

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15136

研究課題名（和文）半導体基板上での配向が規定されたグラフェンナノリボンのボトムアップ合成

研究課題名（英文）Bottom-up synthesis of oriented graphene nanoribbons on semiconductor substrates

研究代表者

矢野 雅大 (Yano, Masahiro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：30783790

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Ge(110)-16×2構造上に周期配列するステップに沿って長いグラフェンナノリボン（GNR）を合成することを目的とした。まず、Ge(110)表面を[1-10]方位へ僅かに傾斜させることで16×2構造の周期配列ステップの方位の決定を達成し、この構造形成過程を観測することで16×2構造の形成機構を明らかにした。次に、Ge(110)-16×2上にGNRの前駆体分子を蒸着すると秩序構造を形成することを明らかにしたが、ここから長いGNRが得られなかった。これは前駆体分子の方位に起因すると考えられるため、Au基板上で前駆体分子の方位とGNRの成長方位の関係を明らかにし、GNRの成長方位制御の指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ge(110)-16×2はGNRのみならず様々なナノ構造を作製する上でテンプレートとなる表面だが、これまでステップ方位の制御や形成機構が不明なままとされてきた。本研究ではこれらを明らかにした成果は、ナノ構造作製技術の発展に貢献する。

また、GNRの成長方位と前駆体分子の吸着方位の関係性はAu基板上のみならず、様々な基板で応用可能だと考えられる。この成果はGNRの方位制御において重要となるため、今後のGNRデバイス設計において重要な指針となる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to synthesize long graphene nanoribbons (GNRs) along the periodic alignment steps on a Ge(110)-16×2 reconstructed structure. First, the orientation of the periodic alignment steps of the 16 × 2 structure was determined by slightly tilting the Ge(110) surface toward the [1-10] orientation, and the formation mechanism of the 16 × 2 structure was clarified by observing the structure formation process. Next, we found that an ordered structure is formed when the precursor molecules of GNRs are deposited on Ge(110)-16×2, but long GNRs were not obtained from this process. Since it is thought to be due to the orientation of the precursor molecules, we clarified the relationship between the orientation of the precursor molecules and the growth orientation of GNRs on the Au substrate, and obtained guidelines for controlling the growth orientation of GNRs.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェンナノリボン 半導体 方位 表面合成

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは数 nm 幅のグラフェンナノリボン(GNR)になるとバンドギャップを持ち、移動度の高い半導体材料となる。このため、GNRは高周波トランジスタ等のデバイスへの応用が期待される。GNRはリソグラフィによるグラフェンの切り出し等のトップダウン型の手法で作製されてきた。しかし、トップダウン型の手法で作製したGNRは幅やエッジ構造が不均一化し、GNRデバイスの動作を不安定化させる。

そこで、近年は特定の芳香族分子を基板上で重合させるGNRのボトムアップ合成が注目されている。ボトムアップ合成はGNRの幅やエッジ構造を分子の選択によって正確かつ均一に制御可能であり[J. Cai *et al.*, *Nature* 466 (2010) 479.]、理論計算の結果とよく一致する電氣的及び光学的性質を持つGNRを作製できる[A. Narita *et al.*, *Chem. Sci.* 10 (2019) 964.]。しかし、GNRのボトムアップ合成にも解決すべき課題が残っている。

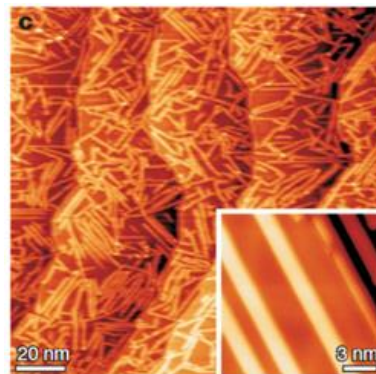


図1. Au上にボトムアップ合成されたGNR. [J. Cai *et al.*, *Nature* 466 (2010) 479.]

