グラフェンと h-BN の化学気相堆積膜

小田原玄樹^{*1}・大島 忠平^{*1}

Graphene and h-BN Sheet Prepared with Chemical Vapor Deposition

Genki ODAHARA^{*1} and Chuhei OSHIMA^{*1}

^{*1}Department of Applied Physics, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0072, Japan

(Received August 31, 2009, Accepted October 14, 2009)

We have reviewed graphene and h-BN films grown on various metallic surfaces by using chemical vapor deposition techniques. In particular, a Ni(111) surface is an excellent substrate, on which the graphene grows in the epitaxial and commensurate way. Some properties on solid surface, such as electronic bands and phonon dispersion are shown. The chemical etching process to remove the Ni substrate makes it possible to prepare a self-supporting graphene film.

1. はじめに

有史以来、炭素からなる物質は古くは装身具の金剛石（ダイヤモンド）や筆記用具の石墨（グラファイト）として知られ、木炭・石炭は燃料として人類のエネルギー源として使われ、活性炭は環境汚染と関連して水や空気の浄化材として身近な生活で利用されている。また電気化学工業での電極、各種核分裂原子炉材料、核融合炉壁材料および非酸化雰囲気での耐高温材料・高温発熱体としても不可欠な材料である。釣り竿、ゴルフクラブでつかわれているカーボンファイバーは、最近では超軽量構造材料として飛行機や自動車の燃費改善や性能向上材料としてハイテク領域に浸透してきている。

一方、C₆₀やカーボンナノチューブ、グラフェン膜に代表されるナノカーボン材料は、その特異な電子構造から機能素子への応用が展開し、1-数原子層の厚さのグラフェン膜は線形分散曲線をもった Dirac 粒子として、最も注目を集めている材料の1つとなっている。

六方晶窒化ホウ素（h-BN）はグラフェン単位胞の2つの炭素原子の代わりに窒素（N）とボロン（B）原子で蜂の巣構造を作るⅢ-V化合物であり、グラフェンとの大きな違いはイオン性を含む化学結合と電氣的絶縁性であり、耐熱材料として原子炉等で使用されている。

2. 単結晶表面上のグラフェン膜と h-BN 膜

ダイヤモンドや c-BN と異なり、グラフェンと h-BN は1気圧以下の低圧化では熱力学的安定相であり、条件が整えば加熱のみで結晶性の優れた試料が成長する可能性をもつ材料である。古くから表面科学の分野では、残留気体に含まれた炭化水素分子で固体表面が汚れ、この炭化水素分子は加熱やイオン衝撃で分解し、グラフェン膜やアモルファスカーボン膜で表面を覆い、表面の性質（電子放出や触媒活性等）を著しく変えることが知られていた。炭化水素が脱水素反応を起こす高温の単結晶表面では多くの場合、グラフェンのエピタキシャル膜が下地格子に不整合に成長する。Fig. 1の金属

Fig. 1 A schematic diagram of growing processes of graphene and h-BN films in chemical vapor deposition (CVD) technique on solid surfaces.

や化合物の結晶面はグラフェン膜の成長が報告されている基板であり、多くの基板上で良質な膜が成長する¹⁾。分解温度は基板によってやや異なるものの、単原子層の厚さをもつグラフェン膜が容易に被覆する。原材料となる炭化水素分子（ベンゼン、エタン、メタン、アセチレン等）を変えると、反応温度や時間に差があるものの、被覆グラフェン膜の質的な差は未だ確認できていない。

h-BN 膜で被覆する場合は、炭化水素の代わりボラジン（B₃N₃H₆）分子を使う。ボラジン分子はベンゼン六員環構成元素の炭素原子の代わりに、窒素（N）原子とボロン（B）原子からなり、脱水素化反応がベンゼンよりやや高い温度で起こり、B/Nの化学量論比も正確に1となる。h-BNは化学的に安定な耐熱絶縁材料（またはワイドギャップ半導体）である。

3. 単原子層膜の結晶性と制御性

Fig. 2に TaC(111)基板上にエチレンが分解して堆積していく過程を示す²⁾。X線光電子分光（XPS）の炭素1sピークと Ta ピークの強度比を曝露量（対数目盛り）を変えて図示した。TaCは岩塩構造をもつ金属化合物であり、(111)結晶面の最外層は Ta 金属原子で覆われている極性面である。この清浄表面は脱水素化反応の触媒活性が高く、炭化水素分子はほぼ1の吸着確率で吸着し、分解した炭素原子は数百 L

^{*1} 早稲田大学応用物理学科（〒169-0072 東京都新宿区大久保3-4-1）

Fig. 2 An intensity peak ratio of XPS C1s to Ta 4p as a function of exposure during the graphene growth on TaC(111).

