

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740405

研究課題名（和文） ナノ対応プラズマ制御による原子 1 層 2 次元炭素シートの垂直配向成長と革新的応用

研究課題名（英文） Growth of free-standing two-dimensional atomic sheet by nano-plasma processing and its applications

研究代表者

加藤 俊顕（KATO TOSHIAKI）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20502082

研究成果の概要（和文）：

独自に開発した急速加熱プラズマ CVD 法を用いることで、原子 1 層 2 次元炭素シートであるグラフェンを絶縁基板上へ直接合成することに成功した。また、原子 1 層 2 次元炭素シートが疑似 1 次元形状をとった物質であるグラフェンナノリボンに関して、構造制御合成、及びそれを用いたデバイスの集積化合成に世界で初めて成功した。さらに、それらが極めて優れたトランジスタ(オンオフ比 10000 以上)として動作することを実証した。

研究成果の概要（英文）：

Direct growth of graphene on an insulating substrate is realized by rapid-heating plasma CVD (RH-PCVD), which is originally developed by our group. For the first time, integration of graphene nanoribbons, quasi-one-dimensional structure of graphene, is also realized using Ni nanobar as catalysts for their growth. It is also revealed that the graphene nanoribbon devices show very high transistor performance (on/off ratio > 10,000).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：単層カーボンナノウォール、垂直配向、グラフェン、プラズマ CVD、キャリア移動度

1. 研究開始当初の背景

炭素ナノ材料は、ナノスケールオーダーの構造的利点に加え、優れた電気・光学・磁気特性を示すことから、幅広い分野において次世代材料として注目を集めている。特に 2 次元シート物質のグラフェンに関しては、デバイス応答速度に直結するパラメータである電子、及び正孔のキャリア移動度が極めて高いという点において大きな期待が寄せられている。しかしながら現時点では、理論的に予測されている値と、実測値とでは極めて大きな開きがある。この原因として現在最も有力とされているのが、グラフェンが接している下部基板によるキャリアの散乱効果であ

る。そこで、この下部基板によるキャリア散乱効果を極限まで低減するために、申請者はグラフェンが基板に垂直配向した形状が理想的という考えに至った。同様の形状を持つ物質としては、カーボンナノウォールと呼ばれる材料が 2002 年に形成が確認されている。しかしながら、カーボンナノウォールは構成しているグラフェンシートが複数（5 層以上）であり、また形成が困難でもあることから現在はさほど活発な研究対象とはなっていない。一見僅かな差に感じられる炭素シートの単層と多層の違いは、理論的にも歴史的にも極めて大きな違いである。実際、古くから知られているグラファイトに変わり、近年

(2004 年以降) 爆発的にグラフェン研究が注目されている要因は、炭素原子 1 層からなる単層シート構造の安定形成が実現され、多層グラフェンシートでは生じなかった様々な特異な物理特性が発現しているからである。このことは、カーボンナノチューブ研究に関しても当てはまる。複数のグラフェンシートから構成される多層カーボンナノチューブが最初に発見され、その 2 年後の 1993 年に発見された、一枚のグラフェンシートから構成される単層カーボンナノチューブは、電気、光学的特性が多層ナノチューブを大きく凌ぐものであったことから、現在に見られるナノテクノロジー分野の一大テーマとなり得た。従って、現在の多層カーボンナノウォール構造を精密に制御し、単層カーボンナノウォールを成長させることが可能となれば、グラフェンやカーボンナノチューブの場合同様、極めて大きなブレイクスルーとなることが期待できる。

2. 研究の目的

炭素原子 1 層のシート状物質として極近年爆発的に注目を集めているグラフェンが、基板垂直方向に起立配向した形状をもつ新規炭素ナノ物質を創製し、さらにプラズマ炭素ナノ材料界面反応場における物理機構の解明を目的とする。これまで、複数層のグラフェンシートが基板垂直方向に起立した炭素物質は、カーボンナノウォールとして知られているが、その単層化は実現されていない。そこで、プラズマ物理に基付いた精密なプラズマパラメータ制御により、単層カーボンナノウォールの成長を実現し、その成長におけるプラズマ効果を解明する。さらに、垂直配向単層カーボンナノウォールをデバイス化し、既存の基板平行方向堆積グラフェンを凌駕する、高キャリア移動度デバイスの創製を実現する。

