The 16th International Summer School on Crystal Growth, Po-20 (2016).
4. Yuki Ueda, Manabu Suzuki, Jumpei Yamada, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Nucleation control of multilayer graphene by precipitation method using diffusion barrier and two-step annealing, The sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, P136 (2015).
5. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Itsuki Uchibori, Masashi Horibe, Shinichi Matsuda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, CVD-growth of highly-uniform multilayer graphene using Au/Ni catalyst, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 09aD04O (2016).
6. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Kyosuke Fujiwara, Daichi Yamamoto, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Growth pressure dependence of graphene direct growth on r-plane sapphire by low-pressure CVD, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 07P55 (2018).
7. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Taishi Ono, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Growth temperature dependence of low-pressure CVD graphene directly grown on r-plane sapphire, 2018 MRS FALL MEETING & EXHIBIT, NM01.11.29 (2018).

8. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Taishi Ono, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Low-temperature direct growth of graphene on r-plane sapphire using Cu vapor catalyst by CVD, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) and the 19th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-19), Crestone III, IV-4, (2019).
9. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka, Improvement of CVD direct growth of graphene using crystal orientation effects of sapphire substrate, International Symposium on Advanced Nanocarbon Materials ~Science, Technology and Application~, MEIJO SESSION-4, (2019).
10. Yuki Ueda, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka, Growth pressure dependence of graphene direct growth on a-plane sapphire using metal-catalyst-free low-pressure CVD, 2020 VIRTUAL MRS FALL MEETING & EXHIBIT, F.NM03.09.75 (2020).

国内学会における発表(20 件)

1. 上田悠貴、山田純平、内堀樹、堀部真史、松田晋一、丸山隆浩、成塚重弥、 Au/Ni 触媒を用いた多層グラフェン CVD 合成における成長温度依存、第 39 回結晶成長討論会、P12、(2015) .
2. 上田悠貴、山田純平、内堀樹、堀部真史、松田晋一、丸山隆浩、成塚重弥、 Au/Ni 触媒を用いた CVD 法による高品質多層グラフェン合成のための水素流量の検討、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、16a-PA2-13、(2015).
3. 上田悠貴、山田純平、内堀樹、堀部真史、松田晋一、丸山隆浩、成塚重弥、 Au/Ni 触媒を用いた高均一な多層グラフェン CVD 成長の成長温度依存、第 49 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2P-17、 (2015).
4. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、 無触媒 2 段階 CVD 成長によるサファイア基板上への高品質グラフェンの直接成長、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、16a-A33-1、 (2016).
5. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Kyosuke Fujiwara, Daichi Yamamoto, Takahiro Maruyama and Shigeya Naritsuka, Two-step growth of graphene directly grown on sapphire substrate by non-catalytic alcohol CVD、第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、1P-21、 (2016).

6. 上田悠貴、山田純平、丸山隆浩、成塚重弥、Investigation of growth mechanism on non-catalytic CVD growth of graphene on sapphire substrate, 35th Electronic Materials Symposium (EMS-35), Laroret Biwako, We1-9, (2016).
7. 上田悠貴、山田純平、内堀樹、堀部真史、松田晋一、丸山隆浩、成塚重弥、サファイア基板上へのグラフェン無触媒 CVD における成長時間依存性、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、20a-P4-19、(2016).
8. Yuki Ueda, Jumpei Yamada, Itsuki Uchibori, Masashi Horibe, Shinichi Matsuda, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, Study of non-catalytic CVD of graphene on sapphire substrate ----- Effect of growth temperature on nucleation -----, 第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、1P-25、(2016) .
9. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、a 面および c 面サファイア基板上への無触媒 CVD によるグラフェンの直接成長 --- 成長温度依存性 ---、第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会、5p-PA1-29、(2017).
10. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、c 面および r 面サファイア上のグラフェン CVD 成長メカニズムの検討、第 46 回結晶成長国内会議、28p-P04、(2017).
11. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、Au/Ni 触媒を用いた良好な均一性を有する多層グラフェンの CVD 成長、第 64 回 応用物理学会春季学術講演会、4p-P4-29、(2017).
12. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、Au-Ni 触媒 CVD による高い均一性を有する多層グラフェン成長に関する研究、第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、1P-21、(2017).
13. 上田悠貴、山田純平、藤原亨介、山本大地、丸山隆浩、成塚重弥、減圧 CVD による r 面サファイア上でのグラフェンの直接成長 --- 3-Hexyne 分圧依存性 ---、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、17p-C202-3、(2018).
14. 上田悠貴、山田純平、小野大志、丸山隆浩、成塚重弥、減圧 CVD によるグラフェンの直接成長 --- サファイア表面の結晶方位の影響 ---、第 55 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2P-24、(2018).

15. 上田悠貴、山田純平、小野大志、丸山隆浩、成塚重弥、r 面サファイア上無触媒減圧 CVD グラフェン直接成長における成長温度依存性、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-224B-2、(2018).
16. 上田悠貴、山田純平、小野大志、丸山隆浩、成塚重弥、Cu 蒸気触媒を用いた減圧 CVD による r 面サファイア上のグラフェン直接成長 --- 成長温度依存性 ---、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、10p-PA8-7、(2019).
17. 上田悠貴、山田純平、丸山隆浩、成塚重弥、減圧 CVD による 2 インチ r 面サファイア基板上の単層グラフェンの直接成長、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-E308-16、(2019).
18. 上田悠貴、山田純平、丸山隆浩、成塚重弥、2 インチ r 面サファイア上の高均一単層グラフェンの CVD 成長、第 57 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、3P-26、(2019).
19. 上田悠貴、山田純平、丸山隆浩、成塚重弥、a 面サファイア上のグラフェンの CVD 成長メカニズムの検討、第 58 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2P-26、(2020).
20. 上田悠貴、山田純平、丸山隆浩、成塚重弥、減圧 CVD による a 面サファイア基板上的グラフェン直接成長 ----- 成長圧力依存性 -----、第 67 回応用物理学会春季学術講演会、14p-A403-18、(2020).

受賞(1 件)

第 39 回結晶成長討論会 討論会賞受賞

特許出願・登録(1 件)

特許出願中 発明者：成塚重弥、上田悠貴 名称：構造体

出願番号：特願 2017-091589、 出願日：平成 29 年 5 月 2 日