

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05011

研究課題名(和文) テンプレティングCVD法によるグラフェンナノコンフォメーションの制御と評価

研究課題名(英文) Control and evaluation of conformation of graphene in nano-scale by templating CVD method

研究代表者

田中 秀吉 (SHUKICHI, TANAKA)

国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所企画室・室長

研究者番号：40284608

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)：コンフォメーション制御されたグラフェンデバイス構造を基板上の特定位置に精密に作り込む手法を開拓するために、微細加工された触媒金属薄膜構造がCVDプロセスのテンプレートとして機能することを実験的に検証した。デバイス基本構造を模した触媒機能を有する銅薄膜からなるテンプレートを絶縁性基板上に作成し、CVDプロセスによってテンプレート上に選択的にグラフェンシートを形成させることに成功した。さらに、有機分子の自己組織化構造を前駆体として基板上重合反応を制御することによって、テンプレート上に形成されるグラフェンシートのコンフォメーションが制御可能であることを示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンは極めて豊かな物理現象を示す魅力的な物質系であるとともに、ポストシリコン材料の有力候補としても期待されており、基礎、応用の両面において大きな可能性と新規性を有する。機械・化学的にも極めて安定であり、デバイス作成に必要な一連の微細加工技術の確立により産業界に大きなブレークスルーをもたらされることは間違いない。本研究により開発されたテンプレティングCVD法によればコンフォメーション制御されたグラフェンデバイス構造を基板上の特定位置に精密に作り込むことが可能となることから、産業界におけるグラフェンの活用が大きく前進すると期待される。

研究成果の概要(英文)：The micro-fabricated catalytic metal thin film structure was investigated to examine its functions as a template for the CVD process in order to develop a method for precisely forming a graphene device structures whose positions and shapes on the substrates are specifically designed in advance. It was confirmed that patterns formed on the insulating substrate consisting of a copper thin film with a catalytic function worked as templates for CVD processes, and graphene sheets were selectively formed on the templates. Besides, it was suggested that the conformation of the graphene sheet formed on the template can be arranged by controlling the polymerization reaction on the substrate using the self-assembled structure of the organic molecule as the pre-structures of graphene.

研究分野：固体物理

キーワード：ナノカーボン CVD SPM 基板上反応

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはナノ構造端に出現する孤立スピンやエッジ形状に依存したバンドギャップの形成など、極めて豊かな物理現象を示す魅力的な物質系である。また、超高周波トランジスタのチャンネル材料や広帯域かつ高速な光検出器としても期待されており、基礎、応用の両面において大きな可能性と新規性を有する。機械・化学的にも極めて安定であり、デバイス作製に必要な一連の微細加工技術の確立により産業界に大きなブレークスルーがもたらされることは間違いない。一方、標準的なグラフェンの作製方法は依然としてキッシュグラファイト表面の剥離プロセスを繰り返すうちに偶発的に得られる単層フレークを「グラフェン片」として基板上に転写、加工して利用する場合が多い。この手法で作られたグラフェンデバイスは優れたパフォーマンスを示すが、微細構造や接合界面の精密な作り込みが求められるデバイスプロセスには制御性や再現性という観点から適さない。デバイス作製により適した手法として、CVD プロセスの開発が進められているが、このプロセスは通常大気中あるいは反応ガス雰囲気下で行われるため、外来汚染の影響が避けられない。汚染を防ぐ手法として超高真空下におけるSiC 基板の熱分解によるプロセスが研究され一定の成果を得ている。この手法によれば、デバイス作製に関わる全てのプロセスを大気との接触がないクリーンな超高真空環境下で実施できるため、外来汚染を最小限に抑えられるが、基板を1000 以上の高温にて真空下加熱する必要があるので、形成されるグラフェンと下地基板との切り離しなど解決すべき問題も多い。このように、良質なグラフェン構造を基板上の特定位置に任意の形状にて精密に形成させることは依然として困難であり、形成、加工、構造制御等における革新的技術的の出現が切望されていた。

2. 研究の目的

グラフェンシート形成に関わる触媒機能を持つ金属薄膜セルの基板上の位置や形状を一連のファインプロセスに基づいて精密に制御したうえでCVDプロセスのテンプレートとして活用することで、高精度にてコンフォメーション制御された高品質なグラフェンシートを基板上に形成させるための基盤技術(パターンドセルCVDプロセス)を開拓することが本研究の目的である。

