

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04611

研究課題名(和文) ホットメッシュ法によるグラフェンオンペンタセンの創製とその相対論的粒子の移動機構

研究課題名(英文) Synthesis of graphene on pentacene structure by hot mesh deposition and transfer mechanism of relativistic particles

研究代表者

部家 彰 (Heya, Akira)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80418871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：6員環構造を有するペンタセン(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>)を原料とし、グラフェンの石英基板上への直接形成を試みた。触媒体を複数設置することで、ペンタセン分解種の気相重合反応を促進し、グラフェン(ペリペンタセン(ペンタセン2量体))を形成できることが明らかとなった。また、触媒体であるタングステン(W)表面にニッケル(Ni)を担持することでペンタセン分子の分解温度(水素化温度)を低温化でき、ペンタセン多量体(N=2-5)を形成できることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We tried to form the graphene film on a quartz substrate using pentacene (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) molecules including a hexagonal lattice. To enhance the pentacene decomposition and graphene formation, the two W catalysts were used. The pentacene dimer (peripentacene) was obtained from pentacene using two heated catalysts. The W supported Ni (WNi) mesh was used as a catalyst to supply the decomposition site (Ni region) and polymerization site (W region) of the pentacene molecules. The decomposition temperature of pentacene molecules for the WNi(100%) mesh was lower than that for the W mesh. The pentacene multimers (N=2-5) were obtained and polymerization reaction can be enhanced by using the WNi(3%).

研究分野：半導体薄膜物性

キーワード：グラフェン ナノリボン ペンタセン 加熱触媒体 重合 ペンタセン多量体

### 1. 研究開始当初の背景

理想的な2次元材料であるグラフェンは特異な電子物性を示す。特にグラフェンナノリボン (GNR) はエッジ物性やバンドギャップエンジニアリングなど学術的に重要なだけでなく、産業界においても注目される材料である。グラフェンを半導体材料として使用するには絶縁基板上に作製する必要があるが、均一かつ大面積に高品質なグラフェンシート (GS)、GNR を直接基板上に形成する手法は確立されていない。

本申請者が提案したホットメッシュ堆積 (HMD) 法 (図1) では原料にペンタセン ( $C_{22}H_{14}$ ) などの6員環構造を持つ低分子を用いて原料の分子配列を維持・利用することで、合成物の構造を制御でき、分解種を重合させることでグラフェン (GS、GNR) を形成できると予想される。

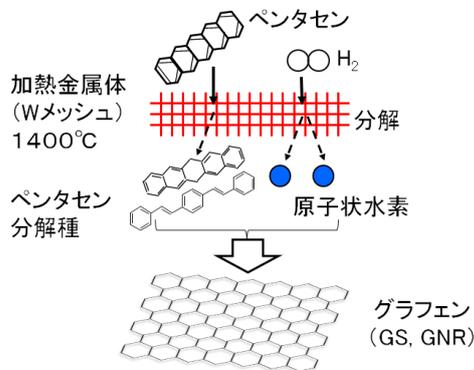


図1 HMD の概念図

加熱金属メッシュでペンタセンを分解し、分解種の重合反応により GS、GNR を形成する

### 2. 研究の目的

石英基板上に金属触媒なしで直接グラフェンを大面積堆積する HMD 法を提案し、ペンタセンの分解反応・重合反応を検討すると共に本手法によりグラフェン/ペンタセン積層構造を作製し、2次元材料と3次元材料間の相対論的粒子の移動機構を解明する。

具体的には、1) 加熱金属線でペンタセンを分解し重合させることで、グラフェンシート (GS) や所望の幅・エッジ構造を有するグラフェンナノリボン (GNR) を形成する技術を確認する、2) 質量0の相対論的粒子から有効質量を持つ系への分散曲線間および実空間での移動機構を解明する、ことである。

### 3. 研究の方法

#### ①水晶振動子による極薄膜の膜厚制御

現有の HMD 装置では膜厚を原料の投入量で制御しており、膜厚の制御性・再現性に問題がある。そこで、グラフェンおよびペンタセンの膜厚をその場計測し、膜厚を制御するための水晶振動子膜厚計の評価を行った。

#### ②2 段触媒体による成膜

ペンタセンを原料としてグラフェンを効率よく形成するには加熱触媒体上での分解反応を促進する必要があり、触媒体を2段設置することでグラフェンが形成可能か検討した。(図2)。