(ラングミュアー, $1\text{ L}=1\times 10^{-6}\text{ Torr s}$)で単原子層のグラフェン膜を形成する。このグラフェン膜で覆われると触媒活性が3桁近く落ちるために、更に同程度の曝露を繰り返しても、炭素原子の堆積過程は実質的に停止し、炭素原子の更なる堆積を明瞭に検出するためには、3桁高い 10^5 L まで曝露量を極端にあげる必要がある。これらの曝露によりXPS強度比が再び増加し、 $8.5\times 10^5\text{ L}$ 付近で単原子層の値の2倍となり、この値を超えると、増加速度はさらに減少する。つまり、単原子層の堆積は自動的に終了させることができ、2原子層の堆積は注意深く表面炭素量の変化をモニターすることで制御可能である。Fig. 2のXPS強度比の折れ線構造は典型的な“層状毎の膜成長モード”の特徴であり、3原子層まではグラフェン層は単原子層毎に成長している様子を示している。

Fig. 3に単原子層成長したグラフェンとh-BN被覆表面の低速電子線回折(LEED)パターンを示す。いずれの場合も鋭い回折斑点と低いバックグラウンドが特徴であり、格子の規則性が良好なグラフェン(h-BN)膜で被覆されていることが分かる。格子ミスフィットによってNi(111)基板と他の基板では、Fig. 3の回折像に大きな違いがある。Ni(111)表面のグラフェン膜は、格子を1.2%伸ばしてNi-Ni原子間隔に整合し、例外的に 1×1 構造をとる。またh-BN膜は、B-N原子間隔を0.4%縮めて整合する。他の基板の場合、格子ミスマッチは数-数10%と大きいので、グラフェン(h-BN)膜は不整合に成長し、たくさんの衛星斑点がそのLEEDパターン内に出現する。

Ni(111)面上のグラフェン膜やh-BN膜は 1×1 構造なのでLEEDの強度構造解析が可能となる。その解析結果をFig. 4に示した³⁾。グラフェン単位胞の2つの炭素原子のうち、1つの炭素原子は最表面のNi原子の真上にあり、もう1つの炭素がFCCホロウ位置に配置し、グラフェン膜-最外層の間隔は0.21 nmで、グラファイト層間の0.34 nmに比べてずっと短く、層間はかなり強く化学結合していることが示

Fig. 3 Typical LEED patterns of monolayer graphene and monolayer graphite films on single-crystal surfaces. Epitaxial films grew in a commensurate way to the Ni(111), and in incommensurate ways to the other surfaces.

Fig. 4 The atomic structure of the graphene-covered Ni(111) clarified with a LEED intensity analysis.

唆される。h-BN膜では窒素原子はNi原子直上に、B原子はFCCホロウ位置にあり、NとB原子は平面ではなくリップル構造をとっている⁴⁾。グラフェンの場合、リップル構造は検出されていない。この原子構造は光電子の回折現象を使ったX線光電子回折(XPED)構造解析によっても再確認されている⁵⁾。

グラフェン膜の結晶性を議論するうえで重要な点は、Fig. 4の原子構造では、すべてのNi原子直上位置とすべてのFCCホロウ位置は炭素原子で占有されており、もし仮にステップ等の欠陥のないNi(111)表面が準備できれば、グラフェン(h-BN)膜が成長する理想的なテンプレートとなることを示している。異なる場所から核成長したグラフェン(h-BN)ドメインは、完成時に他のドメインとの粒界無しの、

1枚のグラフェン膜となることを示している。

さらにNi(111)基板の優れた特徴は、グラフェン被覆によってステップバンチングが起こり、ステップ端の数が減少しテラス面積が増加する傾向がある点である。グラフェン被覆のNi(111)面の表面エネルギーは極めて低く、(111)面近くの高指数面、たとえば微視的な(557)は消え、(111)テラス面が増加するファセット表面に変わる⁶⁾。

Fig. 5 にこの様子を示すSTM像を示す⁷⁾。h-BN被覆Ni(111)面の100 nm範囲のテラスに微細な構造は全く見られず、一様なh-BN膜が広がっていることが分かる。拡大した原子スケール像でも格子欠陥は見られない。

