

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13346

研究課題名(和文)黒体放射を利用したCVD成長その場観察法の開発

研究課題名(英文)Development of an in-situ method to observe CVD growth by black body radiation

研究代表者

齊木 幸一郎 (Saiki, Koichiro)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：70143394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：CVD条件下でのグラフェン成長をリアルタイムで観察する、われわれが開発した熱放射顕微鏡(Rad-OM)を用いて、グラフェンの核形成位置と沿面成長の様子を研究した。基板の処理段階から成長までの全過程を連続観察することによって、Rad-OM像で観察される輝点が核形成点となることを見出した。この輝点は基板に残留した炭素不純物であり、アルゴンイオンの照射により効果的に除去でき、条件の最適化によって非照射の時の核密度600/mm<sup>2</sup>を1/mm<sup>2</sup>以下まで減少することができた。本研究によりグラフェン成長で重要な核形成過程の解明と、大面積単結晶グラフェン成長の指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：We investigate the graphene nucleation site and its lateral growth in real space by radiation-mode optical microscopy (Rad-OM), which we have developed for the real-time observation of the graphene growth in CVD conditions. We found the bright spot in the Rad-OM image worked as a nucleation site through continuous observation of the Cu substrate from the pretreatment to the graphene growth. The bright spot, considered as carbon impurity, was effectively removed by Ar bombardment, the optimized condition of which highly reduced the nucleation density from 600/mm<sup>2</sup> to less than 1/mm<sup>2</sup>. We succeeded in demonstrating the graphene growth beyond the diameter of 1mm by Rad-OM video. The present result directly elucidates the role of carbon impurity and provides a recipe to grow a single-crystalline and large-area graphene by CVD.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 化学気相成長 熱放射 その場観察 核形成

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは高い電荷移動度、光透過性、機械的強靱かつ柔軟、などの多くの優れた性質を持ち、電子デバイス、透明電極、センサー、またヘテロ原子をドーピングすることによって燃料電池のカソード触媒など、広範な応用が期待されて研究が進展している。工業的な応用を考えた場合に、均質試料の大量合成が必要で、金属基板上での炭化水素分子の縮重合による化学気相成長(CVD)法が最有力と考えられている。この5-6年精力的な研究が世界的になされているが、剥離グラフェンに匹敵する電気的特性を持つ試料は得られていない。その原因は大きなドメインを成長させる合成条件が確立していないからである。CVD法合成のパラメータは極めて多く、条件を変えて試料を作製し、成長後の解析結果から最適化を図るという手法がとられている。CVD条件は装置の形状に依存するため、研究者の間での情報交換によるデータの蓄積による最適化がされにくい点も合成条件の確立の隘路となっている。我々は金属基板上での酸化グラフェンの加熱還元の研究において、高温の金属表面に付着したグラフェンの輝度が金属基板と異なることに気が付き、高温における放射率の違いを利用すれば成長中のグラフェンが観察できるのではとの着想を得た。この原理に基づき光学顕微鏡を用いて空間分解能1 μm以下、時間分解能1秒以下でグラフェン成長の観察が可能であることを実証し、この手法を熱放射顕微鏡法(Radiation-mode Optical Microscopy; Rad-OM)と命名した<sup>1)</sup>。さらにこの手法を用いて、グラフェンCVD成長中の気相酸素の影響を明らかにした<sup>2)</sup>。

### 2. 研究の目的

われわれが世界に先駆けて開発したRad-OM法を用いて、グラフェンCVDの成長機構を明らかにし、大面積、単一ドメインのグラフェン成長手法を明らかにする。さらに他の物質のCVD成長観察、制御への適用を検討し、本手法の一般化を図る。

