

1. 研究の目的

近年、グラファイト層のみからなる新材料“グラフェン”が世界中で大きな注目を集めている。この2次元シート構造のグラフェンは金属的性質を示すのに対し、グラフェンが1次元的なナノリボン形状(幅5 nm以下、長さ数百 nm以上)をとることで、バンドギャップが発生し金属から半導体へと電子状態が大きく変化することが明らかとなった。このグラフェンナノリボンの合成は、一般にはグラフェンシートをナノリボン形状に切り取るトップダウン方式により行われているが、この方式では5 nm以下にリボン幅を精密制御することは困難である。ナノリボンのバンドギャップはリボン幅に反比例するため、リボン幅の精密制御は産業応用には必要不可欠な課題である。そこで本研究では、従来のトップダウン方式ではなくプラズマを活用することにより、原料ガスを基板上で分解し、ナノリボン形状を直接合成するボトムアップ方式により、1 nmオーダーでのリボン幅の制御が可能なグラフェンナノリボン新規合成手法の確立を目指す。本手法が確立することで、シリコン材料を遥かに凌ぐキャリア移動度を有するグラフェンを用いた半導体デバイス応用に関して極めて大きな貢献が期待できる。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

本研究の最終目標はグラフェンナノリボンをデバイス応用可能なシリコン酸化膜基板上に直接合成することである。この目標を達成するために、次に示す3つの段階に分けて研究を行った。(i)シリコン酸化膜基板上へのグラフェン2次元シートの直接合成法の開発、(ii)直接合成グラフェンの電気伝導特性評価、(iii)グラフェンナノリボン合成の試み。

(i) シリコン酸化膜基板上へのグラフェン2次元シートの直接合成法の開発

高いキャリア移動度と柔軟性を合わせ持つ炭素原子1層から構成されるグラフェンシートは、様々な分野での応用が期待されている新規炭素ナノ材料である。グラフェンシートの層数、シート面積、均一性、欠陥密度等の各構造はグラフェンの物理的・化学的諸特性に大きく影響を与えるため、グラフェンを利用した産業応用実現には、これら各構造の精密制御が必要不可欠である。グラフェンの合成方法に関しては、グラファイトからスコッチテープにより剥離し任意の基板に転写する手法が一般的に広く知られている。この手法の場合、結晶性の高いグラフェンを基板上に形成することが可能であるが、グラフェンの大面積化や基板上の合成位置制御の面で産業応用に向けた大きな課題

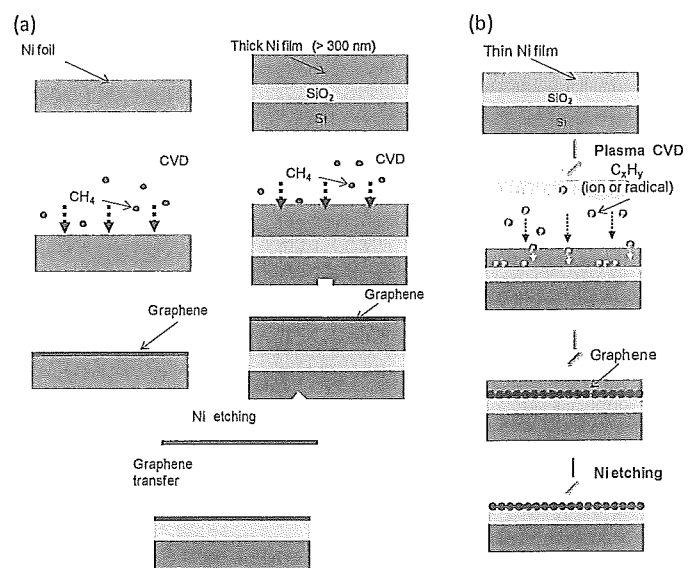


図1: (a) 一般的、及び(b) 本研究のグラフェン合成手法概略図。

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

が残されている。これに対し近年、CVD法を用いることで大面積グラフェン合成が可能となり、さらに転写法を組み合わせることで任意の基板上にグラフェンを配置することが可能であることが報告され、グラフェン合成分野において大きな注目を集めている。しかしながら、従来のCVD法では、触媒となる金属表面でのみグラフェンが合成されるため、デバイス応用に向けて重要な絶縁基板、主にシリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成法は確立されていない。この様な背景のもとで、拡散プラズマCVDを用いたシリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成手法の開発を目的に研究を行った。

図1に基本的な本研究のアプローチを示す。上記の様に一般的なグラフェン合成は、金属表面にグラフェンを合成後、転写法を用いてグラフェンを金属表面から剥離し、シリコン酸化膜上へ再配置するものである(図1(a))。この様な転写法を用い

る手法では、グラフェンへの欠陥導入や不純物混入の可能性、さらにはナノスケールの微細構造の転写が困難等の問題が存在する。そこで、本研究では、あらかじめシリコン酸化膜基板上に非常に薄いニッケル膜を堆積させ、拡散プラズマCVD法によりニッケル内部の炭素拡散を促進して、ニッケルとシリコン酸化膜界面でのグラフェン合成を目指した(図1(b))。界面合成が可能となれば、最終的に表面のニッケルをエッチングにより除去することで、シリコン酸化膜基板上へのグラフェンの直接合成が実現できると期待される。