3. 研究の方法

一般的なプラズマ CVD 法を発展させた、急速加熱プラズマ CVD 法を用いて原子 1 層 2 次元シート物質の構造制御合成、及びデバイス応用を行った。プラズマは誘導結合型高周波放電により生成し、合成物質の構造評価はラマン分光分析、走査型、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡により行った。また、作製したデバイスの特性は、低温プローブを用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 原子 1 層 2 次元シートの絶縁基板上への直接合成

原子 1 層 2 次元シートであるグラフェンは一般に、金属表面へ化学気相堆積(CVD)合成される。合成したグラフェンをデバイス応用

するには、絶縁基板上に転写することが必要不可欠であるが、この場合転写過程において欠陥や不純物が混入されるため、グラフェンの結晶性が著しく低下することが問題となっていた。これに対して、本研究では本研究独自に開発した急速加熱プラズマ CVD 法を利用することで、グラフェンが触媒金属のニッケルと下地の絶縁基板である酸化シリコン基板の界面に合成することを見出した。最終的に、残留したグラフェン上部のニッケル層を除去することにより、グラフェンの絶縁基板上への直接合成を実現した (図 1)。ラマンスペクトルの 2D バンドと G バンドの強度比のマッピング測定結果から、本手法で合成したグラフェンが基板面内全体にわたりほぼ単層あるいは二層程度の極めて薄いグラフェン膜で構成されていることが判明した。本結果はグラフェンの電子デバイス応用に向けて重要な成果と言える。さらに、プラズマ条件を最適化することにより、グラフェンシートの各ドメインが六角形構造をとるヘキサゴナルドメイングラフェンの直接合成も実現した。ヘキサゴナルドメイングラフェンは、グラフェン自体の結晶性が高く、かつグラフェンが単結晶で成長した場合にのみ

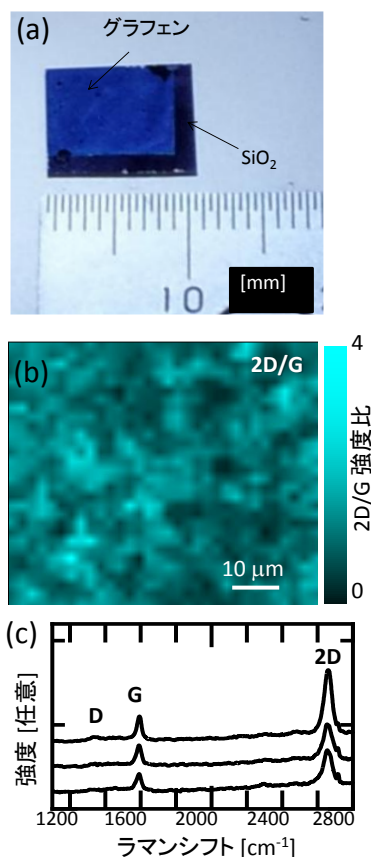


図 1: 絶縁基板上に直接合成したグラフェンの (a) 基板全体の光学写真, (b) ラマン分光分析の 2D/G 強度比マッピング, (c) 典型的なラマンスペクトル。

現れる形状であるため、この結果は、本手法で合成したグラフェンが極めて結晶性の高い単結晶グラフェンであることを示す証拠と言える。

(2) グラフェンナノリボンの集積化合成

原子1層2次元シート状のグラフェンは高いキャリア移動度を示す一方で、バンドギャップを持たないという特徴を有している。このバンドギャップがゼロであることは、グラフェンを半導体デバイスとして応用する際に大きな問題となっている。これに対して近年、2次元シート形状のグラフェンが疑似1次元形状をとった構造であるグラフェンナノリボンに有限のバンドギャップが発現することが報告された。しかしながら、グラフェンナノリボンの構造制御合成、及びその集積化は実現されていなかった。そこで、本研究において独自に開発した急速加熱プラズマCVD法を用い、さらに初期触媒としてナノバー形状のニッケル(ニッケルナノバー)を利用することで、ニッケルナノバーからグラフェンナノリボンが直接合成することを発見した。さらにそれらが、電極間を架橋した形状をとること、及び部分的にはあるが、基板に対して垂直方向に配向成長していることが判明した。また、詳細な電気伝導特性評価を行った結果、本研究で合成に成功したグラフェンナノリボンが、明確な電流オンオフ比(10,000以上)、及び伝導ギャップを有することを明らかとした。あらかじめ初期のニッケルナノバー構造を集積化することで、グラフェンナノリボンが等間隔に配列合成した形状の多チャンネルグラフェンナノリボントランジスタの集積化にも成功した。このよ

