

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600029

研究課題名(和文)ペンタセン気相重合法によるグラフェンナノリボンの触媒レス生成とその素子応用

研究課題名(英文)Catalystless formation of graphene nanoribbon by pentacene gas phase polymerization and its device application

研究代表者

部家 彰 (Heya, Akira)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80418871

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：触媒なしでグラフェン膜を大面積作製するホットメッシュ堆積(HMD)法を提案し、ペンタセンの分解反応・気相重合反応、および、グラフェンオンペンタセン(GOP)構造の電荷移動機構の解明を試みた。ペンタセンはメッシュ温度( $T_{\text{mesh}}$ )が1300以上で分解した。 $T_{\text{mesh}}=1400$ で作製した膜の主な分子はジヒドロペンタセンであった。メッシュ-基板間距離( $D_{\text{ms}}$ )を変化させると、作製した膜の光吸収スペクトルのピーク位置が変化し、気相重合反応数が膜構造に影響を与えており、 $D_{\text{ms}}$ の制御により有機膜の分子構造を制御できる可能性が見出された。GOP構造は速度変調型高周波デバイスとして期待できる。

研究成果の概要(英文)：Hot mesh deposition (HMD) method was proposed for large area deposition of a graphene film without catalysts. The decomposition reaction of pentacene, a gas phase polymerization reaction and the mechanism of charge transfer for the graphene on pentacene (GOP) structure were investigated.

The pentacene molecules were decomposed above mesh temperature of 1300. Main decomposed molecule was the dihydropentacene. When the distance between the mesh and substrate ( $D_{\text{ms}}$ ) was changed, the peak positions of optical absorption spectra changed. Therefore,  $D_{\text{ms}}$  (the number of gas phase polymerization reactions) influenced on structural property, and the molecular structure of the organic film can be controlled by  $D_{\text{ms}}$ . The GOP structure is expected as an ultrahigh-frequency-rate modulation device.

研究分野：半導体物性

キーワード：グラフェン 触媒レス ナノリボン 接触分解 分解種 気相重合

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し、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、学術的に重要な検討課題である。しかし、グラファイト剥離やSiC熱処理、酸化グラフェンの還元などの従来法は一長一短があり、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。

本申請者が提案するホットメッシュ堆積 (HMD) 法 (図1) では原料にペンタセン (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) などの6員環構造を持つ低分子を用いることで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、分解反応を制御し、気相中で重合することでグラフェン (GS、GNR) を形成できると予想される。

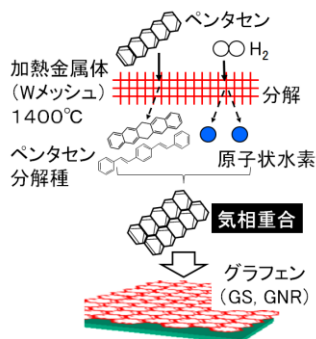


図1 HMDの概念図

加熱金属メッシュでペンタセンを分解し気相重合によりGS、GNRを形成する

2. 研究の目的

石英基板上に触媒なしで直接グラフェン膜を大面積堆積するHMD法を提案し、ペンタセンの分解反応・気相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そのキャリア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気相重合させることで、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、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ダイナミクスを検討する、ことである。

3. 研究の方法

①ペンタセン分解種の気相中での衝突回数  
の算出

ペンタセン分解種を気相中で気相重合させ、GSもしくはGNRを作製するが、そのサイズ・形状は基板に到着するまでの重合反応回数で決まる。そこで、ガス圧とメッシュ-基板間距離 D<sub>ms</sub> をパラメータとして衝突回数を算出した。

②ペンタセン供給・分解機構の設計・作製

ペンタセン分解種が気相中でどのように重合反応するかを調べるため、ペンタセンの供給・分解機構を作製し、D<sub>ms</sub> を10~700mmの範囲で制御できるようにした (図2)。

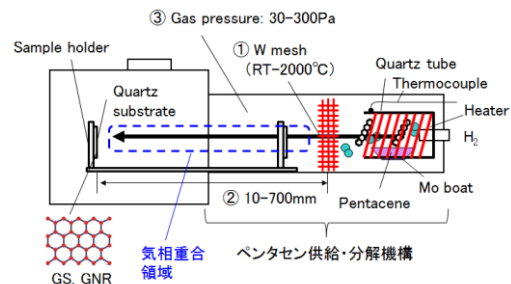


図2 HMD装置と検討項目

③メッシュ温度依存性の検討

金属上でのペンタセンの分解反応を明らかにし、分解種の種類・比率などを制御することを目的に、金属メッシュの温度を変化させ、ペンタセン分解種が変化するかを調べた。金属メッシュにタングステン (W) を用いてメッシュ温度 (T<sub>mesh</sub>) と分解種の種類の変化について検討した。具体的にはT<sub>mesh</sub>をRT~1400°Cと変化させて石英基板上に形成したペンタセン由来有機膜をGC/MS測定により分解種を同定した。

