

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510164

研究課題名(和文) 酸化物基板上におけるグラフェンナノ構造作成技術の開発と原子分解能評価

研究課題名(英文) Research on fabrication techniques of graphene nano structure construction on oxides substrate and observation them with atomic resolution

研究代表者

田中 秀吉 (TANAKA, Shukichi)

独立行政法人情報通信研究機構・未来ICT研究所ナノICT研究室・研究マネージャー

研究者番号：40284608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：基板上的の特定部位でグラフェンを真空下CVD成長させる手法を構築し、得られたグラフェンナノ構造を外気に暴露することなく走査型プローブ顕微鏡によって観察した。その結果、Cu薄膜上における成長初期段階では三角型と六角型の2種類のクラスターが出現するが成長が進むにつれて六角型のみとなり、特定の条件下ではその一部が横幅10nm程度のリボン構造となることが分かった。さらにプロセスが進行すると、表面に0.18～0.33nm程度の基本ステップを持つシート構造がスタッキング形成されるようになり、その局所仕事関数の値がスタッキング数の増加に伴ってグラファイトの仕事関数値に近い4.7eVに収束する様子が観測された。

研究成果の概要(英文)：We have developed novel CVD process system, which enables us to produce graphene nano-structures on the specific part on the substrate, and investigated their physical properties by scanning probe microscopy without exposing them to atmospheric condition. At the very early stage of CVD process on Cu substrate, two kinds of nano-meter clusters, triangular type and hexagonal one, were found, and, by proceeding the growth, only hexagonal-type could be found, and that some of which formed nano-ribbon structures with their width of around 10nm under specific process condition. The LCPD (Local Contact Potential Difference) values of the surfaces were observed, and found that they gradually converge to the LCPD value of HOPG with increasing the number of sheet stacking.

研究分野：ナノ固体物性

キーワード：グラフェンナノ構造 原子間力顕微鏡 CVD

1. 研究開始当初の背景

グラファイト様の2次元ネットワーク構造を有するグラフェンは、異常ホール効果やトポロジカル絶縁体的な挙動、ナノ構造端に出現する孤立スピンや質量をもたないキャリアの存在など、そのシンプルな構造からは想像できない、極めて豊かな物理現象や理論モデルが予言され、そのいくつかは実験的にも確認されてきた。また、応用面からも、現在もっとも高周波応答に優れているInP-HEMTを超える高速・高周波トランジスタチャンネル材料となることが理論面から提案されるなど、基礎、応用の両面において大きな可能性と新規性を秘めている。耐久性という観点からも、機械・化学的に極めて安定な構造であり、一連の微細加工技術が確立すればデバイス構成要素として十分に実用に耐える物質系とも考えられてきた。グラフェン素材の中でも大規模単層シート成長の初期構造に相当する数十nm程度の大きさを有する微細構造は様々な量子効果を内包することから、グラフェンナノ構造と呼ばれ、その理論モデルとしての取扱いの容易さから近年多くの注目を集めてきた。理論モデルと比較するためにはグラフェンナノ構造の局所的な原子配列や欠陥の存在に対する情報が不可欠であるが、グラフェンの作成手法として一般的に用いられている剥離法では作成されるグラフェンシートのコンフォメーション制御が極めて難しいのに加え、実際のグラフェンナノ構造の大きさも極めて小さいため、その構造や物理的性質に対する信頼できる基本データを取得することは容易ではない。特に、グラフェン単層シートは理想的な2次元系であり、基板との接合部分は界面と内部構造を兼ねた存在と考えられるので、観測している物性がグラフェンシート由来のものなのかそれを支持している基板の影響によるものなのか判別が難しかった。また、ナノスケールの物質構造を取り扱うには自己組織化などを用いたボトムアップ的な構造形成技術が必須となるが、グラフェンナノ構造についてこういった手法はまだ十分には確立しておらず、基板上的位置制御についても極めて難しく、加工、観測、構造制御における技術的なブレークスルーの出現が切望されていた。

2. 研究の目的

グラフェンナノ構造の基本諸物性を精密に観測し同定するために、ナノ構造を基板上に精密に配置し、その内部構造や基板との結合様式を原子スケールにて同定する方法を、真空プロセスとナノプローブ顕微技術を主たる手段として開拓する。これまでどちらかと言えば大気圧下で実施されてきたCVDプロセスについて、これを真空下実施可能な手法として改良しナノ構造形成からプローブ顕微鏡による観測までのすべての工程を外来的汚染が極めて少ない超高真空下で実施