上記のプロセスを実現すべく、次の実験を行った。原料ガスであるメタン雰囲気のもと、石英管外部に設置したコイル状アンテナに高周波(13.56 MHz)を印加することにより誘導結合型高周波プラズマを生成した。このプラズマを利用したプラズマCVD装置を製作しグラフェン合成を行った。合成パラメータとしては、合成温度、合成時間、プラズマ生成用高周波電力、初期ニッケル膜厚を変化させて実験を行った。その結果、ニッケル触媒膜厚を50 nm以下に薄くすることで、ニッケルの一部が部分的に蒸発し、蒸発箇所に高品質のグラフェンが合成されることを見出した。そこで、合成後の基板表面のニッケル薄膜を化学的エッチング処理により除去した結果、ニッケル蒸発部のみならず、シリコン酸化膜基板一面に高品質なグラフェンが直接合成されていることが明らかとなった。

これはつまり、本手法によりグラフェンシートがニッケル触媒とシリコン酸化膜の界面に選択的に合成されたことを意味している。これにより、転写法を利用せずに、グラフェンシートをシリコン酸化膜基板上に直接配置することが可能な新規合成法を開発した(図2)。

### (ii) 直接合成グラフェンの電気伝導特性評価

(i)で合成したグラフェンの電気伝導特性を電界効果トランジスタ配位のもとで評価した。その結果、これまで報告されているグラフェンの電気伝導特性と比べ、本手法で合成したグラフェンは電荷中性点(ソースドレイン間を流れる電流が最小となるゲート電圧の値)がゲート電圧正方向に大きくシフトしていることが判明した。これは、直接合成を行ったことにより、シリコン酸化膜とグラフェンとの接触が強固なものとなり、シリコン酸化膜からの正孔キャリア移動が生じた結果と考えられる。

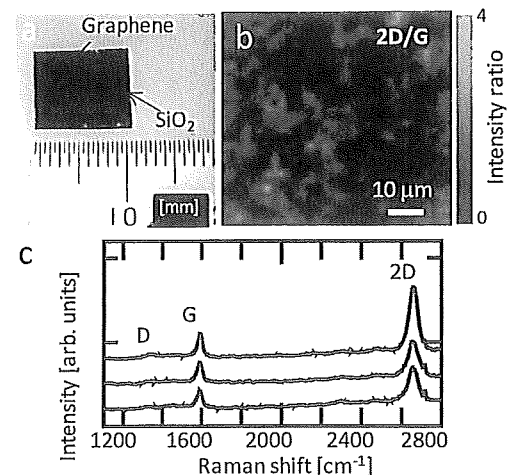


図2: シリコン基板上に直接合成したグラフェンの(a)光学顕微鏡写真、(b)ラマン2D/Gピーク強度比の空間マッピング像、及び(c)基板上任意の場所から得られた典型的なラマンスペクトル。

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

### (iii) グラフェンナノリボン合成の試み

(i)で確立した直接合成法を用いて、本研究の最終目的であるグラフェンナノリボンの直接合成の可能性を検討した。前述の通り、本手法を用いることであらかじめ配置したニッケル薄膜下部に選択的にグラフェン合成を行うことができる。そこで、シリコン酸化膜基板表面にフォトリソグラフィ技術を利用してマイクロスケールのニッケル微細構造をあらかじめ形成し、この基板に対して拡散プラズマ CVD によるグラフェン合成を行った。その結果、ニッケル

パターンを配置した場所でのみ高品質のグラフェン合成が実現されていることが判明した。本研究では、マイクロメートル幅のニッケル微細構造を利用したが、今後初期ニッケル構造をナノスケール化することで、グラフェンナノリボンの直接合成の実現が大いに期待できると言える。