既存のGNRのボトムアップ合成技術の欠点は配向の異なるGNRが金属基板上にランダムに形成されることである(図1)。GNRを半導体として利用するためにはGNRよりもバンドギャップの広い基板を選択する必要がある。また、GNRへの電極付けではGNRの配向が規定されることが求められる。既存のGNRボトムアップ合成技術でGNRデバイスを作製しようとすると、金属基板から半導体や絶縁体上へGNRの方位を確かめつつ1本ずつ転写しなければならず、非常に効率が悪い。GNRデバイスの作製効率を向上し、実用化するためには、いかにして配向が規定されたGNRを半導体や絶縁体上に直接ボトムアップ合成するかが問題となっていた。

2. 研究の目的

Ge(110)-16×2再構成構造上に配向が規定されたGNRを直接ボトムアップ合成する技術を確認することを目的とした。Ge(110)-16×2再構成構造は等間隔で単原子ステップが並ぶ表面であり、配向を規定して長いGNRを合成する優良な基板と考えられる。しかし、この再構成構造の形成機構は明らかにされておらず、ステップの方位を決定することができない状態だった。そこで研究の第一段階として、Ge(110)-16×2再構成構造のステップ方位を規定する手法を確立することを目指した。研究の第二段階では、ステップ方位を規定したGe(110)-16×2再構成構造上にGNRの前駆体分子を蒸着し、その後加熱することでGNRを合成することを目指した。

3. 研究の方法

(1) Ge(110)-16×2再構成構造のステップ方位の規定

研究代表者は事前にSi(110)-16×2のステップ列方位が、元々存在する<112>方位のステップに影響されることを見出ししていた(図2)。Ge(110)-16×2はSi(110)-16×2と同じ原子配置であるため、同様の現象が起きると予想されたため、表面を(110)面から傾斜させて任意のステップを作り、Ge(110)-16×2のステップ列方位を規定することを目指した。

実験では、Ge(110)微傾斜基板に超高真空中においてスパッタとアニール処理を行い、清浄かつステップ方位が規定された16×2構造を作製した。表面構造は走査型トンネル顕微鏡(STM)と低速電子線開設(LEED)を用いて評価した。

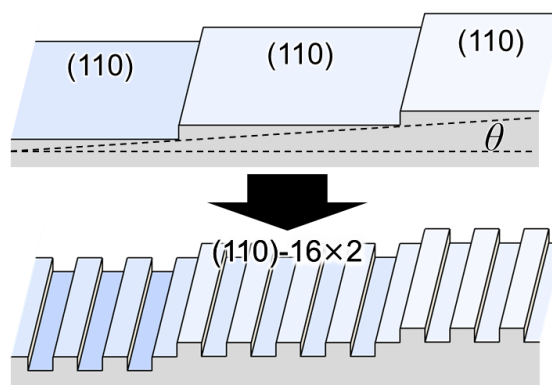


図2. Ge(110)-16×2再構成構造のステップ方位規定のイメージ図

(2) 前駆体分子の蒸着及び加熱によるGNR合成

超高真空中でステップ方位が規定されたGe(110)-16×2に前駆体分子を蒸着した。前駆体分子にはGNRのボトムアップ合成の初期報告で使用されていた10,10'-dibromo-9,9'-bianthracene(DBBA)を用いた。その後、温度と時間を制御したアニール処理によりDBBA分子を重合させてGNRがGe(110)-16×2再構成構造に沿って長く形成される条件解明を目指した。DBBAの吸着状態やGNRの長さや方位はSTMを用いて評価した。

4. 研究成果

Ge(110) に $\langle 112 \rangle$ 方位のステップを印可するために、Ge(110) 基板を $[1\bar{1}0]$ 方位に 1° 傾斜して研磨した。この基板を超高真空中で清浄化後に 420°C で加熱しながら観測した一連の

