

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656039

研究課題名(和文) グラフェン層に挟まれたフラーレン分子のマニピュレーション

研究課題名(英文) Manipulation of fullerene molecules in graphene films

研究代表者

吉村 雅満 (Yoshimura, Masamichi)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40220743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：炭素六員環の単層シート状のグラフェンと球状構造のフラーレンからなる複合構造を作製し、プローブ顕微鏡を用いて機械的な性質を調べた。独自の化学気相成長装置を用い、銅基板表面構造と成長核密度を制御することで0.5 mmの単結晶グラフェンの合成に成功した。グラファイト上にモノレイヤーフラーレン膜を形成し、フラーレン層での摩擦低減を分子レベルで確認した。現在開発中のグラフェンのクリーン転写技術が進めば、グラフェン/フラーレン/グラフェンのモデルシステムが構築でき、グラフェン層間でのナノマニピュレーション技術が実現できる。

研究成果の概要(英文)：A composite structure consisting of graphene layers and fullerene molecules is fabricated and their mechanical properties are investigated by scanning probe microscopy (SPM). A large size of graphene (~0.5 mm) has been synthesized by controlling the substrate morphology as well as the density of nuclei using a custom-made chemical vapor deposition apparatus. Monolayer fullerene films are successfully grown and the surface is characterized by friction force microscopy. It was found that the fullerene layers show lower friction than the graphite surface. The clean transfer method enables us to fabricate graphene/fullerene/graphene model structure for the development of nano-manipulation in the nano-space sandwiched between graphenes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：グラフェン フラーレン ベアリング 摩擦

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェン1枚がスコッチテープによる機械的な剥離により形成できるとの衝撃的な報告以来、グラフェンの物理、化学及びセンサー、デバイス応用が急激に発展している(2010年のノーベル賞に象徴される)。特に最近では、化学気相成長(CVD)法により、ウェハスケールの広面積グラフェンが合成され、これがPMMAを用いて化学的に単離でき、FETデバイスや化学・バイオセンサー、レゾネータ等への幅広い応用が試みられている。一方、単離プロセスにおける水吸着層を残したままマイカ上にグラフェンを転写すると、水吸着層がサンドウィッチされた新規な構造が観察されている。

さて、カーボンナノチューブに内包されたフラーレン、いわゆるピーポッドが、加熱によりナノチューブに変化するという驚くべき研究は記憶に新しく、ナノスペースでの化学反応の特異性・新規性が注目されている。申請者はこれまでにプローブ顕微鏡を用いた固体表面上の原子・分子吸着の研究を行い、フラーレンもそのターゲット分子としてきた。最近では、不完全ながらグラフェンの化学的単離の経験もあり、本サンドウィッチ試料の作製の着想に至り、グラフェン層間という新規なナノスペースを舞台とした新たな科学技術を開拓するという本研究を立案するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、グラフェン/フラーレン/グラフェン構造を作製し、これに外部から電気的、あるいは機械的刺激を加えることにより、グラフェンにサンドウィッチされたフラーレンの挙動に関して、プローブ顕微鏡を用いて調べる。電気的刺激は、トンネル顕微鏡による電圧パルスにより、あるいは、機械的な挙動は、原子間力顕微鏡、摩擦顕微鏡により、摩擦力やフォースカーブを測定することにより行う。このように本研究はグラフェンとフラーレンからなる構造体の物性を調べることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) グラフェン/フラーレン/グラフェンの作製と構造評価

CVD成長グラフェン/Cu上を用いる。試料作製には、PMMAを用いた転写技術を用いる。すなわちグラフェン/CuにPMMAをコーティングし、0.5M塩化鉄でCuを溶かしPMMAに固定されたグラフェンを得る。このグラフェンをゆっくりとすくい上げ、シリコン基板上に転写し、加熱によりPMMAを取り除く(完全に取り除くことが必要である)。この表面にフラーレンを蒸着装置を用いて蒸着し、さらに