我々の研究グループではこれまで、従来のCVD 法を改良し、超高真空チャンバー内の基板近傍のみに反応ガスを集中させることで、チャンバー内の圧力を 10^{-3} Pa 以下に維持したまま局所的にCVD プロセスを施す手法(真空下局所CVD プロセス)を開発し予備実験を進めてきた。この手法によれば、プロセス中を含め、完了後も試料をそのまま超高真空環境下に留め置くことができるため大気由来の汚染を効果的に抑制できる。本手法によってCu 基板上におけるグラフェンシートの形成プロセスについて詳細に調べたところ、反応の中間過程において基板上に特徴的なラメラ状の前駆体が凝集し、これらがさらに化学結合することでより大きなグラフェンシート構造に変化する様子が確認された。この前駆体は基板上のテラスエッジ等の幾何学的な境界線に沿うように配列するなど挙動が有機分子の自己組織化現象に類似していることから、そのアナロジーとして、下地基板の形状や配置を適切に調整し前駆体の凝集形態を制御することによって、形成されるグラフェンのコンフォメーション制御がある程度可能であることを示唆している。また、CVD プロセスは触媒金属上でしか進行しないことを併せ考えると、下地となる触媒金属基板をその結晶性や形状、位置も含めて事前に精密加工しプロセスの雛形(テンプレート)とすることで、構造制御された高品質なグラフェン構造を基板上の特定位置に任意の形状にて精密に形成させることが可能ではないかと考えた。この推論に基づき、高品質なグラフェンシートを基板上の特定位置に精密に形成するための手法(テンプレティングCVD 法)を開拓するとともに、形成さ

れるグラフェンシートの物理的な詳細を精密に評価することで、本手法の有用性を実証するとともに、デバイスプロセスとしての発展性を議論する。

3．研究の方法

原子レベルにてコンフォメーション制御された高品質なグラフェンシートを基板上的特定位置に任意の形状にて精密に形成させるための手法を開拓するために、微細加工された触媒金属薄膜がCVDプロセスのテンプレートとして有効に機能することを実験的に検証した。まずプロセス基板表面にCVDプロセスにおいて触媒として機能するCuやPt等の金属薄膜からなる微細構造（テンプレート）を形成する技術を開発し、構造形成に関わる諸条件の最適化や構造安定性に関わる評価を行った。さらに、これらをテンプレートとして実際にCVDプロセスを行い、形成されるグラフェンシートの様態や品質に関する評価を実施した。また、形成されるグラフェンシートのコンフォメーション制御を原子レベルにまで高めるための試みとして、触媒基板上に形成された有機分子自己組織化構造から表面反応を経て形成されるグラフェンナノ構造の形成プロセスに関するミクロスコピックな観点からの研究も並行して進めた。

4．研究成果

デバイスの基本構造や幾何学的な微細構造を模したCVDセル（テンプレート）作製技術の開発に取り組み、平坦化処理を行った石英基板上に形成した厚さ100nm程度の銅薄膜に対してポジ型レジストを用いたリフトオフプロセスを適用することで、その形状や大きさを相応のレベルにて制御した基本的なセル構造を作り込むことに成功した。さらに、プロセス条件や構造、サイズ等の最適化を進めた結果、グラフェン回路の基本構造となる数100nm～数 μ m程度の大きさのパターンを基板上に再現性良く作製できるレベルに達した。このパターンをテンプレートとして用いてグラフェンCVDプロセスを実施するため、1インチサイズの基板に対して複数のガス種による精密なCVDプロセスが可能なガスフロータイプの横型CVD反応炉および、テスト実験で使用した真空下CVDプロセスシステムの改良発展型であるコールドウォール型真空下CVD炉を新たに構築した。これらをもとにCVDプロセスを実施した結果、石英基板上に形成したCu薄膜によるテンプレート上に選択的にグラフェンシートが選択的に形成させることに成功した。ただし、形成されたグラフェンシートは数ミクロンサイズのドメインがパッチワーク状に凝集した様態となっており、その原因としてテンプレートとして使用したCu薄膜の品質が関係していることをつきとめた。

問題解決に向けた試みとして、これまでの我々の研究グループの経験ではCu(111)単結晶面上におけるグラフェンシート作製プロセスについて十分な実績があること、サファイア基板上にて作製したCuスパッタ膜は(111)配向しやすいとの先行研究事例があること等を踏まえ、石英基板上に形成したものと同様のテンプレート構造をサファイア基板上に作製する技術をあらためて開発し、CVDプロセスを実施した。その結果、数ミクロンサイズの単ドメインをサファイア基板上に形成したテンプレート上に形成させることに成功した。ラマン分光測定の結果はこれらドメインが欠陥の少ない単層フラフェンによって構成されていることを示唆しており、CVDテンプレートによる高品質グラフェンパターンのコンフォメーション制御に向けた有用な知見を得ることができた。

CVDによる成膜と合わせて、触媒基板表面に形成された有機分子体の自己組織化構造の表面重合反応によってグラフェン構造を形成させる試みも行った。この手法の強みは、原料となる有機分子の構造を予め調整しておくことで、基板上重合反応に先立って形成される自己組織化構造により最終的に形成されるグラフェンシートと下地テンプレートの整合性やグラフェンシートの

