

硬 X 線光電子分光法および赤外分光法による SiO₂/Si 基板上での 多層グラフェン成長過程の研究

尾白佳大¹、小川修一¹、犬飼学²、佐藤元信^{1,3}、池永英司²、室隆桂之²、二瓶瑞久³

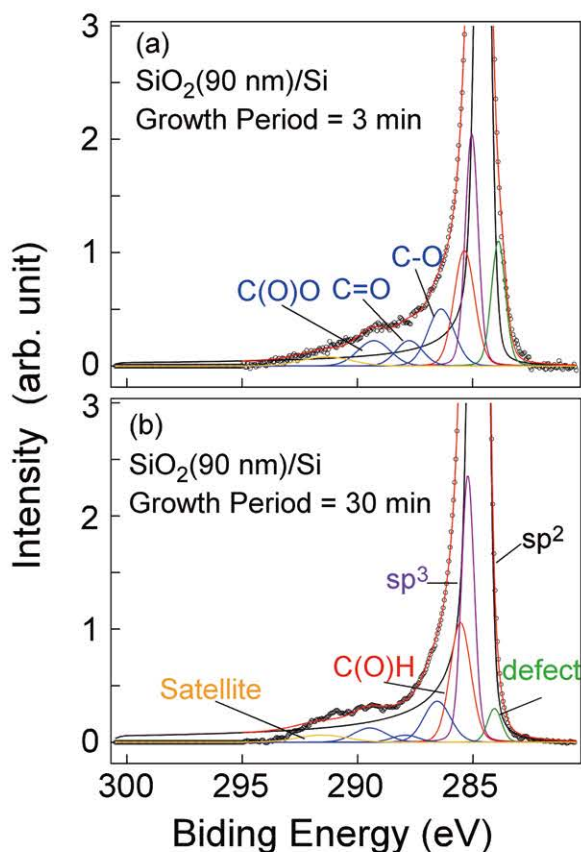
高桑雄二¹、横山直樹³

¹東北大学、²JASRI/SPRING-8、³産総研

我々は光電子制御プラズマ CVD を用いて、触媒を用いず 400 °C 程度の低温で SiO₂/Si 基板上に直接多層グラフェン(multilayer graphene : MLG)を成長させることに成功している[1]。この手法では多層グラフェン-SiO₂ 界面にはアモルファス等の構造遷移層がないことが透過型電子顕微鏡による観察から確認されている。今回の研究では硬 X 線光電子分光法、赤外分光法を用いて多層グラフェンの成長様式を解明した。

光電子制御プラズマ CVD による成長実験およびラマン分光法による結晶性の解析は東北大学にて行った。成長温度は 650°C、Ar 希釈 CH₄ ガス 17 %、SiO₂(90 nm)/Si 基板を用いて成長を行った。成長時間を 1 分から 30 分まで変化させ、薄膜性質の時間依存を調べた。

ラマン分光法による観察から、水平配向性の高い多層グラフェンが成長時間 4 分まで (Region 1) 成長した後、結晶粒が曲がりを見せることが判明した。4 分以降 (Region 2) は曲率を持った結晶粒が更に積み重なり完全にランダム配向したネットワークナノグラファイト (networked nano graphite : NNG) が形成された。図 1 に MLG および NNG 各々において C1s 光電子スペクトルピークのピーク分離解析を行った結果を示す。sp³/sp² が Region 1 で急激に低下し、NNG が成長する Region 2 では約 10% で飽和する。このことから、初期に堆積したアモルファス成分がグラフェン結晶の水平方向成長を阻害している可能性が示唆された。また、赤外分光法では Region 2 から炭素-水素結合の振動に起因するピークが明らかに観察された。これらの結果から、我々はアモルファス成分および水素終端した炭素原子により、グラフェンシートの曲がり、配向性がランダムとなって NNG 成長に移行するというモデルを提案する。初期のアモルファス成分を減少させ高品質 MLG を成長させるため、濃度を変え低速に成長させる試みがなされており、この結果についても紹介する。この研究の一部は日本学術振興会の FIRST プログラムにより行われた。



[1] T. Takami, *et al*, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 7, 882-890 (2009)

図 1 (a)MLG および(b)NNG の C1s 光電子スペクトル

硬X線光電子分光法および赤外分光法によるSiO₂/Si基板上での多層グラフェン成長過程の研究

○尾白佳大¹、小川修一¹、犬飼学²、佐藤元伸^{1,3}、池永英司²、室隆桂之²、二瓶瑞久³、高桑雄二¹、横山直樹³

1東北大学多元物質科学研究所、2高輝度光科学研究センター、3産業技術総合研究所

研究背景



グラフェン

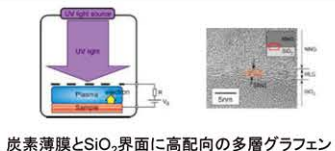
- ・C-C sp²の炭素原子一つの厚みのシート
- ・面内は六員環構造
- ・高キャリア移動度
- ・高機械強度
- ・高電流密度耐性

次世代ナノデバイスへ応用

光電子制御プラズマCVDを用いたSiO₂/Si基板上への多層グラフェンの直接成長に成功している。基板に紫外光(7.2 eV)を照射し、放出された光電子を加速してプラズマを生成する。

光電子制御プラズマCVDのメリット

- ・酸化膜上に無触媒で直接成長
- ・~2 mW 低消費電力
- ・グロー放電2μm/min 高速成長
- ・チャンバー壁面への煤堆積なし
- ・紫外光照射領域のみ選択成長