この上に再度グラフェンを転写し、サンドウィッチ構造を観察させる。

#### (2) 摩擦顕微鏡(FFM)及びフォースカーブ測定による、機械的特性の測定

グラファイト(多層)間に挿入されたフラーレン分子の潤滑作用については、MiuraらによりFFM測定が行われており、また1層から5層までのグラフェンについては、CarpickらによるFFMやフォースカーブの研究が報告されている。後者では、グラフェンが「しわ」となってスライドするPuckering effectが明瞭に示されている。本研究は、グラフェン間にフラーレン分子が介在するという究極の試料構造であり、従来の研究を考え合わせると、Puckering effectが生じない可能性もあり、これらと比較することはナノ摩擦現象の解明にとって極めて重要である。

### 4. 研究成果

(1) 大面積・高品質のグラフェンの合成  
当初市販のグラフェンを使用する予定であったが、粒界や粒子状欠陥が多く本研究では不適と判断し、グラフェンの合成を独自に行うことにした。3気圧という高圧でCu基板処理を施すことで表面形態を制御(Fig.1(a,b))し表面にステップ&テラスを形成する。成長核密度を低減することにより、0.5mmサイズの単層グラフェン(Fig.1(c))の合成に成功した。また核となる不純物にも着目し、シリコンを含むことなどマイクロな結晶成長のメカニズムを提案した。

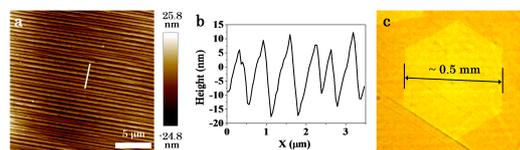


Fig.1. Cu基板構造制御による大面積グラフェン成長

#### (2) C60/HOPG構造の作製

蒸着装置を自作し、HOPG基板上にシングルレイヤーのフラーレン薄膜を形成することに成功した(Fig.2)。この表面を摩擦顕微鏡で観察することにより、スティックスリップに起因する分子構造の確認と摩擦力像の取得を行った。C60/HOPG上でC60分子はグラファイト表面に比べて小さな摩擦力を示すことが分かった。また押し込み力は極めて弱くすることが必要であることが分かった。これはグラファイト表面とC60表面との相互作用が非常に小さいことを意味する。

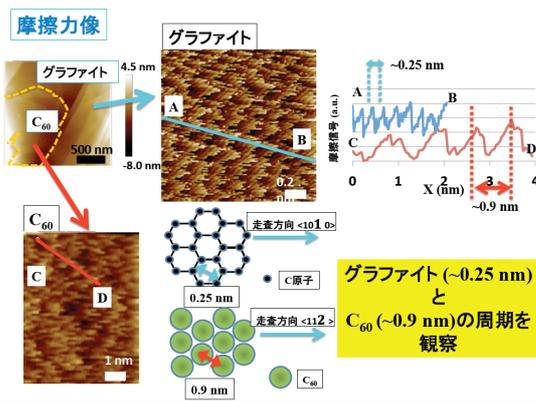


Fig. 2 C60/HOPG 表面の摩擦力測定

(3) グラファイト/C60/グラファイト構造  
 (1) で合成したグラフェンを PMMA を用いて基板に転写しその後 PMMA をアセトンで除去した。その表面を観察したところ、表面に多量の不純物 PMMA の残存が光学顕微鏡やラマンマッピング、原子間力顕微鏡から確認された。Fig. 3 は穴状基板に転写したグラフェンの SEM 像及び AFM 像を示す。グラフェンは六角形をしており、そのサイズはおおよそ 50 ミクロンである。グラフェンの存在する部分で得られたフォースカーブ (Fig. 4) を解析すると、これまでに機械的剥離法で準備されたグラフェンの測定値よりも大きな値を示した。これは、本研究での転写プロセスにより付着した PMMA などの不純物の影響によるものと考えられる。