4. 単結晶表面上グラフェンエピタキシャル膜の性質

高分解電子エネルギー損失分光(HREELS)法はグラフェン膜のフォノン構造を調べる有力な手法である。**Fig. 6**に我々の研究グループで世界に先駆けて測定したフォノン分散曲線を示す⁸⁾。三角△はキッシュグラファイトのデータ点であり、黒丸●はSiC上の厚いグラファイト膜のデータ点である。実線は第一原理計算(密度汎関数法)で求めた格子動

Fig. 5 Typical STM images of the h-BN covered Ni(111). The magnified image is a part of the uniform terrace area.

力学パラメータを使用して計算した理論曲線である。単位胞の2個の炭素原子の、3方向の自由度から得られる6本のフォノンモードが観測され、第一原理計算曲線とよく一致している。

Fig. 7 にTaC(100)面と(111)面上に成長した単原子層グラフェンのフォノン分散曲線を示す。TaCは岩塩構造であり、(111)極性面の最外層はTa原子で構成され、金属的な化学活性をもっている一方、(100)中性面はTa原子と炭素

Fig. 7 Two typical dispersion curves of monolayer graphene on TaC(100) and (111). Bulk-like phonons were observed on (100), while softening phonons were detected on (111).

Fig. 6 The phonon dispersion curves of the Kish-graphite and graphene CVD films plotted by triangles and solid circles, respectively. The solid curves are theoretical ones of monolayer graphene of Ab-initio calculations.

Fig. 8 Typical electronic dispersion curves of monolayer graphene on TiC(100) and TaC(111). The dotted curves are theoretical ones of monolayer graphene based on Ab-initio calculations.

原子から構成され、化学的に不活性である。不活性な(100)面上の単原子層グラフェン膜のフォノン分散曲線は、Fig. 6のグラファイト結晶の曲線とよく一致しているが、活性面である(111)面上グラフェン膜のフォノンの振動エネルギーは大幅に低くなる。言い換えると炭素-炭素間の力の定数は大きく低下し、炭素間の化学結合が弱化していることを示している。

Fig. 8に角度分解紫外線光電子分光 (ARUPS) で測定した電子のバンド構造を示すエネルギー分散関係を示す¹⁾。点線は単原子層グラフェンの第一原理計算結果であり、記号□○は中性面 TiC(100)上のグラフェンのデータ点で、記号は■●は極性面 TaC(111)上のグラフェンのデータ点である。Γ点を頂点としてK点、M点方向で下がる山型の曲線(2本)は炭素-炭素(C-C)間のσ結合のバンドであり、2つのグラフェンのデータ点とよく一致し、また点線とも一致している。他方、Γ点を底とする谷型の曲線はπ結合のバンドであり、中性面上のグラフェンでは理論曲線(点線)と比較的一致しているが、C-C原子間結合が弱化している極性面では約2 eV深いエネルギー領域にシフトしている。K点では2つのグラフェンともエネルギーギャップが開いているが、点線の理論曲線ではギャップはなく、ディラック粒子の様相を示している。この2つのグラフェン被覆面の仕事関数も、(100)面ではグラファイトの値とほぼ一致しているが、(111)面で1 eV程度下がる傾向がある。

一般に他の多くの基板でも、表面が化学活性なNi, Co, Feや金属炭化物極性面では、同様なフォノンのソフト化と、πバンドがやや狭くなり深い方へのシフトが観測される。この原因はグラフェンのπ電子の波動関数と基板のd電子の波動関数が軌道混成し、電子が真空側から界面側に移り、πバ

Fig. 9 Typical Raman spectra of monolayer graphene on Ni(111) and HOPG. No defect-origin D peak appeared around 1350 cm⁻¹.