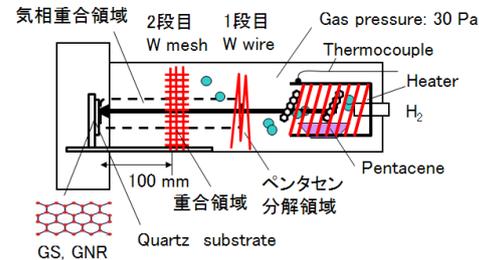


図2 HMD 装置 (2 段触媒体) の概略図

#### ③重合反応機構の検討

ペンタセンとジヒドロペンタセン ( $C_{22}H_{16}$ ) が反応することで重合反応が進行することが第一原理計算から提案されている。この反応機構で実験結果が説明可能かを検討した。

#### ④W メッシュへの Ni 担持とその特性評価

1個の触媒体でも分解を促進できるよう、触媒体のW表面にNi粒子を担持し、その特性についても検討した。Ni粒子は大気圧プラズマ溶射法によりWメッシュ全面に担持した。W<sub>Ni</sub>メッシュの使用可能温度を明らかにするため、H<sub>2</sub> 雰囲気中で加熱し、その時の表面状態の変化をオージェ電子分光 (AES) 測定により評価した。

#### ⑤Ni 担持 W メッシュを用いた成膜

Ni 担持率を変えたときの膜質の変化について検討した。Ni 担持率は溶射時の送り速度により制御した。現段階でグラフェン形成に最適と思われる条件で形成した膜のレーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) 測定を行い、本研究の有用性を確認した。

### 4. 研究成果

①本成膜法では加熱触媒体からの熱輻射の影響により、センサ (水晶振動子) が加熱され、さらに雰囲気中の原子状水素の影響により、膜厚を正確に評価できないことが懸念されたが、加熱触媒体とセンサとの距離や触媒体温度の変化による表示膜厚の変化から、センサ温度を考慮することで、サブnmの極薄の膜厚をその場計測できることが明らかとなった。

②1 段目 W ワイヤ温度を 1400°C に固定し、2 段目 W メッシュ温度を 1000, 1400, 1700, 2000°C と変化させて形成した膜のラマンスペクトルを図3に示す。2 段目 W メッシュ温度が 1400°C の場合のみ他とは異なる白色の領域が観測された (図4の挿入図)。ラマンスペクトルも他とは異なり、2850 $cm^{-1}$  付近に

ブロードなピークが観測された。この白色部の LDI-MS スペクトルを図 4 に示す。ペンタセン 2 量体の質量は 546 であるが、 $M=500-800$  の範囲で信号が観測された。ペンタセン 2 量体とその関連化合物が形成されていることが明らかとなった。

③Northrop らにより提案されたペンタセン重合反応機構を図 5 に示す。ペンタセンが重合するためにはジヒドロペンタセン反応する必要があり、比較的高いエネルギー ( $1.57\text{eV}$ ) が必要である。W 触媒体を 2 段にし、メッシュ温度を最適化することでペンタセンの重合反応が起こった。このことから、1 段目の W ワイヤで分解し生成したジヒドロペンタセンと分解しなかったペンタセンが 2 段目の W メッシュ上で反応に必要なエネルギーを受け取ることで重合反応が起こったと考えられる (図 6)。2 段目 W メッシュ温度が低い場合は重合反応に必要な熱エネルギーが不足しており、また、温度が高い場合は W メッシュ上での滞在時間が短くなるために反応が起こらなかったと考えられる。ペンタセンとジヒドロペンタセンが W 表面で反応することで、ペリペンタセンが形成されている可能性が見出された。

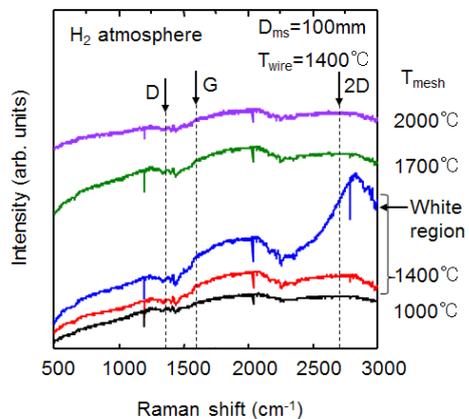


図 3 2 段触媒体を用い形成した膜のラマン分光スペクトルの W メッシュ温度依存性

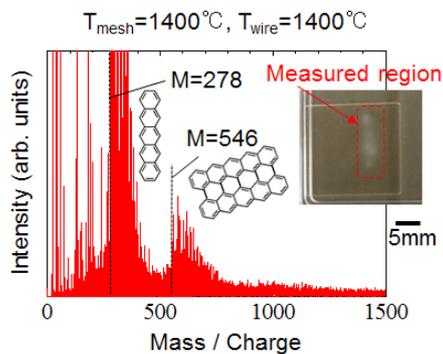


図 4 W ワイヤ温度 1400°C、W メッシュ温度 1400°C で形成した膜の LDI-MS スペクトル

④W メッシュ全面に Ni 担持した  $W_{Ni}$  メッシュを  $H_2$  雰囲気中で加熱した時の AES スペクトルと走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 7 に示す。1400°C では Ni の信号が見られたが、1500°C では Ni の信号は見られず、Ni 担持 W 触媒体の使用可能温度は 1400°C 程度であった。Ni の融点は 1455°C であり、Ni 溶解により、W への Ni 拡散が増大したと考えられる。

