

(様式第5号)

遷移金属触媒からの多層グラフェン成長過程の *in situ* X線回折による研究

Investigation of multi-layer graphene growth mechanism on transition metal catalyst by *in situ* X-ray diffraction

松本 貴士

Takashi Matsumoto

超低電圧デバイス技術研究組合

Low-power Electronics Association and Project (LEAP)

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要

ニッケル触媒中に炭素を含有させた試料を真空雰囲気下で室温から 700 °C まで加熱して、炭素のニッケル表面への析出によりグラフェンが形成する動的過程を X線回折法 (XRD) で *in situ* 観察を行った。*in situ* XRD 分析の結果、優先配向が Ni(200)面になるほどニッケルから炭素の表面への析出と共にグラフェン形成が進み、Ni(111)面に配向するに従ってニッケル表面への炭素の析出が減少する傾向を捉えた。

(English)

Dynamics observation of multi-layered graphene growth from nickel catalyst containing carbon was performed by *in situ* X-ray diffraction measurement under temperature control up to 700 °C in a vacuum chamber. As a result of *in situ* XRD measurement, it was revealed that preferred orientation of nickel strongly had an effect on graphene growth. The Ni(200) face promoted to precipitate carbon and synthesize multi-layered graphene. Meanwhile, The Ni(111) face tended to suppress graphene segregation on nickel surface.

2. 背景と目的

超低電圧デバイス技術研究組合では、次世代メモリの配線向けにグラフェン成長技術の開発を行っている。グラフェンは、金属材料で課題となる細線効果による抵抗上昇を抑制できることが期待されており、線幅 20nm 以下の低抵抗グラフェン配線をシリコンウェハー上に形成するために低温成長技術確立することが重要である。我々は、遷移金属触媒のニッケル薄膜に炭素を含有させた基板を作製し、これを真空雰囲気中で加熱・冷却することにより多層グラフェンを形成させる技術を開発している。

この多層グラフェン成長技術を将来的に実用化するためには、炭素含有ニッケル薄膜を加熱・冷却した際の多層グラフェン形成過程を解明する必要がある。そこで、真空雰囲気中で炭素含有ニッケル薄膜を加熱しながら *in situ* XRD 分析を行い、グラフェン成長過程の解明に資する知見を得ることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

多層グラフェン形成用として炭素含有濃度の異なる2種類のニッケル薄膜を準備した。ニッケル薄膜はSi(100)基板上にスパッタリング法で形成し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面観察で膜厚を測長したところ150~200 nmであった。ニッケル薄膜中の炭素濃度は、二次イオン質量分析法 (SIMS)

で測定した。炭素濃度はニッケル薄膜中でほぼ均一な分布であり、ニッケル薄膜中心部の炭素濃度を表1に示す。XRD測定はBL15の薄膜X線回折装置（リガク製SOR SmartLab）で行った。試料は□10mm×10mmの大きさに切断し、試料加熱ユニット内の加熱ステージに固定した。真空ポンプで試料加熱ユニット内部を十分に真空排気した後、昇温速度30 °C/min.で室温から700 °Cまで加熱しながら*in situ* XRD測定を行った。表2に*in situ* XRDによる測定条件を示す。

表1. SIMS分析によるニッケル薄膜中の炭素濃度

	炭素濃度	ニッケル膜厚
試料1	1×10^{21} atoms/cm ²	150 nm
試料2	5×10^{15} atoms/cm ²	200 nm

表2. *in situ* XRDによる炭素含有ニッケル薄膜の測定条件

	温度[°C]	測定法	範囲[deg]	ステップ[deg]	レート[deg/min.]
測定条件1	室温	Out-of-plane	10-110	0.02	5
測定条件2	700	Out-of-plane	10-110	0.02	5
測定条件3	室温(加熱後)	Out-of-plane	10-110	0.02	5

4. 実験結果と考察

ニッケル薄膜中に炭素を含有させた試料1と試料2に対して、表2に示した測定条件1から測定条件3まで順に行った。測定条件2でニッケル薄膜を700 °Cに加熱しながらXRD測定を行った結果を図1に示す。XRDスペクトルの $2\theta=44.5^\circ$ と $2\theta=51.8^\circ$ 付近の強い回折ピークを同定すると、試料1はNi(200)面、試料2はNi(111)面に強い配向を示していることが分かった。試料1と試料2共にNi(111)面とNi(200)面の回折ピーク位置が測定条件1（室温での測定）よりも低角度側へ少しシフトしていることから、加熱によりニッケルの結晶格子が少し広がっていることが確認できた。