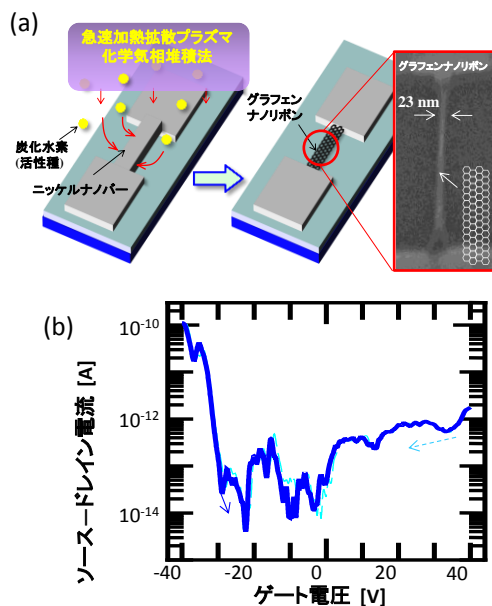


図 2: デバイス上への架橋グラフェン直接合成の(a)概略図と(b)典型的なデバイス特性。

うなグラフェンナノリボンの構造、合成位置、及び成長方向を制御して合成した成果は本研究が世界で初めてのものである(図2)。このため本成果は、グラフェンを用いた半導体デバイス応用の実用化に大きく貢献できるものと期待できる。

以上の結果より、原子1層2次元炭素シート、あるいはその類似形状の原子1層1次元炭素シートに関して、垂直配向合成と革新的デバイス応用を実現したと言える。

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. T. Kato and R. Hatakeyama, "Site- and Alignment-Controlled Growth of Graphene Nanoribbons from Nickel Nanobars", *Nature Nanotechnology*, 査読有, Vol. 7, No. 10, pp.651-656, 2012, DOI: 10.1038/nnano.2012.145.
2. T. Kato and R. Hatakeyama, "Direct Growth of Doping-Density-Controlled Hexagonal Graphene on SiO₂ Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD", *ACS Nano*, 査読有, Vol. 6, No. 10, pp. 8508-8515, 2012, DOI: 10.1021/nn302290z.
3. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, "Plasma-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, Vol. 44, No. 17, pp. 174004-1-21, 2011, DOI:10.1088/0022-3727/44/17/174004.

[学会発表] (計34件)

1. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Direct Growth and Integration of Graphene Nanoribbon", 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県, 2013年3月28日.
2. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Integration of High Performance Graphene Nanoribbon Field Effect Transistors", The 44th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Tokyo, 2013年3月13日.
3. T. Kaneko, S. Takahashi, and T. Kato, "Synthesis of Nanocarbon-Nanoparticle Conjugate Using Gas-Liquid Interfacial Non-Equilibrium Plasmas (Invited)", 1st International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies, Tokyo, 2013年3月6日.
4. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko,

