

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：82718

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420692

研究課題名(和文)原子ステップ・デコレーションを用いた自己組織化によるグラフェン・ナノワイヤの作製

研究課題名(英文)Self organized graphene wire grown on atomic flat stepped substrate

研究代表者

金子 智 (Kaneko, Satoru)

神奈川県産業技術センター・電子技術部・主任研究員

研究者番号：40426359

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは様々な応用が期待されている物質であるが、製膜温度が1000°Cを超える・触媒が必要である等、その作製方法が確立されていない。本研究では、製膜中に酸素を導入して、余剰炭素が除去された高品質な炭素系薄膜を生成することを試みた。しかし、酸素では酸化作用が強く成膜速度が極端に落ちることが分かった。そこで、二酸化炭素雰囲気での成膜を試みたところ、グラフェン膜の絶縁基板上への直接成膜が可能になった。この手法は触媒を必要としないため、従来のように金属触媒からのグラフェン膜の転写が不要となる。本手法では一般的には安定と思われる二酸化炭素が成膜中の真空では酸化剤として作用している。

研究成果の概要(英文)：After the discovery of graphene, variety of application is expected, however, it requires more than 1,000 C of substrate temperature, and metal catalyst, many study has been still explored to find better method of making graphene.

In this study, we used oxygen atmosphere to deposited graphene by pulsed laser deposition method. In oxygen atmosphere, at high temperature of substrate, oxidative etching must be dominant and result in severe oxidization and quite slow deposition rate. Carbon dioxides was employed instead of oxygen, and layer by layer growth was observed by atomic force microscopy (AFM). While film transfer is usually required by one prepared on metal catalyst, this method skip the transfer from catalyst since this method offer direct growth on insulating substrate. Carbon dioxides is known as oxidant.

研究分野：薄膜、微細加工

キーワード：グラフェン レーザー蒸着法 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

シリコンの100倍の移動度や鉄鋼の200倍の強度を示すグラフェンは様々な応用が期待され、理論から実用に移る時期であるが、製膜温度が1000℃を超える・触媒が必要である等、その作製方法が確立されていない。主に用いられている化学気相法(CVD)法では金属触媒が不可欠であり、デバイス化には膜の転写が必要である。絶縁基板上への直接成長が可能になれば膜の転写が不要となる。

2. 研究の目的

原子ステップ端の化学的・物理的修飾(原子ステップ・デコレーション)を用いた自己組織化グラフェン・ナノワイヤの作製技術を確立する。数多くの研究があるが粒径の大型化・低温成長等の問題は解決されていない。本研究では製膜中に敢えて酸素を導入して酸化分解により高品質な炭素系材料膜を作製する。