④メッシュ-基板間距離依存性の検討

上の結果をもとにGSおよびGNRの形成を試みた。ガス圧を30Paと固定し、D<sub>ms</sub>を10~140mmと変化させて分解種の気相中の衝突回数 (反応回数) 依存性を評価した。作製した膜の評価は光吸収測定より行った。

⑤成膜時の原子状水素の効果の検討

基板上に飛来した原子状水素によりペンタセンが基板上で分解している可能性もあるため、成膜時の原子状水素の効果を検討した。具体的にはペンタセン膜を石英基板上に作製し、原子状水素を照射したときのペンタセン膜の変化を調べた。

⑥ペンタセンオングラフェン (GOP) 構造の検討

GOP構造における電荷の挙動をエネルギーバンド図から検討した。また、ペンタセンとグラフェンの界面でのC原子の配列について検討し、歪みの効果についても検討した。

4. 研究成果

①分解種の気相中での衝突回数の D<sub>ms</sub> 依存性を図3に示す。気相重合反応率を0.001%と仮定し、メッシュと基板との距離300mmのとき、長さ1μmのアームチェア型およびジグザグ型ナノグラフェンで67Paおよび40Paと見積もられた。

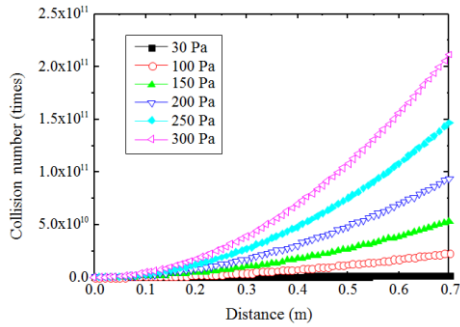


図 3 各ガス圧における分解種の衝突回数  $D_{ms}$  依存性

②ペンタセンの供給・分解機構を作製し、基板との距離を 10~700mm の範囲で制御できるように、既存装置の改造を行った。

③分解種のメッシュ温度依存性の検討し、メッシュ温度が 1300°C で分解するが、その温度より低くてもペンタセン膜の結晶構造が変化することを明らかとした (図 4, 5)。1400°C でペンタセン分子を分解し、その堆積前駆体を用いて形成した有機膜のシート抵抗を測定した結果、ペンタセン膜に比べて、6 桁高い抵抗値を示した (図 6)。GC/MS 測定の結果からこの膜の主な構成分子はジヒドロペンタセンであった。

④  $D_{ms}$  を変化させて作製した膜の光吸収スペクトルを図 7 に示す。 $D_{ms}$  が変化すると吸収ピーク位置が変化し、 $D_{ms}$  (気相重合反応数) が膜構造に影響を与えていることが明らかとなった。雰囲気ガスや  $D_{ms}$  の制御により有機膜の分子構造を制御できる可能性が見出された。

⑤ 図 8 はペンタセン膜を原子状水素処理したときのエッチング深さを示している。HMD においてペンタセンの分解が起こった  $T_{mesh}=1400^\circ\text{C}$  の条件ではペンタセンのエッチングは起こらず、ペンタセンの分解は主に W メッシュ上で起こっていることが確認されたが、 $T_{mesh}=1700^\circ\text{C}$  (原子状水素密度が高い場合) ではペンタセン膜のエッチングが起こることも明らかになった。さらに、He ガスを用いた場合、 $T_{mesh}=1400^\circ\text{C}$  でもペンタセンの分解は起こらず、 $\text{H}_2$  ガスの存在がペンタセンの分解に影響していることも示された。

⑥ GOP 構造のエネルギーバンド図を図 9 に示す。図中のエネルギーは文献値を用いている。ゲート電圧  $V_g$  がある値以上になるとグラフェン中の正孔がペンタセンに移動する。正孔はグラフェン中では移動度が高く質量を持たなかったが、ペンタセンに移動すると有効質量を持つようになり移動度がグラフェン中よりも小さくなる。その後、正孔が蓄積されるに伴い、ペンタセン中のポテンシャルの傾斜が穏

