

光電子制御プラズマによるグラフェン欠陥生成過程

¹日大生産工 (学部)、²日本原子力機構、³有明高専、⁴Los Alamos Nat. Lab. ⁵日大生産工
○焉 域霖¹、吉越 章隆²、鷹林 将³、H. Yamaguchi⁴、小川 修一⁵

1. まえがき

グラフェンは高い電子移動度を持つため、次世代高速トランジスタでのチャンネル応用が期待されている。しかしグラフェンは原子1層分の厚みしかないため、電子移動度は下地基板の影響を強く受ける。大面積基板を容易に準備できるSiO₂/Siウェハ上ではSiO₂表面の捕獲電荷や表面形状の影響を受けてグラフェンの移動度は20000 cm²V⁻¹s⁻¹まで低下し¹⁾、またグラフェントランジスタの中性点シフトが報告されている²⁾。このようなグラフェンの電気特性劣化を防ぐために、SiO₂上に絶縁性のナノグラフェンを敷設し、ナノグラフェン上にグラフェンを改めて転写することでナノグラフェンによる捕獲電荷の遮蔽や基板平坦性の改善が提案されている²⁾。

ナノグラフェン作成には、グラフェンシートへの効率的な欠陥導入が必要である。そこで本研究では光電子制御プラズマ照射によるグラフェンの欠陥生成過程を光電子分光法で調べた。光電子制御プラズマによる低速Ar⁺イオン照射と、その後のH₂雰囲気中でのアニール処理により、グラフェンの骨格を保ったまま高密度の点欠陥を導入できることを見出した。

2. 実験手法

本研究で使用するグラフェンは熱CVD法でCuフォイル上に成膜した単層グラフェンである。成膜したままのグラフェン/Cuフォイルを光電子制御プラズマ装置に導入し、Ar⁺イオン照射処理を実施した。光電子制御プラズマの模式図をFig. 1に示す。本手法は基板に7.2 eV (波長172nm) のXe*エキシマ紫外光を照射し、基板から放出された光電子を用いて基板上にプラズマを生成する³⁾。本手法は陰極に基板を設置するため、プラズマ中で生成された陽イオンが基板に照射され、そのエネルギーが電極-基板間に印加するバイアス電圧に依存する。光電子制御プラズマのバイアス電圧-放電電流特性をFig. 2に示すが、基板から絶えず光電子が供給されるため低バイアス電圧でも十分な放電電流が得られる。そのため、通常の直流放電プ

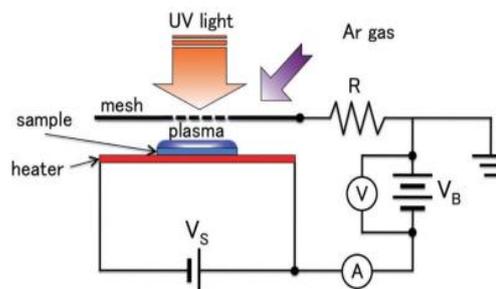


Fig.1 Schematic illustration of photoemission-assisted plasma.

ラズマでは十分な放電電流が得られないTownsend放電領域でも十分なイオンを生成できる。本研究では装置内へのArガス流量を100 sccmに保ったまま排気弁を制御し、圧力を800 Paに維持した。バイアス電圧を300 Vに設定し、Townsend放電プラズマを生成した。このプラズマで生成された低速Ar⁺イオンを10分間Cuフォイル上のグラフェンに照射した。

イオン照射処理した試料はSPring-8のBL23SUに設置された表面化学実験ステーションにて光電子分光測定を行った。

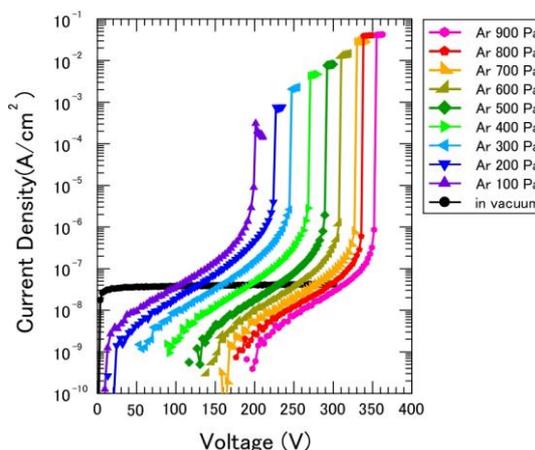


Fig.2 Bias voltage V_B dependence of discharge current I_p in Ar atmospheres under the UV irradiation.