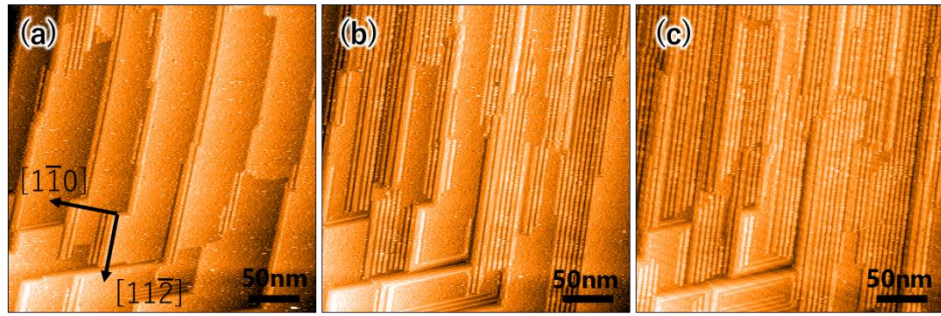


図 3. $[1\bar{1}0]$ 方位に 1° 傾斜して研磨した Ge(110) 上での 16×2 再構成構造形成過程の STM 像。

STM 像を図 3 に示す。図 3(a) では、 $\langle 112 \rangle$ 方位のステップが約 40 nm 間隔で存在しており、傾斜研磨によって目的のステップ印可に成功したことを確認できた。その後、加熱を続けるとステップから 16×2 再構成構造が形成され始め(図 3(b))、加熱を続けると全体に同一方位の 16×2 再構成構造が広がった(図 3(c))。したがって、傾斜研磨によって Ge(110)- 16×2 再構成構造のシングルドメイン化が可能であることが明らかになった。また、 16×2 再構成構造は $\langle 112 \rangle$ 方位のステップから形成され、同じ方位のステップを形成するように成長するが、他方位のステップを形成するドメインを形成しない。この結果から、ステップに 16×2 再構成構造の方位を決める要因が存在していると考えられる。そこで、 16×2 再構成構造の形成過程を 350°C でより詳細に観察した。

図 4 に 350°C で観測した 16×2 再構成構造形成過程の STM 像を示す。 350°C では、波状模様に観測される準安定な $c(8 \times 10)$ 構造が最初に形成された。その後、 16×2 再構成構造が形成されたが、 16×2 再構成構造の周囲 5 nm 程度の範囲において $c(8 \times 10)$ 構造が観測されなくなった。これは、 16×2 再構成構造が周囲に影響を及ぼしたため、 $c(8 \times 10)$ 構造が安定ではなくなったためだと考えられる。Si(110) は 16×2 再構成構造の形成によって異方的に歪むことが先行研究によって明らかにされており、同様の結晶構造を持つ Ge(110) も 16×2 再構成構造も異方的な歪を生じると予想される。この異方的な歪によって 16×2 再構成構造が周囲に与える異方的な応力が $c(8 \times 10)$ 構造を消失させ、同方位の歪によって安定化する 16×2 再構成構造のドメインが形成されることになる。また、表面の原子欠陥や不純物付近に 16×2 再構成構造が形成されることはなかった。以上の実験事実は 16×2 再構成構造の形成によって生じる歪によって説明することが可能である(図 5)。まず、直線的なステップでも歪が生じることが知られており、この歪が同様の歪によって元のステップと同方位のステップ列を持つ 16×2 再構成構造が安定な状態になるため 16×2 再構成構造のドメイン核が発生する。

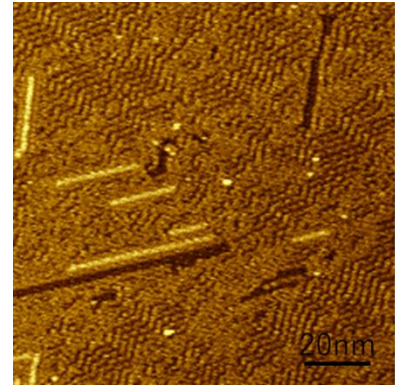


図 4. 350°C で観測した Ge(110)- $c(8 \times 10)$ 及び 16×2 再構成構造形成過程の STM 像。

16×2 再構成構造のドメイン核が発生する。 16×2 再構成構造が形成されると周囲に応力がかかるため、その応力によって安定となる同一のドメインだけが成長する。欠陥や不純物周辺では歪