### 3. 研究の方法

大面積の単一ドメイングラフェンを成長するためには、結晶成長の初期に発生する核の密度を低減することが必要である。この目的で数多くの研究がおこなわれ、基板となるCu箔の電解研磨、高圧水素アニール、酸化、Cu箔の包み込みなど、様々な処理がおこなわれて、ミリメートルスケールのグラフェンの成長が報告されてきたが、核形成の機構は明らかでなかった。本研究では、表面科学の分野では多用されているが、グラフェン成長では試みられていなかったイオン照射による基板処理をおこなうため、図1に示すようにRad-OM法で観察する基板を斜め横からイオン照射できるCVD真空槽を新たに設計

した。

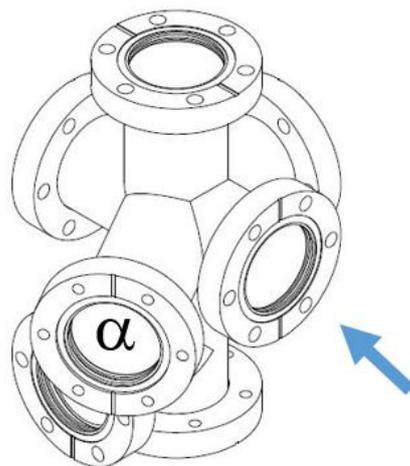


図1, α; 新たに設置したイオン銃取り付けポート. 矢印の方向から、中央にあるグラフェン成長基板を観測する。

### 4. 研究成果

図2は、成長前のCu基板に対してイオン照射をおこなった回数によるグラフェン成長の変化を示したものである。イオン照射を

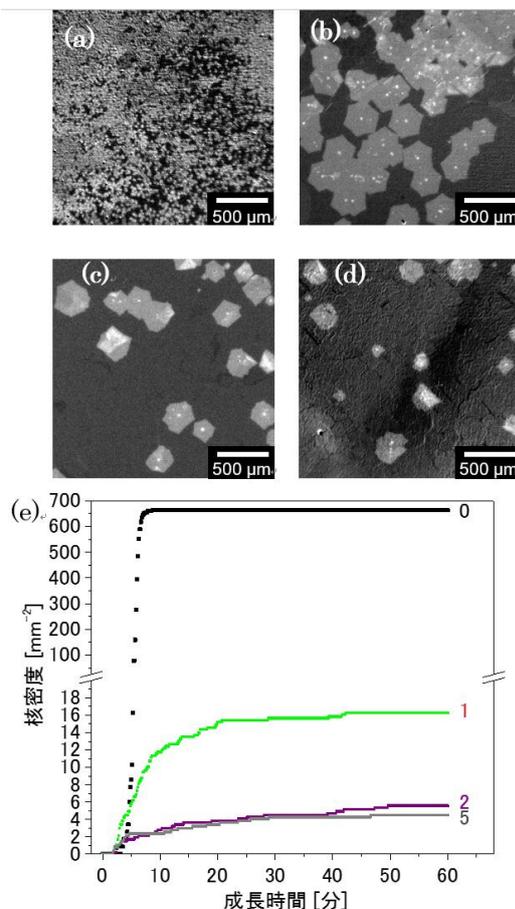


図2, (a)-(d) Rad-OM像, 灰色の部分がグラフェン, 白線は500 μm, イオン照射回数, (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 5. (e) 核密度の時間変化, 原点はメタン供給開始時. (雑誌論文の②参照)

行わないときには核密度は  $662 \text{ mm}^{-2}$  であったものが、1回のイオン照射後の基板上では  $16 \text{ mm}^{-2}$  に、2回照射後の基板では  $5 \text{ mm}^{-2}$  に劇的に減少した。グラフェン成長時の詳細な観察から、基板上に観測される輝点が高い確率で核発生日点になることを見出した。この起源については、分光学的に評価できる不純物濃度以下であることから特定は難しい。高い熱放射率を持つ不純物としては、炭素あるいは銅酸化物が考えられる。後者はグラフェン成長温度 ( $950 - 1050^\circ\text{C}$ ) で残らないことから、炭素の可能性が高い。そこでグラフェン核発生のモデルとして図3を考えた。