⑤W メッシュと  $W_{Ni}$  メッシュを用いて形成した膜の光吸収スペクトルを図 8 に示す。ペンタセンは 500-700nm に吸収ピークを持つが、分解が起こるとそのピークは消失する。W メッシュの

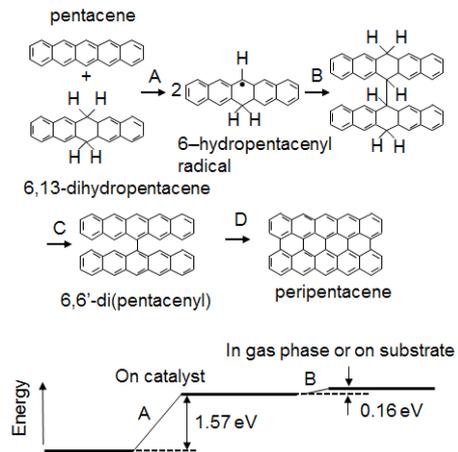


図 5 Northrop らにより提案されたペンタセン重合反応機構とその活性化エネルギー

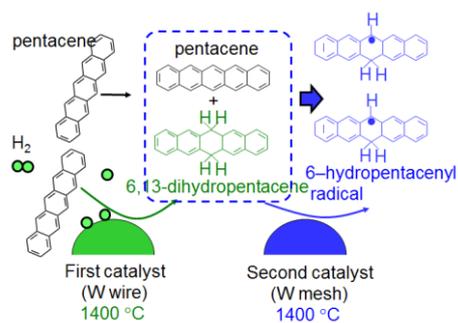


図 6 Northrop の計算結果と本実験結果から予想される第 1 段、第 2 段での反応

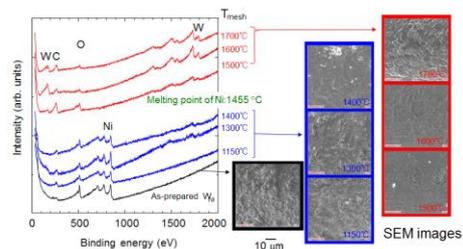


図 7  $W_{Ni}$  メッシュの AES スペクトルと SEM 像

場合、ペンタセンの分解温度は1540-1620°Cの間であったが、 $W_{Ni}$ メッシュでは分解温度は1350-1420°Cの間と分解温度の低減が可能であることが示された。石油精製過程において、W触媒では水素化分解が起こりやすく、Ni触媒では水素化が促進されることが報告されているが、ペンタセンにおいても同様の反応が起

