

# ラマンイメージングを用いた CVD法で作製されたグラフェンの分析

## キーワード

DXRxiイメージング顕微ラマン、銅基板、化学気相成長法（CVD法）、グラフェン合成、部分成長研究、単層グラフェン薄膜

## はじめに

2004年の単層剥離の成功以来、グラフェンは他に類を見ないその機械的、電子的、熱的、および光学的特性に注目が集まっています。その特徴は、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、X線光電子分光法（XPS）、原子間力顕微鏡（AFM）、ラマン顕微鏡法などさまざまな技術によって分析されてきました。

顕微ラマンは、分子レベルでグラフェンを理解するのに適しています。グラフェンのラマンスペクトルより、単層から最大20層までの試料について、存在する層の数を簡便かつ正確に決定することが可能です。さらに、グラフェンの全体的な品質と、薄膜の均一性をラマンスペクトルから評価することも可能です。別途、アプリケーションノート M12005「ラマン分光法とX線光電子分光法（XPS）を組み合わせたグラフェンの分析」をご参照ください。



DXRxiイメージング顕微ラマン



現在のグラフェン業界は、大面積グラフェンシート製造時の品質制御が困難であるという課題に直面しています。この課題を解決する鍵は、マクロサイズの単層グラフェン膜の製造方法の解明にあります。

本アプリケーションノートではThermo Scientific™ DXR™xiイメージング顕微ラマンを用い、ラマンイメージングを用いた化学気相成長法（CVD法）によるグラフェン核形成と成長のメカニズムを究明しました。

## グラフェンの合成

単層グラフェンを製造するには、トップダウンアプローチとボトムアップアプローチの二つの合成経路があります。

トップダウンアプローチでは、グラファイト（高配向熱分解黒鉛、またはHOPG）から機械的または化学的剥離を介して単層グラフェンを作製します。この方法では高品質のグラフェンが得られますが、グラフェン層数を制御することが困難で、かつ大きさが数十ミクロンに制限されるため大面積化は不可能です。もう一つはボトムアップアプローチです。CVDを含むこのアプローチでは、単層グラフェンを化学的に合成します。

## CVD法によるグラフェンの合成と部分成長

CVD法では、炭素の前駆体が触媒表面でグラフェンに変換されます。本実験では、メタンを前駆体に、銅を触媒に用いました。炭素前駆体は、1,000 °C程度の高温で起きるCVD反応中に触媒表面に吸着し、グラフェン成長の基本的なビルディングブロックとして機能します。これはその後分解され、異なる炭素種を形成します。さらにこの炭素種は、小炭素クラスターを形成するために、互いに反応するまで触媒表面に拡散します。炭素クラスターが臨界サイズを超えると、グラフェンの結晶が核生成し、堆積が進行します。炭素種は最終的にグラフェンの連続的な単層を作り出し、グラフェンアイランドの縁部に追加されていきます。完全なグラフェン単層が形成されると、触媒に比べてグラフェン面の反応性が低いため、追加の層はそれ以上成長しません。

核生成および成長は、成長温度、圧力、前駆体流量と組成、触媒の結晶性、組成、結晶ファセット、表面の粗さなどの合成条件に大きく依存しています。個々のグラフェンアイランドが互いに結合する前にCVDを停止し、部分成長している段階を分析することで、CVD合成条件が結晶形状、配向、結晶化度、核生成密度、欠陥密度、成長にどのような影響を与えるかを理解できます (Jacobberger, R. M.; Arnold, M. S. Chem. Mater., 2013, 25, 871–877)。

例えば低圧力条件下では、グラフェンアイランドの頂点は下層の銅格子を反映した形状 [Cu (100) 上の四角形、Cu (110) 上の長方形、Cu (111) 上の六角形] で、特定の銅の結晶方向に沿って成長します。大気圧条件下では、アイランドの結晶形状は下にある銅の向きとは無関係で、六角形のドメインが選択的に並びます。メタンに対する水素のフラックス比を高くすると、グラフェンが樹脂状の平面で成長するため、より平坦で滑らか、かつ欠陥の少ないエッジを持つ熱力学的に安定な結晶形状となります。