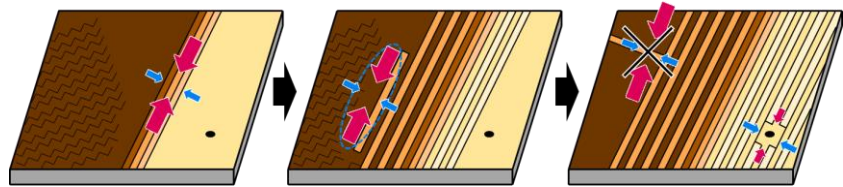


図 5. 16×2 再構成構造の形成機構の模式図。矢印はステップや 16×2 再構成構造によって生じる歪の強弱を表す。

応力のかかり方が異なるため 16×2 再構成構造が安定化されず、そこでは 16×2 再構成構造が形成されない。

シングルドメイン化した Ge(110)- 16×2 再構成構造の上にグラフェンナノリボン(GNR)の前駆体分子である $10,10'$ -dibromo-9,9'-bianthracene (DBBA) を蒸着したところ、DBBA 分子は Ge(110)- 16×2 再構成構造のステップ上端に等間隔に整列した。(図 6) この状態はステップに沿った GNR 合成に理想的だが、主な重合方位である Br-Br 軸はステップに垂直方向であることが明らかになった。この DBBA 分子がステップ端に整列した Ge(110) 基板を加熱したが、ステップに沿った長い GNR が形成されることはなく、基板に整列した状態での DBBA 分子の配向が GNR 合成において重要であるこ

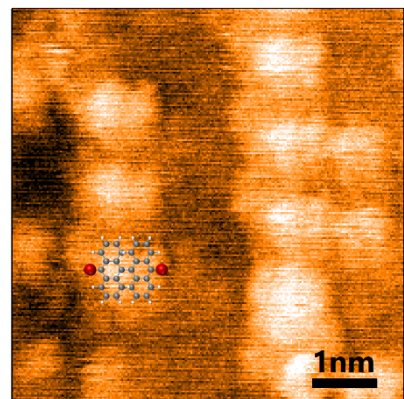


図 6. Ge(110) のステップ端に整列した DBBA の STM 像。

とが示唆された。そこで、Au(111)と Au(100) 基板を用いて DBBA 分子の配向が GNR 成長に与える影響を評価した。

図 7 に Au(111) 及び Au(100) 上に作製した DBBA 単分子層の STM 像を示す。いずれの基板でも DBBA 単分子層は秩序的な一次元分子鎖を形成した。分子鎖は交互に並ぶ突起状に観測され、これらは DBBA 分子がねじれて上部に突出したフェニル基を示していると考えられている。このことから、DBBA 分子は図 6 のモデル図に示す吸着構造を取っていることが示唆される。Au(111) 上と Au(100) 上での分子配列の単位格子はそれぞれ $10 \text{ \AA} \times 18 \text{ \AA}$ と $11 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA}$ となった。ここで重要な点は主な重合方位である Br-Br 軸が $\langle 110 \rangle$ 方位に並んでいることであり、ポリマー化の過程で DBBA 分子配向が変わらなければ、GNR は $\langle 110 \rangle$ 方位に成長するはずである。この単分子層を加熱して GNR を合成した。

図 8(a) 及び (b) に Au(111) 及び Au(100) 上で合成した GNR の STM 像を示す。Au(111) 上で合成した GNR には密度の高い領域と低い領域(図 8(a)中の網掛け領域)が存在する。密度の高い領域では長い GNR が $\langle 112 \rangle$ 方位に成長し、単分子層の DBBA 分子が分子配列を崩さずに重合したことが示唆される。一方、密度の低い領域では短い GNR がランダムな方位に分散している。自由に拡散する DBBA 分子から GNR を合成すると同様に短くランダムな方位へ GNR が成長することから、低密度領域では分子が秩序構造に拘束されずに自由に拡散している状態にあったと予想される。これは、DBBA は重合によって分子間距離を半分程度に縮めるため、GNR が成長する過程で分子密度が低い領域が形成されるためである。