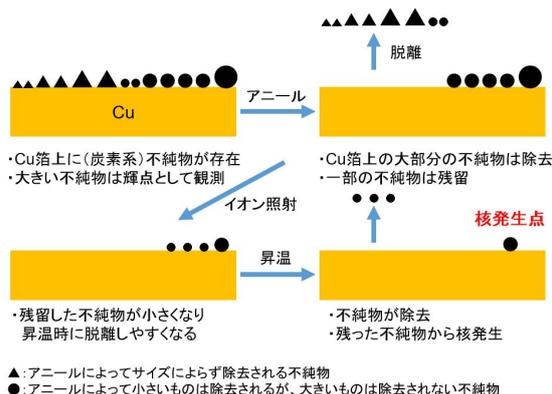


図3. グラフェン核発生日点のモデル。

グラフェン成長基板となる Cu 箔上には不純物が存在するが、その主成分の炭素のうち、多くものはグラフェン成長温度では蒸発する (図3中の▲)。しかし非晶質炭素凝集体の一部は揮発性であり、それは加熱だけでは除去できない (図3中の●)。これが Rad-OM 像で輝点として観測される。分解能以下の大きさの不揮発炭素凝集体も存在し、これらの炭素はグラフェン成長の不均一核形成点となる。この炭素は通常の酸素雰囲気、水素雰囲気での加熱や、基板の化学処理では十分に除去されない。本研究で用いたイオン照射は、炭素凝集体中の原子を物理的にスパッタすることで除去し、従来成し得なかった炭素種の除去が可能になったと考えられる。

このモデルを検証するためにイオン照射量を Cu 基板上で変化させて、その後グラフェン成長をおこなった。図4はグラフェン成長中に撮影した動画から切り出した Rad-OM 像である。図4(a)の点線に挟まれた領域にイオン照射を集中しておこなった。メタン供給開始後 2.7 分の時点 (a) で、点線の外側の領域にはグラフェンのドメインに対応する多くの灰色部分が見られるが点線の内側の領域の中央部には 1 点しかグラフェンドメインが見られない。時間の経過とともに各ドメインは横方向へ成長する様子が観測されるが、中央部に新たなドメインの形成は見られない。95 分後 (f)、隣接するドメインと接するまで中央のドメインは単独で成長を続け、その大きさは  $1 \text{ mm}$  を超えた。単一の核から発生して成長したことは、成長中、

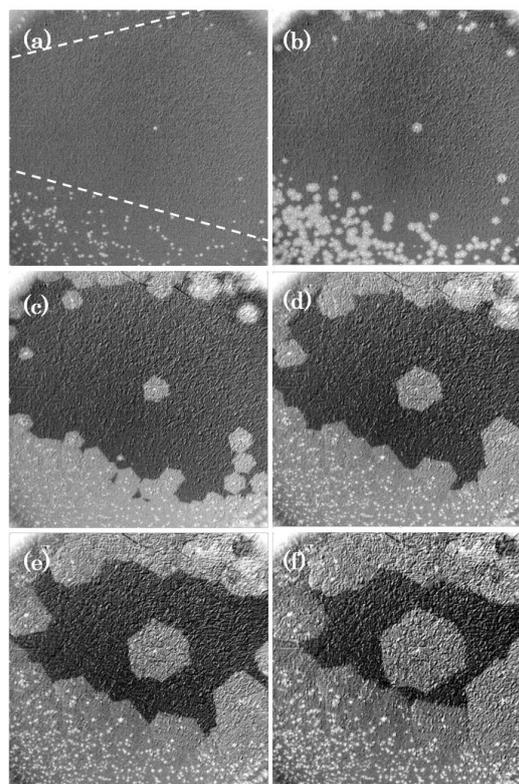


図4. グラフェン成長中 Rad-OM 法で撮影した動画から切り出した Rad-OM 像。メタン供給開始後、(a) 2.7 分、(b) 7 分、(c) 20 分、(d) 40 分、(e) 60 分、(f) 95 分。図の一辺は  $3.24 \text{ mm}$ 。(雑誌論文の②参照)