図1は、低圧力条件下かつ低水素フラックス比で、Cu (111) 上で合成されたグラフェンの樹枝状成長を示す走査型電子顕微鏡 (SEM) による画像です。SEMでは、CVD成膜条件によるグラフェンの形態学的特徴を分析することが可能ですが、グラフェンについてより深く洞察するためには、他の分析技術が必要となります。



図1. 低圧力条件下かつ低水素フラックス比で合成したCu (111) 上の樹枝状グラフェン成長のSEM像。

グラフェンのラマンスペクトルからは、成長中のグラフェン格子の欠陥密度情報を得られます。さらに2次元データからは、グラフェンの広がり、核形成密度、アイランドの形状を明らかにすることができます。これらのラマンイメージングデータを取得することで、グラフェンの成長および核生成のメカニズム解明と、グラフェン膜の欠陥密度を最小にするような成長条件の最適化が可能となります。

## 実験

サンプルには二つのCVD合成条件で銅基板上に作製したグラフェンを用い、DXRxiイメージング顕微ラマンで実験を行いました。本システムは、高精度のX、Y、ZオートステージとEMCCD検出器で構成されています。また、励起レーザー波長を455、532、633、780 nmより選択することが可能です。さらに、サブミクロンの空間分解能を有し、最大測定範囲4×3インチ、最高600スペクトル/秒でスペクトルを取得することが可能です。

Thermo Scientific™ OMNIC™xiラマンイメージングソフトウェアのケミカルイメージの表示方法には、既知の基準スペクトル、または取得されたデータ内のスペクトルに対する相関、ピーク強度や面積、二つのピークの強度、面積比などがあります。また、MCR分析 (多変量スペクトル分解法: 得られたスペクトルが、純成分のスペクトルの和となると考えて、各純成分のスペクトルを分離する方法) により各成分を識別し、分布を明らかにすることも可能です。

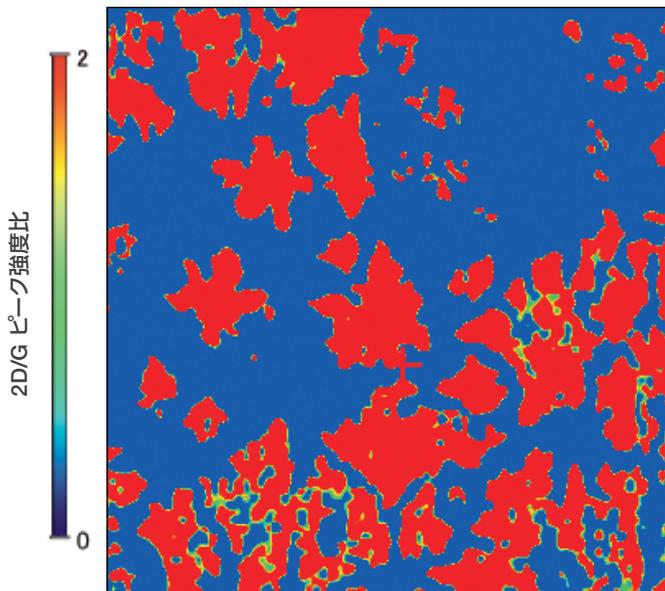


図2. 単層グラフェンのアイランド成長 (Cu上で成長させSiO<sub>2</sub>/Si基板上に転写)。2D/Gピーク強度から作製したケミカルイメージ。

測定条件 励起レーザー波長: 532 nm  
 レーザー強度: 3 mW  
 測定エリア: 50×50 μm  
 露光時間: 100スペクトル/秒、10スキャン  
 スペクトル数: 10,000  
 測定時間: 17分程度