Au(100) 上の DBBA 単分子層から合成された GNR は短い成長方位は $\langle 110 \rangle$ であり、Au(111) 上と同様に単分子層の分子配列を崩さずに DBBA が重合していることが示唆された。また、短い GNR は表面に一様に分散しており、核発生頻度が Au(111) 上よりも高いことを示唆する。これは、Au(100) 上の単分子層に拘束された DBBA は隣り合う分子の Br 同士が Au(111) 上の DBBA よりも近いため、ウルマンカップリング反応が起きやすいためだと考えられる。さらに、Au(100) は Au(111) よりも炭化水素の吸着力が強いため、DBBA 同士が結合して分子量が増大したオリゴマーは拡散しにくく、オリゴマー同士の重合が生じにくい。以上より、Au(100) 上では短い GNR が多量に合成されることになったと考えられる。

以上の結果から、前駆体分子の方位や距離が GNR の成長方位や長さに影響を及ぼすことが明らかになった。この成果は論文としてまとめ、学術誌へ投稿、査読中である。また、この知見は GNR の方位や長さを制御して合成することが必要となるデバイスの設計において重要であり、GNR による省電力・高速・軽量のデバイス実現へ貢献する。

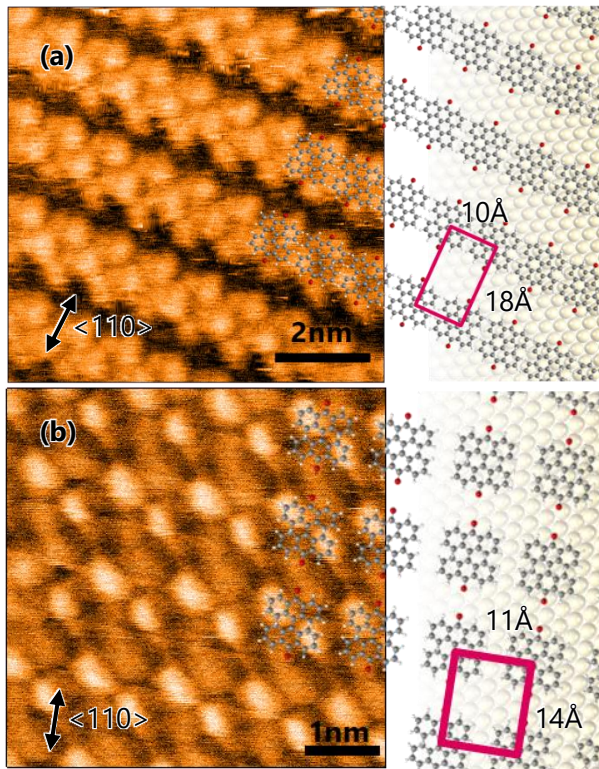


図 7. (a) Au(111) 上及び (b) Au(100) 上に作成した DBBA 単分子層の STM 像と分子吸着モデル。

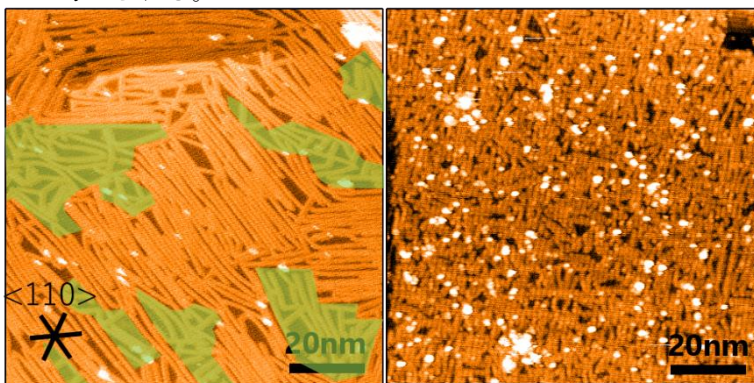


図 8. (a) Au(111) 上及び (b) Au(100) 上に作成した DBBA 単分子層の STM 像と分子吸着モデル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 矢野 雅大、町田 真一、朝岡秀人
2. 発表標題 Ge(110)-16×2再構成構造の成長過程のリアルタイム観測
3. 学会等名 応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masahiro Yano, Satoshi Yasuda, Hidehito Asaoka
2. 発表標題 Graphene nanoribbon growth on Au(100)
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Scienc (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------