基本物性を制御できる点にある。まず本研究課題の準備実験において観察された「ラメラ状前駆体構造」とのアナロジーとして、炭素数30からなる直鎖状炭化水素分子(トリアコンタン)の自己組織化構造を超高真空下にてCu(111)単結晶基板上に形成させ、そのまま基板上加熱した際に進行する形態変化についてSPMやXPSにて詳細に調べた。その結果、自己組織化構造に対する200度程度の基板上真空下加熱によって、グラフェンシートの成長核と考えられるヘキサゴナルドメインが形成される様子が確認された。通常のCVDプロセスに比べて本手法によって形成されたドメインはかなり小さいものの、テンプレート上における良質なグラフェンシート形成の有力な手法となりうるものである。さらに、原料となる有機分子の分子構造を予め調整しておくことで、表面反応に先立って形成される自己組織化やそれらから連鎖的に形成されるグラフェンシート構造を制御する試みも行った。本研究ではヘキサプロモトリフェニレン分子を出発原料として各種基板上に自己組織化構造を形成させ、表面重合反応によりそれらがより大規模なグラフェンシートを形成するプロセスを分子スケール分解能にて詳細に観察した。その結果、フェルミ面近傍に3eV程度のエネルギーギャップを有することが理論的に予測されているナノメッシュ構造をCu(111)表面上に再現性良く形成させることに成功した。これらの結果はテンプレート材料としてCu薄膜を使用することの妥当性を示すとともに、形成されるグラフェンパターン内部におけるバンドエンジニアリング技術に関して重要な指針を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nagatomo Yuta, Kataoka Toshiaki, Sakaue Hiroyuki, Tominari Yukihiro, Tanaka Shukichi, Suzuki Hitoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Mesh structure formed by hexabromotriphenylene on Au (111) and Cu (111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDA16 ~ SDDA16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab5c98	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 長友裕太, 坂上弘之, 富成征弘, 田中秀吉, 佐藤仁, 鈴木仁
2. 発表標題 ヘキサプロモトリフェニレン分子蒸着時にCu(111)基板上に形成される構造
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長友裕太, 片岡俊樹, 坂上弘之, 富成征弘, 田中秀吉, 鈴木仁
2. 発表標題 金および銅基板上におけるグラフェンナノメッシュのボトムアップ合成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富成征弘, 田中秀吉, 鈴木仁
2. 発表標題 パターン加工された金属薄膜を用いたグラフェンの作製 (II)
3. 学会等名 67回応用物理学会春季 学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富成征弘, 田中秀吉, 鈴木仁
2. 発表標題 パターン加工された金属薄膜を用いたグラフェンの作製
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Nagatomo, T. Kataoka, H. Sakaue, Y. Tominari, S. Tanaka, H. Suzuki
2. 発表標題 Mesh structures formed by hexabromotriphenylene on Cu(111) and Au(111)
3. 学会等名 10th International Conference on Molecular Electronics & Bioelectronics (M&BE10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki
2. 発表標題 Graphene growth using Patterned metal thin films on insulating substrates
3. 学会等名 Graphene week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長友裕太, 坂上弘之, 富成征弘, 田中秀吉, 鈴木仁
2. 発表標題 Cu(111)基板上ヘキサプロモトリフェニレン分子が形成する構造の基板温度依存性
3. 学会等名 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shukichi Tanaka, Yukihiro Tominari, Hitoshi Suzuki, Eiichi Kobayashi
2. 発表標題 Construction of nano-carbon sheets from 2-dimensional selforganized structures of organic molecules via on surface reaction
3. 学会等名 Graphene week 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shukichi Tanaka, Yukihiro Tominari, Hitoshi Suzuki, Eiichi Kobayashi
2. 発表標題 Formation of nano-carbon sheets from two dimensional self-organized structures of organic molecules via on surface reaction
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長友裕太, 坂上弘之, 富成征弘, 田中秀吉, 鈴木仁
2. 発表標題 Cu(111)基板上へのヘキサプロモトリフェニレン分子が形成する構造
3. 学会等名 応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中秀吉、富成征弘、鈴木仁
2. 発表標題 SPM Studies on Growth Properties of Nano-Carbon sheets Processed by Chemical Vapor Deposition in Ultra High Vacuum
3. 学会等名 Graphene Week 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中秀吉、富成征弘、鈴木仁
2. 発表標題 有機分子の基板上凝集反応に基づくナノカーボンシート形成の試み
3. 学会等名 日本物理学会秋季講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 片岡俊樹、坂上弘之、富成征弘、田中秀吉、鈴木仁
2. 発表標題 ナノメッシュ状構造のボトムアップ形成におけるアニール温度の影響
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 仁 (SUZUKI HITOSHI) (60359099)	広島大学・先端物質科学研究科・准教授 (15401)	
研究分担者	富成 征弘 (TOMINARI YUKIHIRO) (90560003)	国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所フロンティア創造総合研究室・研究員 (82636)	