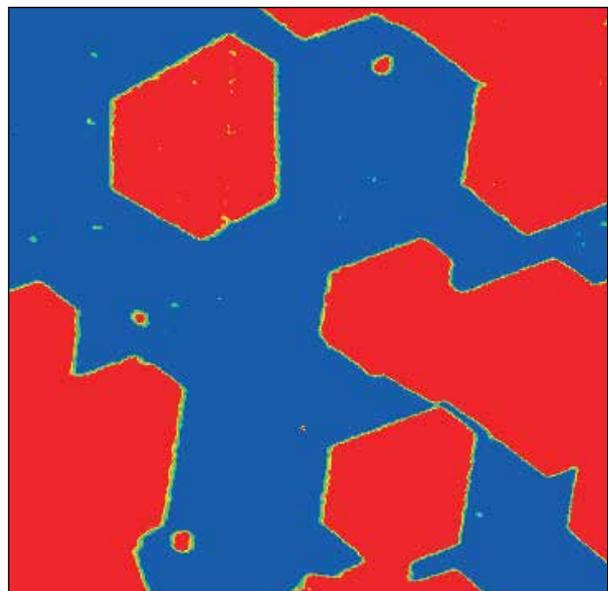


図3. 六角形状に成長した単層グラフェンのMCR解析イメージ (Cu上で成長させSiO<sub>2</sub>/Si基板上に転写)。赤い領域は単層グラフェン、青い領域はSiO<sub>2</sub>/Si。

測定条件 レーザー波長: 532 nm  
 測定エリア: 175×175 μm  
 ステップ: 0.5 mm  
 露光時間: 100スペクトル/秒、10スキャン  
 スペクトル数: 122,000  
 測定時間: 4時間程度

図2は、CVD法で作製したグラフェンをSiO<sub>2</sub>/Si基板上に転写したサンプル (サンプルA) について分析した、ラマンケミカルイメージです。レーザー波長532 nmを用い、50×50 μmの領域で10,000スペクトルを取得しました。ケミカルイメージは、グラフェンスペクトルの二つのピークである2,800~2,700 cm<sup>-1</sup>付近に現れる2Dバンドのピークと、1,590~1,580 cm<sup>-1</sup>付近に現れるGバンドのピーク強度比プロファイルを使用しました。2D/G強度は、グラフェン成長の指標であり、同時多層成長のない単層の場合には約2倍となります。図2のケミカルイメージから、一つの合成条件では、グラフェンの核生成、アイランドの形が不均一であることが分かりました。さらに、ケミカルイメージからは合成条件による核形成密度や成長速度など、他の有用な情報も得ることができます。

CVDの合成条件を低核生成密度となるように変更した上で単層グラフェンを作製し、SiO<sub>2</sub>/Si基板上に転写したサンプル (サンプルB) の分析結果を図3に示します。イメージングデータをMCR分析した結果から、単層グラフェンを赤で、SiO<sub>2</sub>/Si基板を青で示しています。図3の成長条件では、グラフェンアイランドが六角形状に成長していることが分かりました。CVD法で作製されるグラフェンは、核形成密度が低いと、より大きな単結晶ドメインを作り、単結晶グラフェンの六角形状を維持しながら成長します。グラフェンの成長を研究する場合、多数の核形成部位を分析することが重要です。また、CVD成長に関する統計的に有意な結論を引き出すには、より大きな核形成部を分析する必要があります。

サンプルBの合成条件では、サンプルAと比較してグラフェンアイランドが大きく成長するため、より大きな領域をイメージング分析することが必要となります。サンプルAの分析領域で取得したスペクトル数は10,000で、測定時間は17分程度でした。一方、サンプルBの分析領域で取得したスペクトル数は122,000、測定時間は4時間程度でした。同じサンプルを従来の顕微レーザーラマン装置で測定したと仮定すると、サンプルAでは6時間以上、サンプルBでは68時間もかかることになります。このように、DXRxiイメージング顕微ラマンは、高精度、高分解能なサンプルステージを搭載しているだけでなく、大面積のラマンイメージングデータをより高速に取得することが可能なため、分析効率が飛躍的に改善し、CVDグラフェン成長動力学の研究に特に有用です。

