

ランプ加熱 CVD 法による高品質グラフェンの低温合成

1190072 小森 雅樹 (先進エネルギーナノ材料研究室)

(指導教員 古田 寛 准教授)

1. 背景と目的

グラフェンは炭素原子が六員環に連なるシート状物質であり、機械的強度と導電性に優れた最も薄い物質として注目を集める。従来の高品質グラフェン合成では、単結晶銅箔上に1000°C程度の高温処理が必要なため、耐熱性の低いフレキシブル基板等へのグラフェン形成には転写プロセスが必要となり高コストであることが課題となっている。グラフェンのフレキシブル基板上への直接合成を目指した研究が行われ、Ni薄膜上で、アセチレンガスを炭素源とした熱CVD法で600°C程度、プラズマCVD法で400°C程度、また、芳香族等の炭素源を用いたICP(プラズマ)CVDにより300°Cの低温化合成の報告がある[1]。また、局所加熱によりプロセス時間の短い特徴のあるランプ加熱CVD法では700°Cで高品質(ラマンスペクトルG/D比~14)のグラフェン合成が報告されている[2]。本研究室では、熱CVD装置石英管をランプ加熱するランプ加熱CVD法を行い、水素希釈によって540°Cでのグラフェン(約G/D比=17)の低温合成に成功している[3]。

本研究では、局所加熱可能なランプ加熱CVD装置を新規開発し、450°C程度の低温において、高品質な低層数グラフェン(G/D比=15)を短いプロセス時間で合成することを研究目的とした。

2. 実験方法

本研究で、新規開発した局所短時間加熱を達成するランプ加熱CVD装置を図1に示す。ランプが可動式にし、試料の昇降温時間を短くする工夫をした。

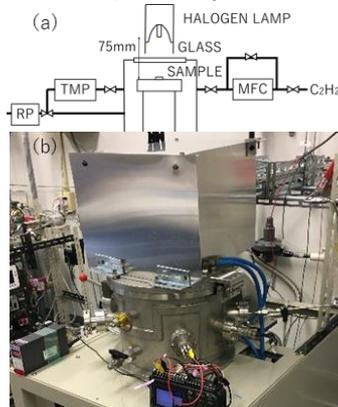


図1 ランプ加熱CVD装置(a)構成図(b)外観写真

試料作製では、RFマグネトロンスパッタ装置を用いてth-SiO₂上にNi触媒を200nm堆積させた。ランプCVD装置内のグラファイト/石英板/Al板ホルダ上に、作製したNi/th-SiO₂を設置し、5.0×10⁻⁴Pa以下に真空排気した。真空度到達後ハロゲンランプを点灯し、基板表面温度が450°C程度に到達するまで10分間光照射加熱した後、C₂H₂ガスを0.23Paの圧力で導入し、20秒~12分間合成を行った。合成時間到達後、C₂H₂ガスを止めランプを消灯、サンプルを冷却した。試料は、Raman分光法とXPSによる薄膜分析評価を行った。

3. 結果と考察

ラマン分析では、合成時間20秒~12分の試料すべてに、炭素原子六員環構造の欠陥を示すDバンド(~1350cm⁻¹)、六員環構造を示すGバンド(~1580cm⁻¹)、2700cm⁻¹付近の2Dバンドが存在した。G/D比はグラフェン薄膜の結晶性の高さを表し、2D/G比が高いほど低層数グラフェンがで、グラフェン評価に用いられる。図2にRamanスペクトルのフィッティング

で求めたG/D比、2D/G比を示す。G/D比は10分で最大の平均値約6倍を達成した。G/D比は10分以下で時間とほぼ比例した。2D/G比は20秒で最も高い平均0.37倍が得られた。20秒よりも長く合成すると1分合成で0.3倍程度まで小さくなったが、8分で0.36倍程度と合成時間が長くなるにつれて2D/G比は大きくなり、その後また小さくなった。図3にG/D比最大7.45倍を達成した10分合成の試料写真とRamanスペクトルを示す。

合成時間が長い10分でG/D比が大きく、結晶性が高いが、合成時間の短い20秒の方が2D/G比が大きいことから、層数が薄いことが分かった。合成時間が長くなることで、炭素が多くグラフェンに合成される層数が厚くなったため欠陥の少なくなったと考えられる。

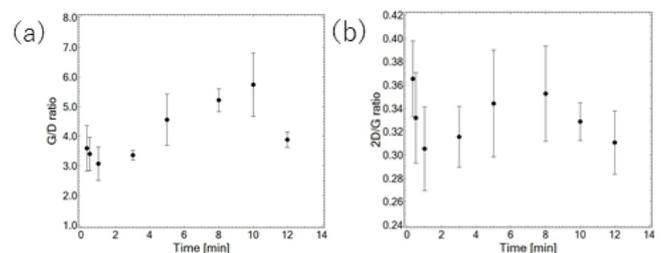


図2 (a)G/D比(b)2D/G比

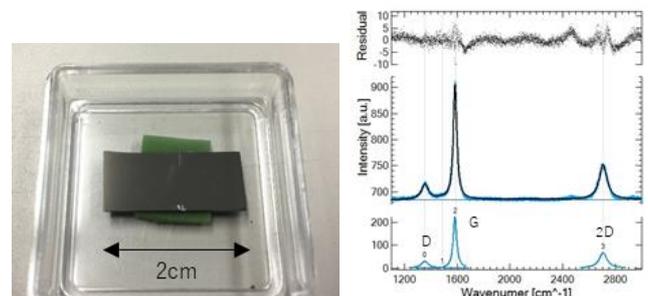


図3 10分合成のサンプル写真とRamanスペクトル

4. まとめ

本研究では、局所加熱によりプロセス時間の短縮を可能とするランプ加熱CVD装置を新規開発し、450°C程度の低温で高品質(G/D=7.45)低層数グラフェンを短時間で合成するプロセスを開発した。

短時間合成を特徴とするランプ加熱CVD法で、10分の長時間合成でG/D比が高く高膜厚のグラフェンが合成できることがわかった。20秒の短時間合成ではG/D比が低いが低層数グラフェンを合成できることがわかった。本装置では、Ni200nm触媒上で、0.23Pa、450°C、合成時間10分の条件でG/D比7.45と本研究中最も結晶性の高いグラフェンの合成に成功した。

参考文献

- [1] M. Son, M. H. Ham, "Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications." FlatChem, vol.5, pp.40-49,2017
 [2] Y. Y. Tan, K. D. G. I. Jayawardena, A. A. D. T. Adikaari, L. W. Tan, J. V. Anguita, S. J. Henley, V. Stolojan, J. D. Carey, S. R. P. Silva, "Photo-thermal chemical vapor deposition growth of graphene," Carbon., vol.50(2), pp.668-673, 2012.
 [3] 宮地弘樹, "フィッシュネット形状に加工した霜柱状CNTフォレストメタマテリアルの光学特性解析," 高知工科大学2017年度大学院修士課程修士論文。