ンドのエネルギーを下げ、同時に仕事関数を下げることによる。また、C-C原子の結合は弱化して、フォノンの振動エネルギーを下げるのが理論計算から説明されている。他方、比較的不活性なPtや金属炭化物中性面上のグラフェンの場合、フォノンも電子状態および仕事関数も、グラファイトとほぼ一致している。

Fig. 9はNi上のグラフェンのラマンスペクトルであり、HOPGのスペクトルと同様に1350 cm⁻¹付近の炭素欠陥に原因するDピークが観測されず、非常に結晶性が良いことが分かる。単原子層の厚さは鋭い2Dピークでも確認できる⁹⁾。

5. 2原子層グラフェンとh-BNの膜

グラフェンやh-BNのホモエピタキシャル2原子層および交互に積層させるヘテロエピタキシャル2原子層を堆積させることができる。TaC(111)表面の単原子層グラフェンは比較的強く相互作用していることをFig. 7やFig. 8で示した。このグラフェン表面にさらに、単原子層を乗せたホモエピタキシャル2原子層のπ電子のバンドは、グラファイト結晶の構造に似てくる。Fig. 10の2原子層グラフェン膜のエネルギー分散曲線を見ると、谷型のπバンドはグラファイト結晶の分散曲線とほぼ近い位置にある。つまり、単原子層では比較的強く基板と結合していたが、2原子層重なるとグラフェン膜同士の層間結合の発生によって、グラフェン-基板間の結合が弱くなることが分かる²⁾。

同じ現象がグラフェン/h-BN/Ni(111)のヘテロエピタキシャル膜でも見られる。Fig. 11は(a) h-BN膜のLEED像であり、低いバックグラウンドに鋭い1×1構造の回折斑点が見られる。この表面にグラフェンを単原子層のせた時のLEED像がFig. 11(b)であり、長露光時間で感光撮影したLEED像が(c)である⁷⁾。グラフェンとh-BNは1.7%の格子ミスマッチがあり、見かけ上1×1構造に見えるが(c)の回折斑点は放射方向にやや細く伸びた楕円形となっており、正

Fig. 10 Electronic dispersion curves of double-layer graphene on TaC(111). The dotted curves are theoretical ones of monolayer graphene based on Ab-initio calculations.

Fig. 11 Typical LEED patterns of (A) h-BN/Ni(111) and (B), (C) graphene/h-BN/Ni(111). The pattern (C) was obtained for a longer exposure, while the pattern of (B) was measured for normal exposure.

確には不整合エピタキシャル膜となっていることが分かる。これを反映した長周期のモアレ構造の STM 像 (Fig. 12) が観測されている。

Ni(111) 清浄面, h-BN 被覆, Ni(111) 面およびグラフェン/h-BN 被覆 Ni(111) 面の STS スペクトルを Fig. 13 に示す⁷⁾。清浄面と h-BN 被覆面では金属的な dI/dV 特性であり, h-BN 層にはエネルギーギャップが観測されていないが, グラフェン/h-BN 面では, 明瞭なギャップが出現し, h-BN と基板間の結合がグラフェンの被覆によって弱化していることが分かる¹⁰⁾。同じ現象が h-BN のフォノンの観察からも結論されている。h-BN のフォノンのソフト化がグラフェンの被覆により消滅する¹¹⁾。

6. 自己保持膜

前節で述べた Ni(111) 面上に良質かつ大面積のグラフェン膜を成長させ, 化学的エッチングで Ni 基板を溶解することで, 基板からグラフェン膜を剥離し, TEM グリッド上にグ

Fig. 12 Typical STM image of hetero-epitaxial films with monolayer graphene/h-BN/Ni(111).

Fig. 13 Typical STS spectra of clean Ni(111), h-BN/Ni(111) and graphene/h-BN/Ni(111). The metallic characters appeared for Ni(111) and h-BN/Ni(111).

ラフェンを自己保持した状態で取り出すことができる¹²⁾。

グラフェン自己保持膜は炭素 1 原子分の厚みしかない究極の薄膜である。蜂の巣構造の 6 角形の 1 辺は 0.14 nm であり, これより大きい全ての原子・分子を保持できて, 水素原子さえも保持できる¹³⁾。最近の生物・医学関連と理工学との融合研究から, ナノスケールの生体材料を電子顕微鏡で観察するための技術開発が研究されているが, これらの分子を支える膜が提供されていない。通常はアモルファスカーボン薄膜を支持膜としているが, この支持膜がバックグラウンドとなり, 原子分解能に足る S/N 比が得られない。グラフェン膜は導電性・熱伝導性が高く, 軽元素から構成される電子線透過率の最も高い材料なので, TEM 観察用の支持体とし

Fig. 14 (a) A TEM image of a carbon aggregate on the Au mesh with squares $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ in area, (b) A magnified TEM image of the thinnest area of the carbon aggregate, and (c) its electron diffraction pattern.