銅基板上にCVD法で作製されたグラフェンの分析は、励起レーザー波長に532 nmを用いた場合のCu基板からの蛍光による干渉を避けるため、SiO<sub>2</sub>/Si基板に転写してから行いました。Cu基板上でCVD成長したグラフェンをSiO<sub>2</sub>/Si基板に転写するには、まずグラフェン上に樹脂支持膜としてPMMAを形成し、銅をエッチングして除去します。次にグラフェン/PMMA膜をSiO<sub>2</sub>/Si基板に貼り付け、アセトンなどでPMMAを溶解させることによりグラフェンを転写します。このプロセスは時間がかかる上、グラフェン膜の汚染、および欠陥を引き起こす可能性があります。

DXRxiイメージング顕微ラマンで選択可能な励起レーザー波長455 nmを用いれば、Cu基板からの蛍光による干渉をなくし、SiO<sub>2</sub>/Si基板への転写なしにグラフェンを測定することが可能です。また、ラマン散乱光の強度は励起レーザー波長の4乗分の1に比例するため、532 nmに比較して波長が短い455 nmを用いた方が、より感度良く測定できることになります。

励起レーザー波長に455 nmを用いて、Cu (111) 基板上に成長した樹状グラフェンを、SiO<sub>2</sub>/Si基板に転写せずに分析した結果のMCR解析イメージを図4に示します。赤は単層グラフェン、青はCu基板、黄は酸化銅 (CuO) を示します。MCR解析イメージから、樹脂状グラフェンアイランド下と、端部周辺の銅基板が選択的に酸化されていることが分かります。今後の課題は、グラフェン端部における基板酸化のメカニズムの解明です。

### まとめ

ラマンイメージングを用いて、化学気相成長法 (CVD法) で作製されたグラフェンを分析しました。グラフェンのラマンイメージングデータは、核形成密度、アイランドの形状、グラフェンの広がりを明らかにします。DXRxiイメージング顕微ラマンは、大面積でラマンイメージングデータを取得することが可能なため、CVDグラフェンの研究に特に有用であり、分析効率を飛躍的に改善できることが分かりました。また、励起レーザー波長に455 nmを用いると、他の波長のレーザーを使用した場合に比べラマン信号が強く、銅基板によるスペクトル干渉がないため、グラフェンの分析に適していることが分かりました。

ラマンイメージングは、グラフェンの核形成と成長のメカニズムを解明するのに有効であり、より欠陥密度の低い単層グラフェン膜を作製するCVDメソッド開発のために重要な情報を取得することが可能です。

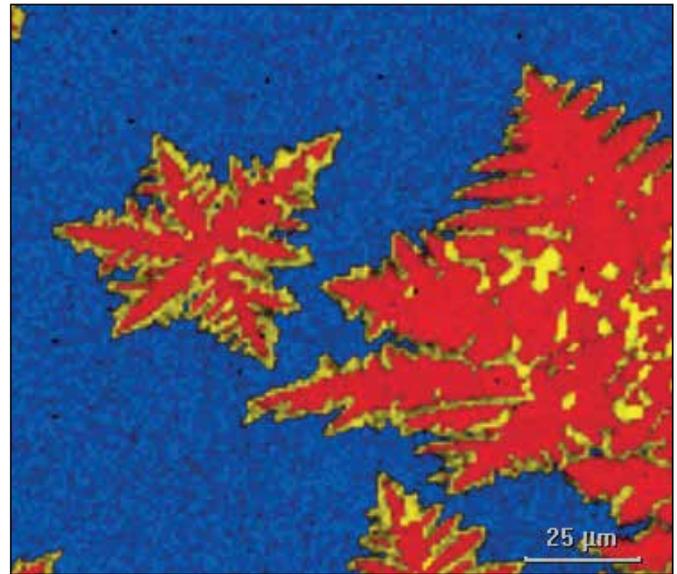


図4. Cu (111) 基板上に成長した樹状グラフェンのMCR解析イメージ。  
赤: 単層グラフェン 青: Cu基板 黄: 酸化銅

測定条件 励起レーザー波長: 455 nm  
測定エリア: 150×150 μm  
スペクトル数: 90,000

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2014, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR108-B2209CE

## サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com