3. 研究の方法

本研究では申請者等が独自に開発した原子テラス幅の異なるサファイア基板(特許3015261号)上に、図1に示すように酸素雰囲気中のレーザー蒸着製膜を行う。

原子ステップ修飾による結晶核形成と酸素分解による余剰炭素除去を用いることで、図2に示すような低温でのグラフェン自己

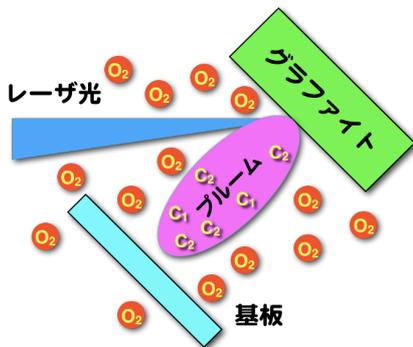


図1 酸素雰囲気でのレーザー蒸着法による成膜

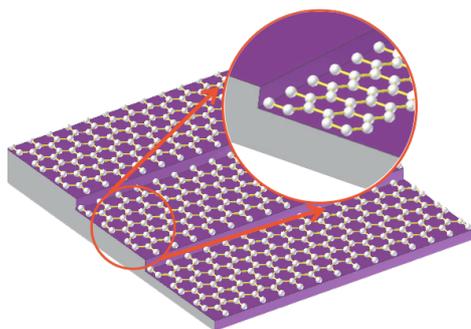


図1 ステップ基板を用いた成膜

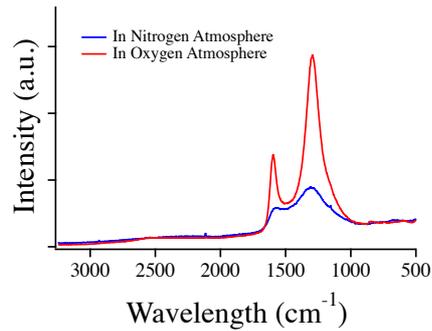


図3 窒素雰囲気と酸素雰囲気で作成した炭素薄膜のラマン

組織化を目指す。ステップ基板端での成膜ではステップ端からの薄膜成長が期待される。炭素クラスターと原子ステップ端との分子同力学的考察を参考に、各種サーキュレンから最適な炭素クラスターを生成するターゲット材を選択する。

4. 研究成果

パルスレーザー蒸着法を用いて、窒素および酸素ガス雰囲気でのグラフェン作成を試みた。窒素では堆積速度も速く厚い膜が短時間で成長したが、ラマン分光による観察ではグラファイトではなくダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)に近い薄膜の成長が確認された。また、DLCの成膜時に観察される応力による剥離が確認された。また、酸素雰囲気での成膜では、酸素により酸化作用が強すぎるため成膜速度は極端に遅くなった。酸素雰囲気での分圧を変えた実験を行なったが、ラマンによる評価ではグラフェン成長は観察されなかった(図3)。

二酸化炭素は燃焼の後に生成される気体で比較的安定と思われる物質であるが、1800年代から酸化剤としても知られていた。そこ

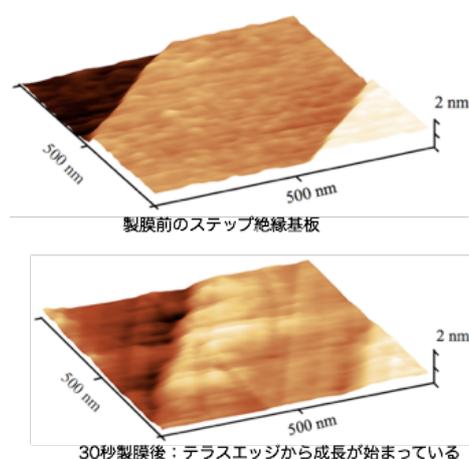


図4 ステップ基板上での初期成長膜の原子間力顕微鏡像

で、二酸化炭素雰囲気での成膜を試みたところ、ラマンによりグラフェンの成長が確認された。更に基板としてチタン酸ストロンチウムを用いたところ、平坦な膜成長が確認され、ステップ基板では1層ごとに成長していく「layer by layer 成長」が観察された。この成長は、通常のステップ端からの成長ではなく、テラス端から成長が始まっている。現在、更に基板温度の低温化を試みている。

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. Satoru Kaneko, Takeshi Ito, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Shigeo Yasuhara, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Layer-by-Layer Growth of Graphene on Insulator in CO₂ Oxidizing Environment ACS Omega 査読有, 2, 2017, 1523-1528, DOI: 10.1021/acsomega.7b00140
2. Satoru Kaneko, Kazuo Satoh, Yu Motoizumi, Yoshitada Shimizu, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Manabu Yasui, Shalima Shawuti, Musa M. Can, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Tamio Endo, Graphitic Growth on Pencil Drawn Paper Irradiated by Femtosecond Laser Nanoscience and Nanotechnology Letters, 査読有, 8, 2016, 1-4, doi:10.1166/nnl.2016.2219
3. Satoru Kaneko, Yoshitada Shimizu, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Yasuhiro Naganuma, Toru Katakura, Kazuo Satoh, Mikio Ushiyama, Seiji Konuma, Yuko Itou, Hirofumi Takikawa, Goon Tan, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, 55, 2016, 01AE24 doi.org/10.7567/JJAP.55.01AE24