Fig. 15 A TEM image of the other area in the carbon aggregate (a) and its diffraction pattern (b). One can see clearly doublets of diffraction spots in (b), and new carbon-nano-tube like structures in (a). The hole was covered with double-layer graphene.

ても理想的な薄膜である。

Fig. 14に TEM (加速電圧100 kV) で観察したグラフェン自己保持膜とその電子回折パターンを示す。原子1層分のグラフェン膜は支持基板から離れると平坦な状態を保てず、ウェットエッチングプロセス中に何重にも重なっているが、 $10\ \mu\text{m}$ 四方の Au メッシュ上に、mm オーダーの膜状物があり、大面積の膜が取り出せることが **Fig. 14. (a)** から分かる。**Fig. 14. (b)** は膜状物の最も薄い領域の拡大像であり、単一の膜がメッシュ1マスを覆っている。**Fig. 14. (c)** は単一の領域(b)からの電子回折パターンである。格子定数($0.24\ \text{nm}$) からグラフェンであることを確認した。また、この物質からはグラフェン以外の回折パターンは確認されなかった。また、X線による組成分析では炭素のみが検出され、Ni のピークは検出されなかったので、基板の Ni はエッチングプロセスで完全にに取り除けていることが分かる。

Fig. 15. (a) は膜状物のやや厚い領域の TEM 像であり、**Fig. 15. (b)** はその回折パターンである。すべてのスポットが2重に分裂している。我々の研究室で開発されている低加速電子顕微鏡で電子線エネルギーを $4\ \text{keV}$ に下げると、2重回折によるサテライト回折斑点が回折パターンに現れる。それゆえ観測された領域は、結晶方位がわずかにずれた2原子層グラフェンに覆われていることが分かる。また **Fig. 15. (a)** の2層グラフェンの TEM 像の中に、縦長のチューブ状の新たな構造が観察される。直径は $20\ \text{nm}$ であり、単層カーボンナノチューブの直径より長い。その構造の起源は現在検討中である。

7. おわりに

2004年にスコッチテープ法でグラフェン膜を絶縁基板上に形成することに成功し、多くの特異な物性が発見されて以来、グラフェンの研究が世界中で広まり、現在では物性物理の分野で最もホットな話題の一つとなっている。グラフェンの製膜法としては、スコッチテープ法が最も広く用いられており、その他には SiC 単結晶の熱分解法などが報告されている。

我々の研究室では最近活性化したグラフェン研究が起こる以前から、CVD 法により良質のグラフェン (h-BN) 膜を作製しており、長い間の技術的ノウハウが蓄積されている。我々のグラフェン製膜法の強みは、原料ガスの曝露量や下地基板の種類などの外部パラメータをコントロールすることで、極めて正確にかつ再現性良く、グラフェンの製膜を制御できることであり、産業的・工業的な応用に耐え得る技術になることを期待している。

〔文 献〕

- 1) C. Oshima and A. Nagashima: J. Phys., Condens. Matter, **9** (1997) 1.
- 2) A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa and C. Oshima: Phys. Rev. B, **50** (1994) 4756.
- 3) Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai and C.

- Oshima: Surf. Sci., **374** (1997) 61.
- 4) Y. Gamo, M. Terai, A. Nagashima and C. Oshima: Sci. Rep. RITU A, **44** (1997) 211.
 - 5) W. Auwärter, T. J. Kreutz, T. Greber and J. Osterwalder: Surf. Sci., **429** (1999) 229.
 - 6) E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani and C. Oshima: Surf. Sci., **427-428** (1999) 97.
 - 7) T. Kawasaki, T. Ichimura, H. Kishimoto, A. A. Akber, T. Ogawa and C. Oshima: Surf. Rev. Lett., **9** (2002) 1459.
 - 8) C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa and Y. Sumiyoshi: Solid State Commun., **65** (1988) 1601.
 - 9) 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** (2006) 187401.
 - 10) A. Nagashima, Y. Gamou, M. Terai, M. Wakabayashi and C. Oshima: Phys. Rev. B, **54** (1996) 13 491.
 - 11) C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta, T. Tanaka, K. Yamashita and T. Sakurai: Solid state Commun., **116** (2000) 37.
 - 12) G. Odahara, T. Ishikawa, S. Otani and C. Oshima: e-J. Surf. Sci. and Nanotech., **7** (2009) 837.
 - 13) Jannik C. Meyer, C. O. Girit, M. F. Crommie and A. Zettl: Nature, **454** (2008) 319.