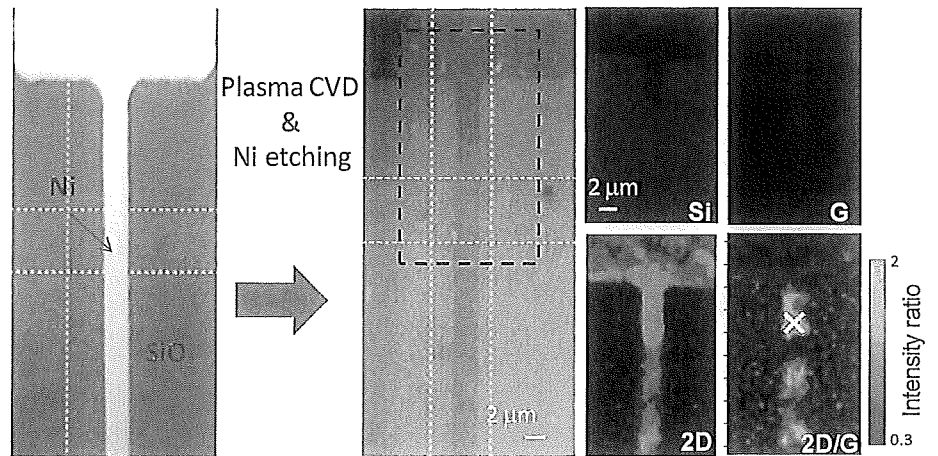


図 3: あらかじめパターニングしたニッケルを用いて直接合成したグラフェンリボンの光学顕微鏡像とラマンマッピング像。

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究の目的は、グラフェンナノリボン構造のシリコン酸化膜上への直接合成である。まず直接合成に関して、新たに開発した拡散プラズマ CVD 法を利用することにより、シリコン酸化膜基板上へのグラフェンの直接合成に成功した。これは、シリコン酸化膜上にあらかじめ配置したニッケル内部をプラズマ中の高エネルギーイオンが拡散し、ニッケルとシリコン酸化膜界面でのグラフェン合成が生じた結果と説明できる。本研究により開発した手法を用いることでセンチメートルオーダーの高品質グラフェンをシリコン酸化膜基板上へ直接合成することに成功した。

次に、ナノリボン合成に関して、上記の手法を応用してあらかじめシリコン酸化膜上にニッケルの微細構造を配置することで、空間選択的に任意の形状のグラフェンをシリコン酸化膜上に直接合成することに成功した。本研究では、マイクロメートルオーダー幅のリボン構造合成に留まっているが、今後初期ニッケル構造をさらに微細化することで、ナノメートルオーダー幅のグラフェンリボンを直接合成実現が大いに期待できると言える。

本研究で開発した、グラフェンのシリコン酸化膜上への直接合成法では、合成されたグラフェンが非常に高品質であることが特徴の一つである。またプラズマを利用しているため、合成温度を600度程度まで低温化することが可能である。このような高品質グラフェンを低温で任意の基板に直接合成できる本手法は、グラフェンの産業応用実現に向けて非常に重要な成果と言える。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 1. 社会的価値

グラフェンシートは近年最も大きな注目を集めている炭素ナノ材料の一つである。グラフェンシートの絶縁基板上への直接合成は、世界中で活発な研究が展開されている重要な研究課題の一つである。本研究で開発に成功した、グラフェンシートの新奇直接合成法は、任意の基板上に高品質グラフェンを低温で合成できるものであり、グラフェンの産業応用に大きな貢献が期待できるものであり、社会的価値も非常に高いと言える。

##### 2. 学術的価値

本研究では、グラフェン合成をニッケル薄膜とシリコン酸化膜界面において実現した。このような特異な合成手法に関して、プラズマ中の高エネルギーイオンがニッケル内部の炭素拡散を促進し、その結果、選択的に界面合成が実現したと考えている。この様に新規グラフェン合成機構に関して、独自のモデルを提唱した点は学術的観点からも非常に重要な成果であると言える。

##### 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

###### <未発表論文>

1. Toshiaki Kato and Rikizo Hatakeyama, "Direct growth of doping-density controlled hexagonal graphene on SiO<sub>2</sub> substrate by rapid-heating plasma CVD", submitted.

###### <招待講演>

1. Toshiaki Kato and Rikizo Hatakeyama, "Growth and functionalization of high-quality graphene by diffusion plasma processing", 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 平成 23 年 12 月 19 日(月)- 21 日(水), 横浜開港記念会館.

###### <国際学会発表>

1. Toshiaki Kato and Rikizo Hatakeyama, "Uniform single-layer graphene growth on SiO<sub>2</sub> substrate by diffusion plasma CVD and its growth mechanism", Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT12), 24-29 June 2012, Brisbane Convention & Exhibition Centre, Brisbane, Australia.
2. Toshiaki Kato and Rikizo Hatakeyama, "Direct growth of graphene on SiO<sub>2</sub> substrate by plasma CVD", 2012 MRS Spring Meeting, April 9 - 13, 2012, Moscone West Convention Center - San Francisco, California, USA.

###### <国内学会発表>

1. Toshiaki Kato and Rikizo Hatakeyama, "Direct fabrication of high-quality single-layer graphene on SiO<sub>2</sub> substrate by diffusion plasma CVD", 第 42 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012 年 3 月 6-8 日, 東京大学.
2. 加藤 俊顕, 畠山 カ三, "拡散プラズマプロセスによる単層カーボンナノチューブ及びグラフェンの構造制御合成と機能化", 2012 年春季 第 59 回 応用物理学会学術講演会, 2012 年 3 月 15 日(木)-3 月 18 日(日), 早稲田大学早稲田キャンパス.
3. 加藤 俊顕, 畠山 カ三, "シリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成と成長機構", 2012 年春季 第 59 回 応用物理学会学術講演会, 2012 年 3 月 15 日(木)-3 月 18 日(日), 早稲田大学早稲田キャンパス.
4. 加藤 俊顕, 森川 昌登, 畠山 カ三, "プラズマCVD中グラフェン合成におけるプラズマ効果", 2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日(月)-9 月 2 日(金), 山形大学小白川キャンパス.