- “Growth and Functionalization of Graphene and Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Technology (Invited)”, 2013 Workshop on Plasma & Nano Technology, Chuncheon, Korea, 2013年1月29日.
5. R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, “Structure-Controlled Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes Using Plasma Technology (Invited)”, 2013 Workshop on Plasma & Nano Technology, Chuncheon, Korea, 2013年1月28日.
 6. T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Growth and Integration of Graphene Nanoribbon by Rapid-Heating Plasma Chemical Vapor Deposition (Invited)”, The Second International Conference on Small Science (ICSS 2012), Orlando, USA, 2012年12月17日.
 7. T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Controllable Growth of Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Chemical Vapor Deposition (Invited)”, 2nd International Conference on Nanotek and Expo, Philadelphia, USA, 2012年12月3日.
 8. T. Kato and R. Hatakeyama, “Controllable Graphene Growth Using Novel Plasma Catalytic Deposition (Invited)”, 34th International Symposium on Dry Process (DPS2012), 東京都, 2012年11月16日.
 9. T. Kato and R. Hatakeyama, “Advanced Plasma CVD for Structural-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotube and Graphene (Invited)”, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 神奈川県, 2012年9月25日.
 10. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, “Direct Growth of Hexagonal Domain Graphene on SiO₂ Substrate”, 第43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, 宮城県, 2012年9月7日.
 11. T. Kato and R. Hatakeyama, “Direct Growth of High-Quality Mono-Layer Graphene on Insulating Substrate by Advanced Plasma CVD”, IEEE Nano2012, Birmingham, UK, 2012年8月20日.
 12. T. Kato and R. Hatakeyama, “Uniform Single-Layer Graphene Growth on SiO₂ Substrate by Diffusion Plasma CVD and its Growth Mechanism”, Thirteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT12), Brisbane, Australia, 2012年6月27日.
 13. 加藤 俊顕, 畠山 力三, “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”, 第59回応用物理学関連連合講演会, 東京都, 2012年3月15日.
 14. 加藤 俊顕, 畠山 力三, “シリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成と成長機構”, 第59回応用物理学関連連合講演会, 東京都, 2012年3月15日.
 15. T. Kato and R. Hatakeyama, “Direct Fabrication of High-Quality Single-Layer Graphene on SiO₂ 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, 東京都, 2012年3月6日.
 16. T. Kato and R. Hatakeyama, “Growth and Functionalization of High-Quality Graphene by Diffusion Plasma Processing (Invited)”, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 神奈川県, 2011年12月19日.
 17. 加藤 俊顕, 畠山 力三, “プラズマ CVDによるグラフェン合成と構造制御”, Plasma Conference 2011 (プラズマ・核融合学会第28回年会/応用物理学会第29回プラズマプロセッシング研究会/日本物理学会(領域2)2011年秋季大会), 石川県, 2011年11月22日.
 18. T. Kato, L. Jiao, X. Wang, H. Wang, X. Li, L. Zhang, R. Hatakeyama, and H. Dai, “Effects of Room Temperature Plasma Treatment on the Selective Edge Functionalization of Graphene Nano Ribbon”, 第41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, 東京都, 2011年9月5日.
 19. T. Kato, L. Jiao, X. Wang, H. Wang, X. Li, R. Hatakeyama, and H. Dai, “アンモニアプラズマによる室温グラフェンエッジ修飾及びドーピング”, 平成23年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形県, 2011年8月29日.
 20. 加藤 俊顕, 森川 昌登, 畠山 力三, “プラズマ CVD 中グラフェン合成におけるプラズマ効果”, 平成23年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形県, 2011年8月29日.
 21. T. Kato, L. Jiao, X. Wang, H. Wang, X. Li, L. Zhang, R. Hatakeyama, and H. Dai, “Selective Edge Functionalization of Graphene by Room Temperature Mild Plasma Treatment”, 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Cambridge, UK, 2011年7月10日.
- 〔図書〕 (計3件)
1. T. Kato and R. Hatakeyama, InTech, “Recent Progress of Plasma CVD for Structure Controlled Growth of

Single-Walled Carbon Nanotubes”
「Recent Progress in Carbon Nanotube
Research」, edited by Satoru Suzuki, pp.
89-108, 2013.

2. T. Kato, R. Hatakeyama, and Y. Osanai,
CRC Press (Taylor & Francis Group),
“Fabrication of Stable N-Type Thin-Film
Transistor with Cs Encapsulated
Single-Walled Carbon Nanotubes”,
「Nanoelectronic Device Applications
Handbook」, edited by J. E. Morris & K.
Iniewski, pp. 499-502, 2013.
3. R. Hatakeyama and T. Kato, CRC Press,
Taylor & Francis Group, “Structure Control
of Single-Walled Carbon Nanotubes by
Plasma CVD”, 「Plasma Processing of
Nanomaterials」, edited by R. M. Sankaran,
pp. 219-230, 2011.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

1. 名称：グラフェン構造体及びそれを用いた半導体装置並びにそれらの製造方法
発明者：畠山 力三, 加藤 俊顕
権利者：同上
種類：特許権
番号：特願 2011-264157
出願年月日：2011 年 12 月 1 日
国内外の別：国内
2. 名称：単層カーボンナノチューブの製造方法
発明者：畠山 力三, 加藤 俊顕
権利者：同上
種類：特許権
番号：特願 2011-225534
出願年月日：2011 年 10 月 13 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.plasma.ecei.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 俊顕 (KATO TOSHIAKI)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20502082

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者
なし