Graphene defect generation process by photoelectron-controlled plasma

Yulin YAN, Akitaka YOSHIGOE, Susumu TAKABAYASHI,
Hisato YAMAGUCHI and Shuichi OGAWA

3. 実験結果と考察

エネルギー711eVの軟X線で測定したC 1s光電子スペクトルをFig. 3に示す。測定した光電子スペクトルは過去の文献⁴⁾のパラメータを参考にカーブフィッティング解析を行った。グラフェン由来のsp²成分は伝導性があるため電子-正孔対生成による多体効果を考慮して非対称なDoniac-Šunjić関数を、それ以外の成分はGauss関数とLorentz関数を畳み込んだVoigt関数を用いてフィッティングした。光電子制御プラズマによるイオン照射前の試料のスペクトルはFig. 3(a)に示す通り、グラフェン由来のsp²成分に加え、表面吸着有機物由来のsp³やC-

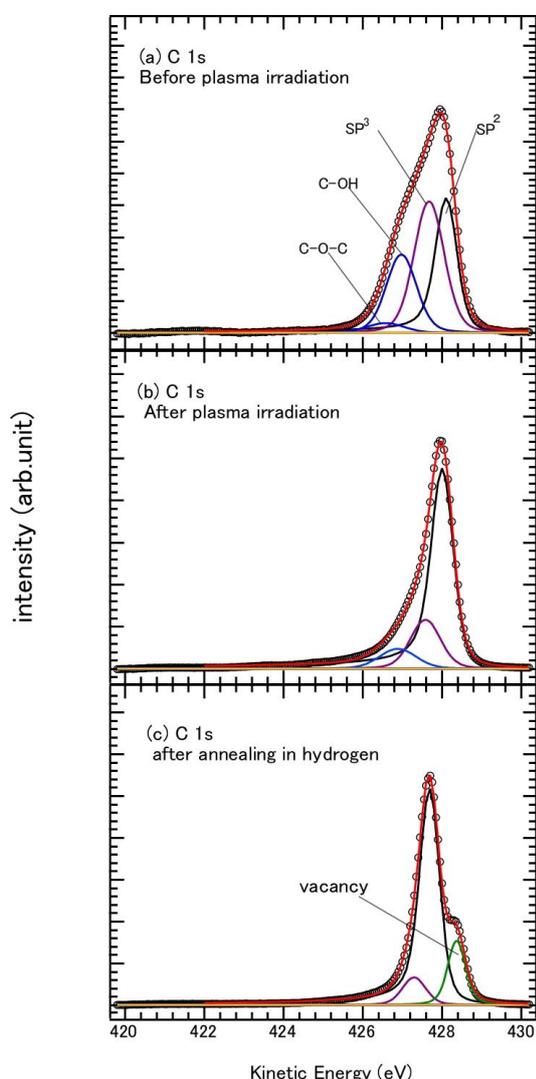


Fig.3 C 1s photoelectron spectra of graphene/Cu foils (a) as received sample, (b) after low energy Ar⁺ ion irradiation, and (c) after annealing in H₂ atmosphere. The spectra were fitted using 5 components.