試料1では $2\theta=26.5^\circ$ 付近にGraphene(0002)面に起因する回折ピークが確認でき、多層グラフェンが形成されていることが分かった。一方、試料2は $2\theta=27.5^\circ$ 付近に弱い回折ピークを確認でき、多層グラフェンに起因しているのではないかと考えている。

測定条件2での測定後に試料を室温まで冷却して*in situ* XRD測定を行ったところ、グラフェンとニッケルに起因する各回折ピークに大きな変化は見られず、回折ピーク位置は測定条件1と同じ角度であることから結晶格子の膨張は元に戻っていると考えられる。

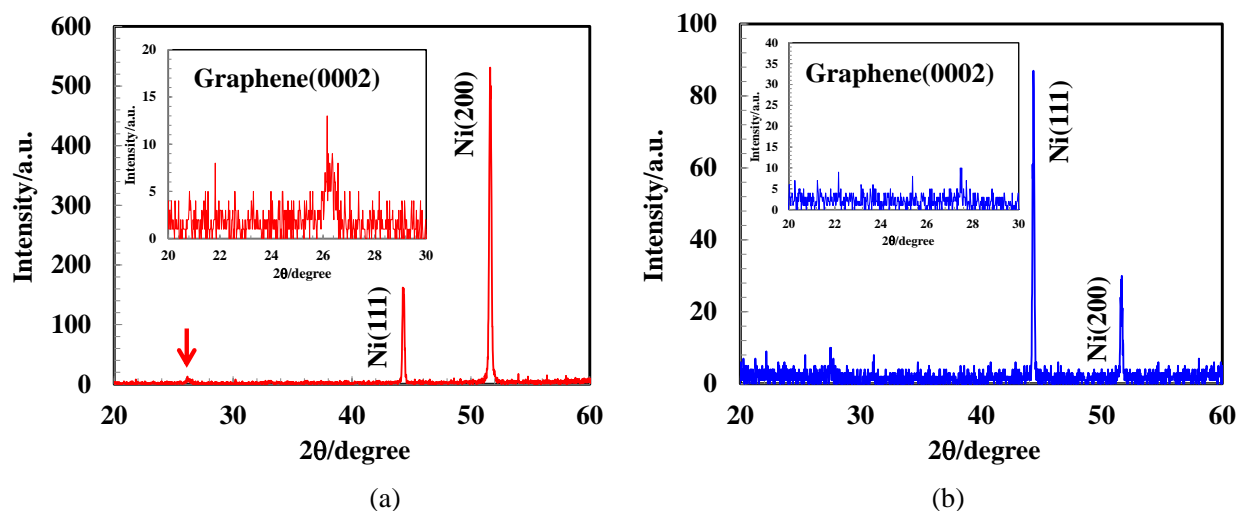


図1. 真空雰囲気下で炭素を含有したニッケル薄膜試料を700 °Cに加熱しながらの*in situ* XRD測定結果。(a)試料1 (b)試料2。

ニッケル薄膜試料を700 °Cに加熱した際のグラフェンに起因する回折ピークを試料1と試料2で比較すると、Ni(200)面に強く配向した試料1は多層グラフェンを形成しやすく、Ni(111)面に強く配向した試料2はグラフェンの形成が抑制されていた。これは、Ni(200)面はNi(111)面よりも表面原子密度が低いいため、ニッケル薄膜中の炭素原子が表面に析出しやすい構造であると考えられる。

5. 今後の課題

ニッケル薄膜からグラフェンが成長するダイナミクスを解明するために、*in situ* XRD 測定を行う温度条件の数を増やすなど温度依存性を詳細に評価する。また **Rocking curve** 測定によるニッケルおよびグラフェンの結晶性評価についても議論したいと考えている。

今回の実験に使用した炭素含有ニッケル薄膜試料の一部において、真空雰囲気中で試料加熱する前にグラフェン形成していることが確認された。本実験の主眼としては、加熱・冷却によって炭素含有ニッケル薄膜からグラフェン成長する過程を *in situ* で捉えることにあったので、次回以降の実験に向けては試料作製の精度を高めるように改善する。

6. 参考文献

[1] Novoselov, K.S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669 (2004).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

特になし。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

グラフェン、ニッケル、XRD

9. 研究成果公開について

利用区分が公共等利用（トライアルユース）のため、該当しない。