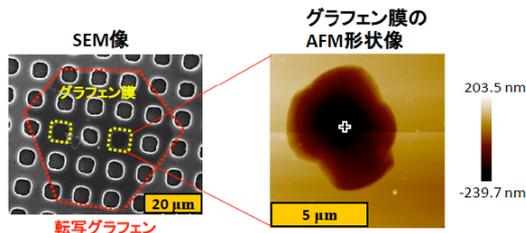


Fig. 3 穴状基板へのグラフェン転写

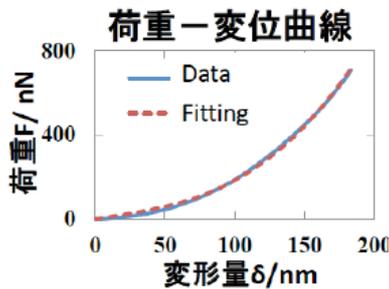


Fig. 4. グラフェンの荷重変位曲線

(4) 以上のように高品質グラフェンの成長から研究を遂行することが必須と考えた。また、グラフェンのクリーン転写技術については UV 露光なども含めてまだ研究開発中である。ただ、この技術が成功すれば、グラフェン/C60/グラフェンの形成と測定は直ちに行

いたい。

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 5 件)

- 1) S. Suzuki, C-C. Lee, T. Nagamori, T. R. Scibli, M. Yoshimura, “Nondegradative Dielectric Coating on Graphene by Thermal Evaporation of SiO<sub>2</sub>”, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 125102-1-5. DOI:10.7567/JJAP.52.125102.
- 2) R. Tiwari, M. Ishihara, J. N. Tiwari, M. Yoshimura, “Thermal Transformation of Carbon Hybrid Materials to Graphene Films”, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 6522-6526. DOI:10.1021/am401805u
- 3) Y. Matsuoka and M. Yoshimura, “Effect of catalytic metals of various element on synthesis of graphite-capped, vertically aligned carbon nanotube arrays”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 045501-1-5. DOI:10.7567/JJAP.53.045501
- 4) G. Rius, A. H. Tabavi, N. Mestres, O. Eryu, T. Tanji, M. Yoshimura, “Focused Ion Beams as a Tool for Graphene Technology: Structural Study of Processing Sequence by Electron Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 02BC22-1-7. DOI:10.7567/JJAP.53.02BC22
- 5) S. Jo, S. Suzuki and M. Yoshimura, “Effect of solid-state polymerization on crystal morphology of a type of polydiacetylene single crystal”, THIN SOLID FILMS 554 (2014) 154-157. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.05.055

[学会発表] (計 5 件)

- 1) 吉村雅満、表面偏析および CVD 法によるグラフェンの合成、日本物理学会 2013 年秋大会 (招待講演)、2013.9.25、徳島大学
- 2) S. Seiya, T. Nagamori, Y. Matsuoka, M. Yoshimura, “Nucleation Suppression in CVD Growth of Graphene on Cu by High Pressure Pre-annealing”, 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.3, Boston, USA
- 3) T. Nagamori, S. Suzuki, Y. Matsuoka, M. Yoshimura, “Sub-millimeter-sized single crystal graphene grown by atmospheric chemical vapor deposition”, ACSIN-12 & ICSPM21, 2013.9.6, Tsukuba, Japan
- 4) Duc Dung Nguyen and Masamichi Yoshimura, “Rapid growth of large-area and uniform graphene films via low-vacuum thermal annealing”, The 5<sup>th</sup> international Conference on Recent Progress in Graphene Research 2013.9.9-13, Tokyo, Japan

5) Duc Dung Nguyen and Masamichi Yoshimura, “Controlled synthesis of large-area and uniform graphene film under low vacuum using rapid thermal annealing”, 2013 MRS Fall Meeting, 2013.12.3, Boston, USA

[その他]

ホームページ

<http://www.toyota-ti.ac.jp/Lab/Zairyo/surface/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉村雅満 (YOSHIMURA, Masamichi)

豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40220743