このように、本研究ではわれわれが独自に開発した Rad-OM 法を駆使して、グラフェン CVD 法の核形成機構を解明し、その指針に基づいてミリメートルスケールのグラフェン成長手法の確立に成功した。Rad-OM 法の他物質への展開を試み、図5に示すシャッター付の加熱槽を制作して研究を継続している。

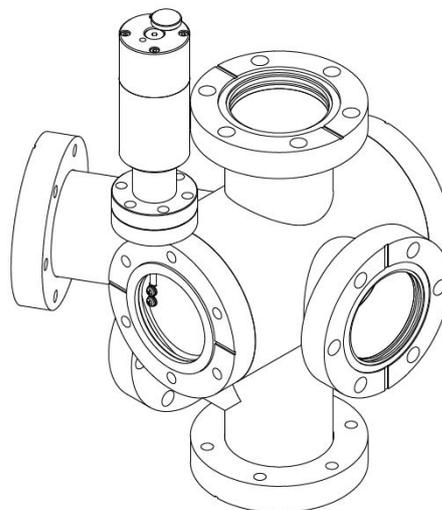


図5. Rad-OM 観察真空槽 (シャッター付) 高温 Cu 基板からの蒸発物による観察窓の汚染を軽減するため、シャッターを観察ポートに設置した。

- 1) T. Terasawa and K. Saiki, Nat. Commun. 6, 6834 (2015).
- 2) T. Terasawa and K. Saiki, Appl. Phys. Express 8, 035101 (2015).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Takanobu Taira, Seiji Obata, and Koichiro Saiki, Effect of grain boundaries in a Cu foil on the CVD growth of graphene, Applied Physics Express (in press) 査読有
- ② Takanobu Taira, Seiji Obata, and Koichiro Saiki, 'Nucleation site in CVD graphene growth investigated by radiation-mode optical microscopy, Applied Physics Express 10, 055402 (2017) 査読有
- ③ 斉木幸一朗, 寺澤知潮, 熱放射顕微法によるグラフェン成長のリアルタイム観察, 応用物理 85 巻, 485-489 (2016) 査読有

[学会発表] (計5件)

- ① 斉木幸一朗, 熱放射顕微法によるグラフェン気相成長過程の観察, 日本表面科学会 第2回関東支部講演大会(招待講演), 2017年4月8日, 東京大学山上会館
- ② 平良隆信, 小幡誠司, 斉木幸一朗, グラフェン CVD 成長における核発生点の in-situ 観察, 応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月16日, パシフィコ横浜
- ③ 斉木幸一朗, グラフェン気相成長過程の微視的解析, 2016年真空・表面科学合同講演会(招待講演), 2016年11月29日, 名古屋国際会議場
- ④ 平良隆信, 小幡誠司, 斉木幸一朗, Cu箔基板上グラフェン CVD 成長における核発生支配要因, 応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月16日, 朱鷺メッセ
- ⑤ 平良隆信, 小幡誠司, 斉木幸一朗, グラフェン CVD 成長における核発生と基板形状の in-situ 観察, 応用物理学会, 2016年3月20日, 東京工業大学

[図書] (計3件)

- ① Tomo-o Terasawa and Koichiro Saiki, Springer Japan, Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials, Springer Japan, 542p, Chapter 4 (pp101-pp132), "Graphene: Synthesis and Functionalization", 2017,
- ② 斉木幸一朗, 二次元物質の科学(分担執

筆), 化学同人, 208 p, 「グラフェン格子へのヘテロ原子ドーピング」 pp82-pp87, 2017

- ③ 寺澤知潮, 斉木幸一朗, カーボンナノチューブ・グラフェン研究の応用最前線(分担執筆), エヌ・ティー・エス出版, 480p, 「グラフェン CVD 法」 pp27-pp32, 2016

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/jpf/saiki-cj.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

斉木 幸一朗 (SAIKI, Koichiro)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号: 70143394

(2)研究分担者

無

(3)連携研究者

小幡 誠司 (OBATA, Seiji)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任助教  
研究者番号: 90616244

(4)研究協力者

無