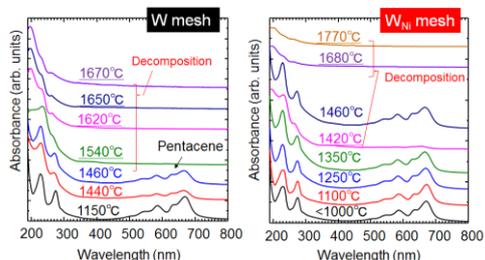


図 8 Wメッシュもしくは $W_{Ni}$ メッシュを用いて作製した膜の光吸収スペクトル

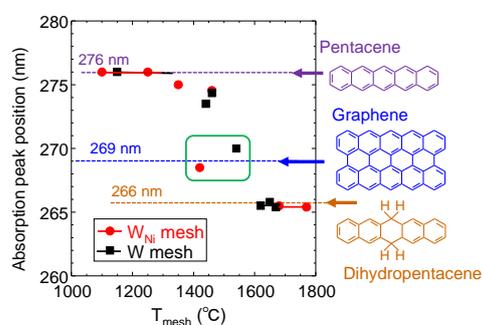


図 9 Wメッシュと $W_{Ni}$ メッシュを用いて作製した膜の光吸収ピーク位置のメッシュ温度依存性

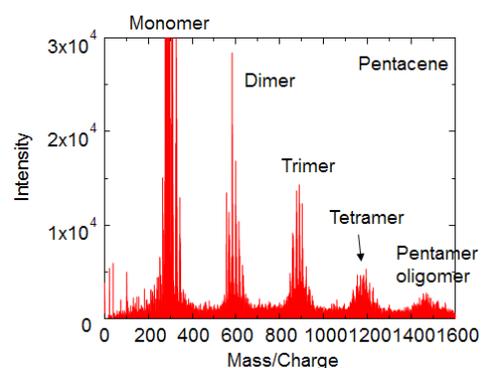


図 10 Ni 担持率 3%の $W_{Ni}$ メッシュを用いて作製した膜のLDI-MSスペクトル

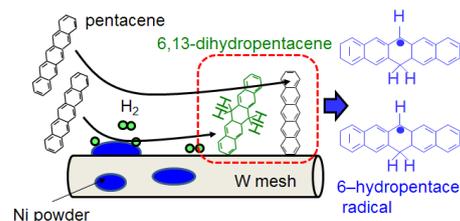


図 11 Ni 担持率 3%の $W_{Ni}$ メッシュ上でのペンタセン重合反応機構

こっていることが示唆された。また、UV領域(270nm付近)の吸収ピークはC二重結合に起因し、そのピーク位置は分子構造により変化する。分解が起こると266nm付近にジヒドロペンタセンに起因するピークが見られるが、メッシュ温度1500°C付近でグラフェン(吸収ピーク269nm)に近い吸収ピークを示す膜を形成できることが明らかとなった。

図 10 に Ni 担持率 3%の $W_{Ni}$ メッシュを用いて形成した膜のLDI-MSスペクトルを示す。この試料はメッシュ温度1450°Cで作製し、光吸収ピーク位置は271nmであった。2量体だけでなく、5量体まで観測され、W線では困難であった重合反応を部分的なNi担持により促進できることが明らかとなった。Ni担持率3%の $W_{Ni}$ メッシュ上でのペンタセン重合反応機構を図11に示す。メッシュ温度1450°CでペンタセンはW表面では分解しないがNi表面では分解すると考えられる。この場合、ペンタセンとジヒドロペンタセンの2つの分子がW表面上で近くに存在するため、2段Wよりも重合反応が促進されたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

①Akira Heya and Naoto Matsuo, Graphene oxide film reduction using atomic hydrogen annealing, Thin Solid Films、査読有、Vol. 625、2017、93-99

DOI: 10.1016/j.tsf.2017.01.061

②Akira Heya and Naoto Matsuo, Guidelines for bottom-up approach of nanocarbon film formation from pentacene using heated tungsten on quartz substrate without metal catalyst, Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、Vol. 57、2018、04FL03

DOI: 10.7567/JJAP.57.04FL03

[学会発表] (計10件)

①平野峻、部家彰、松尾直人、HMD法によるグラフェン形成に関する検討、薄膜材料デバイス研究会 第12回研究集会、2015年10月31日、龍谷大学響都ホール(京都府京都市)

②平野峻、部家彰、松尾直人、HMD法を用いたグラフェン作製に関する検討、材料物性工学談話会2016(金属学会関西支部)、2016年1月27日、京都大学(京都府京都市)

③Satoshi Fuji, Akira Heya and Naoto Matsuo, Study on graphene formation by hot mesh deposition, THE 23rd INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAYS AND DEVICES、2016年7月7日、Ryukoku University Avanti Kyoto Hall (Kyoto, Kyoto)

④部家彰、松尾直人、加熱金属線を用いたペンタセンの分解とグラフェン系有機膜の形成、

電子情報通信学会 電子ディスプレイ/シリコン材料・デバイス研究会、2016年12月12日、奈良先端科学技術大学院大学（奈良県生駒市）

⑤植林暉仁、部家彰、松尾直人、2段Wメッシュを用いたHMD法によるグラフェン作製、材料物性工学談話会2017（金属学会関西支部）、2017年1月13日、京都大学（京都府京都市）

⑥部家彰、山崎良、松尾直人、Ni担持Wメッシュを用いたペンタセンの分解、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月15日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）

⑦部家彰、松尾直人、加熱金属メッシュで生成した原子状水素による酸化グラフェンの低温還元、第14回Cat-CVD研究会、2017年7月14日、リーガホテルゼスト高松（香川県高松市）

⑧部家彰、松尾直人、ペンタセン原料を用いたCu基板上へのグラフェンの低温形成、第78回応用物理学会秋期学術講演会、2017年9月15日、福岡国際会議場（福岡県福岡市）

⑨ Akira Heya, Naoto Matsuo、Dimer Formation of Pentacene by Heated Tungsten、2017 International Conference on Solid State Devices and Materials、2017年9月21日、Sendai International Center (Miyagi, Sendai)

⑩部家彰、山崎良、松尾直人、ペンタセンとNi担持Wメッシュを用いたナノカーボン膜の作製、第65回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月19日、早稲田大学西早稲田キャンパス・ベルサール高田馬場（東京都新宿区）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

部家 彰 (HEYA, Akira)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：80418871

### (2) 研究分担者

松尾 直人 (MATSUO, Naoto)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10263790