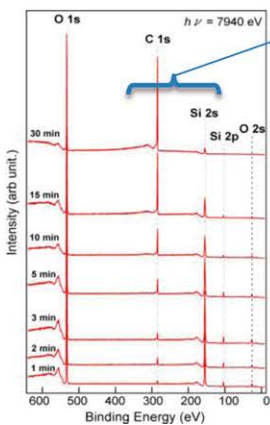
炭素薄膜とSiO₂界面に高配向の多層グラフェン

【研究目的】

SiO₂との界面に存在する多層グラフェンのみを成長させることが出来ればグラフェンデバイスへの応用が可能になる。今回の研究では、これまで解明されていなかったSiO₂上の多層グラフェン成長機構を明らかにするため、薄膜性質の成長時間依存性を調べた。炭素の結合状態や結晶粒の大きさをラマン分光(東北大学多元CAF HORIBA SPEX500M)および硬X線光電子分光、薄膜全体の配向性を偏光X線吸収分光、C-C sp³結合を誘起するC-H結合の有無を赤外吸収分光で調査した。硬X線光電子分光、偏光X線吸収分光、赤外分光はSP-ring8 BL47XU、BL04B2、BL43IRを使用した。

実験結果

硬X線光電子分光による評価



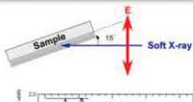
①膜厚測定の結果

- 領域1: 0 ~ 4分、成長速度 0.22 nm/min
 - 領域2: 4分以降、成長速度 0.45 nm/min
- 移行時の膜厚がSEMの結果と良く一致

②C 1sピーク分離解析の結果

- 初期にはグラフェン成分・アモルファス成分ともに同じ程度ある
- 初期のアモルファス成分がランダム配向に起因

偏光X線吸収分光による評価



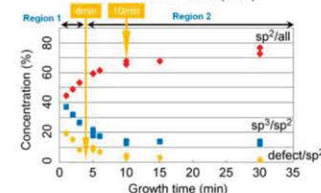
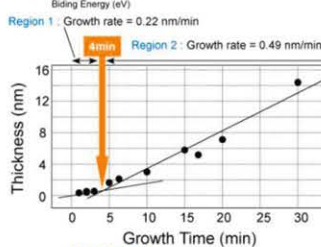
- 初期の配向性は比較的良好
- グラフェン結晶粒の全体的な配向性は領域2で急激にランダムになる
- 微小なグラフェン結晶粒のベンディングは検出出来ない

評価① 膜厚測定

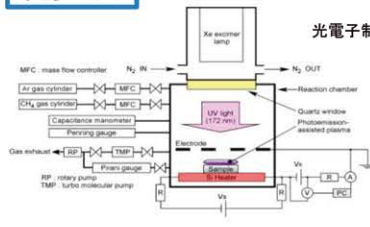
- 簡易な二層モデル
- ピーク強度比から炭素膜厚を決定

評価② C 1sピーク分離解析

- sp²は285 eV
- Shirley法でバックグラウンド
- 各々のピーク半値幅・間隔を固定(間隔の基準はsp²)



実験方法



光電子制御プラズマCVD装置(東北大学)

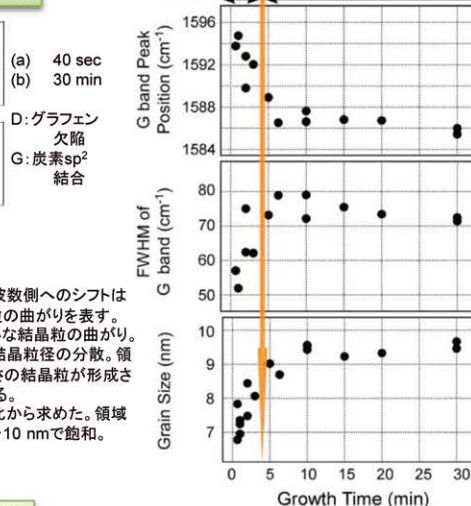
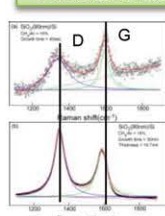
基板: SiO₂(90 nm)/Si
圧力: 0.4 kPa
基板温度: 650 °C
電圧: 250 V (タウンゼント放電領域)
反応ガス: CH₄/Ar = 17 % (5/25 sccm)

成長時間: 5, 10, 20, 40, 60 sec, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30 min

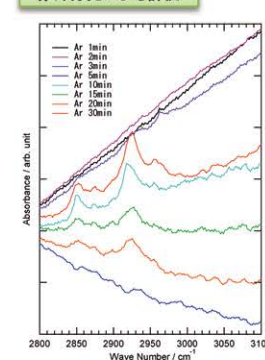
低電力・低速成長により、初期の過程を詳しく観察

評価方法: 硬X線光電子分光、偏光X線吸収分光、赤外分光、ラマン分光

ラマン分光による評価



赤外分光による評価



C-H結合をしたCはsp³結合を形成
ランダム配向に起因する可能性高い

FT-IRで有無を調査

- 領域1ではほとんど観察されない
- 領域2でC-H結合が顕著に表れる

全体的な配向性の悪化によって誘起
結晶粒径の増加を阻害する要因の可能性

結論

成長初期に出来たアモルファス成分によってグラフェン結晶粒がベンディングすることがなかった。領域2では曲がった結晶粒の上に曲がった結晶粒が成長することで更に配向がランダムになり、活性サイトの結晶粒端がランダム配向することで成長速度が上がると考えられる。初期のアモルファス成分を取り除くことで配向性の向上が期待できる。