[学会発表] (計8件)

1. 【招待講演】 Multi Graphene Growth on Sliver-Halide Print Paper Irradiated by Femtosecond Laser Satoru Kaneko, Kazuo Satoh, Yoshitada Shimizu, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Manabu Yasui, Hirofumi Takikawa, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Tamio Endo The 23rd International Conference on Composites / Nano Engineering (ICCE - 23) July 12-18 2015, Chengdu, China
2. 【招待講演】 Multi-graphene Growth on 10B Pencil Drawing Print Paper Irradiated by Femtosecond Laser

Satoru Kaneko

IUMRS-ICAM2015 (International Conference on Advanced Materials) Oct. 24 - 30 (26) 2015, Jeju, Korea

3. 【招待講演】 Graphen Growth:10B Lead Pencil, Print Paper, and Femtosecond Laser Satoru Kaneko, Takeshi Rachi, Manabu Yasui, Yoshitada Shimizu, Satomi Tanaka, Chihiro Kato, Kazuo Satoh, Shalima Shawuti, Musa Can, Tamio Endo International Conference on Microwave and Photonics (ICMAP2015) Dec. 11 - 13 (13) 2015, Dhanbad, India
4. 【基調講演】 Laser Irradiation: from graphen growth to nanostructure fabrications Satoru Kaneko, Yoshitada Shimizu, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Manabu Yasui, Yu Motoizumi, Hirofumi Takikawa, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Kazuo Satoh and Tamio Endo International Conference on Nanoscience, Nanotechnology & Advanced Materials (NANOS2015) Dec 14 - 17 (17) 2015, GITAM, Visakhaptnam, India
5. 【招待講演】 Multi Graphene on 10B Pencil Drawing Print Paper Irradiated by Femtosecond Laser Satoru Kaneko Energy Materials Nanotechnology (EMN) May 4 - 7, 2016, Dubrovnik, Croatia
6. 【基調講演】 Multigraphen growth on pencil drawing area on print paper Satoru Kaneko The 24rd International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-24) July 17 -23, 2016, Hainan Island, China
7. 【招待講演】 Multi-graphene formation on 10B lead pencil drawn paper by femtosecond laser annealing Satoru Kaneko, Kazuo Satoh, Yu Motoizumi, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Shalima Shawuti, Musa M. Can, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto, Tamio Endo International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity (ICTAM-AMF10) Nov. 7-11, 2016, Conference Center, Dehli University, Dehli, India
8. Multi-graphene formation on 10B lead pencil drawn paper by femtosecond laser annealing Satoru Kaneko, Kazuo Satoh, Yu Motoizumi, Takeshi Rachi, Chihiro Kato, Satomi Tanaka, Shalima Shawuti, Musa M. Can, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto,

Tamio Endo
International Conference on Advances in
Nanomaterials and Nanotechnology
(ICANN 2016) Nov. 4-5, 2016, Central
University, Dehli, India

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：グラフェンの作製方法及びそれによっ
て作製されたグラフェン膜
発明者：金子智、安原重雄、加藤千尋、田中
聡美、小沢武
権利者：神奈川県、ジャパン・アドバンスト・
ケミカルズ
種類：特許
番号：特願 2016-160322
出願年月日：2016 年 8 月 18 日
国内外の別： 国内

○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

【新聞掲載】日刊工業新聞 1 面
平成 29 年 5 月 15 日朝刊

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 智 (KANEKO, Satoru)
神奈川県産業技術センター・電子技術部・
主任研究員
研究者番号：40426359

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

佐藤和郎 (Kazuo SATOH)
大阪産業技術総合研究所・電子機械システ
ム・主幹研究員