OH結合、C-O-C結合が観測された。この試料に光電子制御プラズマを照射するとFig. 3(b)に示す通り、sp³成分ならびにC-OH成分が減少しsp²強度が回復した。これはグラフェン表面へのAr⁺イオン照射により表面の汚染物がスパッタリングされたためである。一方、さらなるAr⁺イオン照射効率を得るために、Townsend放電ではなくGlow放電で処理を行うとC 1s光電子スペクトルは消失した。これは表面の汚染だけでなくグラフェンも完全にスパッタリングされたためであり、Townsend放電はグラフェンへのダメージを抑制しつつ清浄化できることを示している。

ここからさらなるsp³成分の減少を目指し、H₂雰囲気中でのアニールを行った。本試料はCu箔上のグラフェンであり、Cuの触媒作用によって生成したHラジカルにより汚染物のエッチングが進行するのではと考えたためである。5×10⁻⁴Paの水素雰囲気中で700°C、20分間加熱した後のC1sスペクトルをFig. 3(c)に示す。酸化物由来のピークは完全に消失した一方、これまで観察されていなかったvacancyピークが検出された。このvacancy成分はグラフェンシート内の原子空孔欠陥に由来しており⁴⁾、H₂アニールによって原子空孔欠陥が生成されたことを示す。

比較実験としてSiO₂上に転写したグラフェン、および光電子制御プラズマを照射していないCu上グラフェンをH₂雰囲気中で加熱しても、両方の試料ともこのような著しいvacancy成分の増加は見られなかった。すなわち、グラフェンへの効率的な欠陥生成は(1) Ar⁺イオン照射、ならびに(2) Hラジカルの寄与、の両方が必要であることが考えられる。これらの結果を踏まえ、H₂アニールによるvacancy生成メカニズムを考察する。Fig. 3(b)のスペクトルでvacancyが観察されないこと、並びにTownsend放電プラズマによるグラフェン上へのDLC成膜後もグラフェンの電気特性が失われないことから⁵⁾、低速Ar⁺イオン照射によるグラフェンの欠陥生成に関しては否定できる。一方で、光電子分光では小さな原子空孔欠陥を検出できない。例えば炭素原子2つぶんの原子空孔は高速(運動エネルギーE_k>~1 eV) O₂分子を透過するが⁶⁾、O₂分子透過が可能なこの欠陥をもつグラフェンでも光電子分光でvacancy成分は観察されない。以上を踏まえ、Townsend放電による表面吸着物脱離の際に単原子空孔が形

成され、H₂アニール時にCu表面で解離により生成されたHラジカルがその単原子空孔を拡大させvacancy成分が増加するのではと考えた。今後、低速Ar⁺イオンが照射されたグラフェンの超音速O₂分子線透過実験を実施し、この仮説の検証を進める。

4. まとめ

本研究では、光電制御プラズマを用いてグラフェンに意図的な欠陥を生成し、光電子分光法にて欠陥評価を行った。C 1s光電子スペクトルのカーブフィッティング解析を通じて、プラズマ照射後にsp²成分の増加、sp³成分の減少が確認され、水素アニールによってさらに酸化物が除去されるとともに、顕著なvacancy成分が検出されることが明らかとなった。本研究の結果、光電子制御プラズマによる低速Ar⁺イオン照射はグラフェン等の単原子層物質への欠陥導入に効果的であることがわかった。

参考文献

- 1) V. E. Dorgan, M.-H. Bae, and E. Pop, "Mobility and saturation velocity in graphene on SiO₂", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 082112 (2010)
- 2) T. Yamada, Y. Okigawa, M. Hasegawa, "Potassium-doped n-type stacked graphene layers", *Mater. Res. Express*, **6**, 055009 (2019).
- 3) T. Takami, S. Ogawa, H. Sumi, T. Kaga, A. Saikubo, E. Ikenaga, M. Sato, M. Nihei, Y. Takakuwa, "Catalyst-free growth of networked nanographite on Si and SiO₂ substrates by photoemission-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **7**, pp.882-890 (2009).
- 4) S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 110122 (2013).
- 5) S. Takabayashi, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H.-C.I Kang, R. Takahashi, H. Fukidome, M. Suemitsu, T. Suemitsu, T. Otsuji, *Diamond Relat. Mater.* **22**, pp. 118-123 (2012).
- 6) S. Ogawa, H. Yamaguchi, E. F. Holby, T. Yamada, A. Yoshigoe, Y. Takakuwa, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11**, pp. 9159-9164 (2020)