やかに正孔はグラフェンへ移動し、再び高い移動度を持つようになると考えられる。この構造を用いることで速度変調型のデバイ

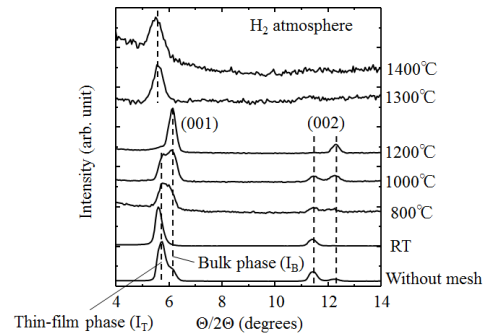


図 4 メッシュ温度を変化させ作製したペンタセン系有機膜の X 線回折パターン

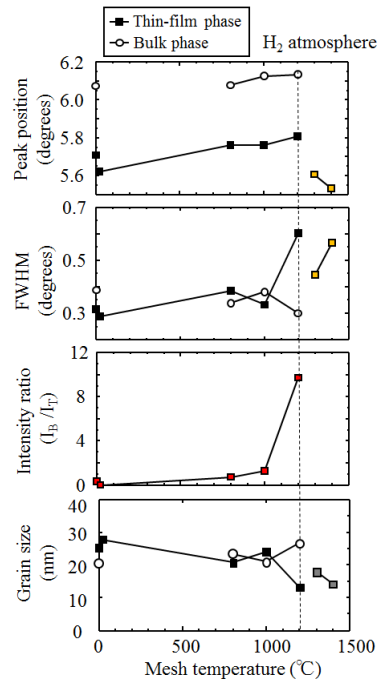


図 5 XRD パターン (図 4) から得たピーク位置、半値幅、バルク相、薄膜相の強度比、Scherrer の式から算出した結晶粒径のメッシュ温度依存性

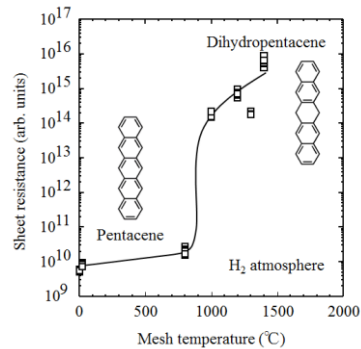


図 6 メッシュ温度を変化させ作製したペンタセン系有機膜のシート抵抗値

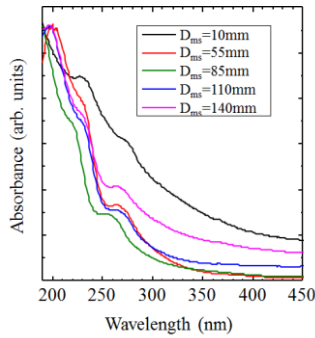


図 7 光吸収スペクトルの  $D_{ms}$  依存性

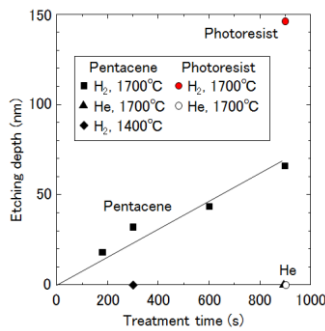


図 8 ペンタセン膜の原子状水素処理した際のエッチング深さ

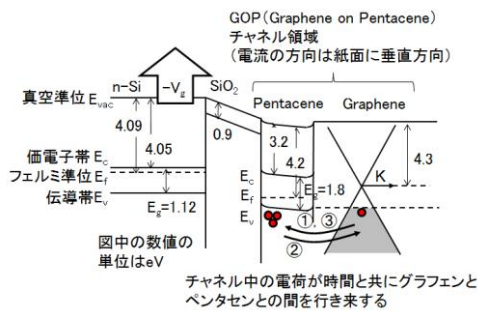


図 9 GOP 構造のエネルギーバンド図とペンタセン/グラフェン界面における電荷の挙動

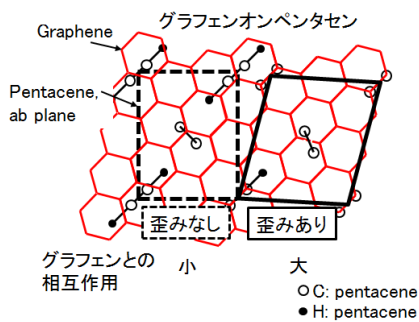


図 10 ペンタセンと GS の原子配列

スの作製が可能であると考えられる。この構造ではゲート電極に  $+V_g$  を印加した場合、電子がキャリアとなり同様の効果を生じると考

えられ、このことから正負どちらのゲート電圧でも動作するデバイスの実現も期待できる。

図 10 に GOP 構造におけるペンタセンとグラフェンの構成元素の配列を示す。グラフェンとペンタセン間に働くのはファンデルワールス力であり、ペンタセンとグラフェンはそれぞれの分子構造を取るが、ペンタセンとグラフェンを化学結合させることで、グラフェンに歪みを導入することができ、グラフェンとペンタセン間の電荷移動に影響を与えることが予想された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

①Akira Heya and Naoto Matsuo, Properties of Pentacene-Based Films Prepared Using a Heated Tungsten Mesh, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 570, 2014, 20-26  
DOI: 10.1016/j.tsf.2014.08.044

②Akira Heya and Naoto Matsuo, Etching of Pentacene Film Using Atomic Hydrogen Generated on Heated Tungsten, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 53, 2014, 058002-1-3  
DOI: 10.7567/JJAP.53.058002

[学会発表] (計 3 件)

①平野峻、部家彰、松尾直人、ホットメッシュ堆積法によるペンタセン系有機膜の形成、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 12 日、東海大学 (神奈川県平塚市)

②平野峻、部家彰、松尾直人、加熱触媒体によるペンタセン分解と膜特性、材料物性工学談話会 (金属学会関西支部)、2015 年 1 月 28 日、京都大学 (京都府京都市)

③平野峻、部家彰、松尾直人、グラフェン・オン・ペンタセン構造の提案とその作製の検討、日本金属学会 2014 秋季講演大会、2014 年 9 月 26 日、名古屋大学 (愛知県名古屋市)

[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