可能とする実験システムを構築し、実験の信頼性に影響を与える外来因子を可能な限り排除する。これらの技術を基盤としてプロセスの改良とプローブ顕微鏡による測定実験を進め、グラフェンナノ構造に関する本質的な物理的性質を明らかにする。

3. 研究の方法

グラフェンナノ構造を原子レベルにて同定するために、基板上的特定位置にナノ構造を精密に形成させるための方法について、CVDプロセスを基本として検討するとともに、その内部構造や基板との結合様式、基本物性をナノプローブ顕微技術によって原子スケールにて観測する。実験に際しては、ガス分子吸着等の外来因子を極限的に排除するために、すべての工程を連結された一連の超高真空チャンバー内で大気に曝露することなく実施するためのシステムを構築する。これらの実験システムを活用し、グラフェンナノ構造に関するイントリンジックな物理的性質を明らかにするため以下の内容について実験を進める。

(1) 超高真空下におけるグラフェンナノ構造形成手法の確立と基本物性の原子スケール観測

真空下局所CVDプロセスシステムを構築し、基板の上に形成されたグラフェンナノ構造の原子配列様式、電子状態を、プロセス後に構造体を大気に曝すことなく、走査型プローブ顕微鏡技術(STM/AFM)やそれらを利用した分光学的手法(STS/KFM)によって原子スケールにて観測した。

(2) グラフェンナノ構造の酸化物基板上コンフォメーション制御の試み

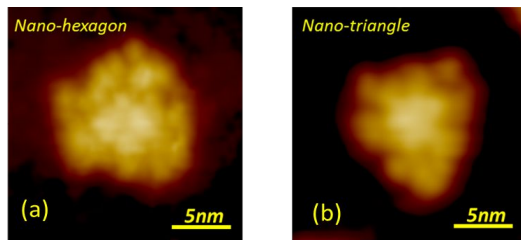
銅やパラジウムといった、触媒効果のある金属クラスタを極めて微量、酸化物基板上に蒸着しパターン形成させる技術の構築を行った。この金属クラスタは基板上CVDプロセスによってグラフェン構造が形成される際の反応開始点となることが期待される。すなわち、プロセス実施以前にあらかじめ金属クラスタの位置や形態を制御し、位置マーカーとして活用することで、それらを起点として形成されるグラフェンナノ構造の位置制御について新たな知見が得られると期待した。マーカーとして用いる触媒金属は基板上的テラスエッジやエッチピットなどに選択的に吸着することが経験的にわかっているため、基板の熱処理やナノ加工によってこの現象を精密にコントロールするための方策について検討を行った。

4. 研究成果

ナノグラフェン構造をボトムアップ的に作成し、その本質的な物性を分子原子レベルにて観測する手段として、基板上的特定部位でグラフェンを真空下成長させる手法(真空

下局所CVD法)を新たに開発した。これにより、基板上に形成されたナノグラフェン構造を外気に暴露することなく走査型プローブ顕微手法(SPM)によって原子分子レベルにて測定可能となった。

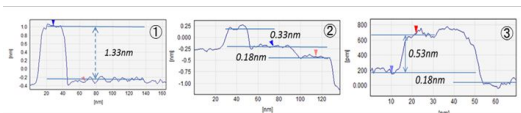
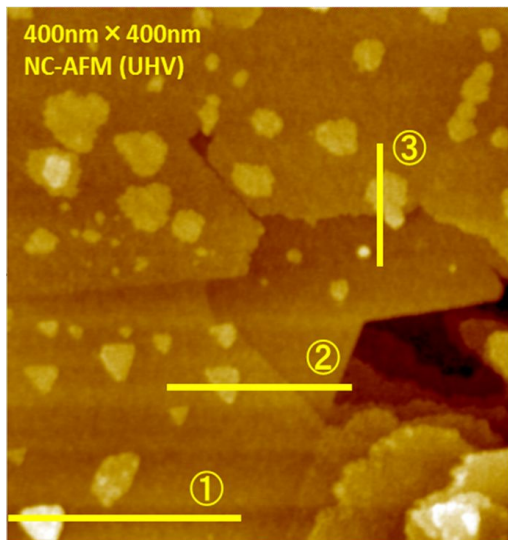
本システムによってマイカ上単結晶化銅薄膜上におけるグラフェンの成長プロセスを詳細に調べたところ、その初期段階ではtriangle型とhexagonal型の2種類のクラスタ形態を取るが、成長が進むに従ってそのほとんどがhexagonal型となった。さらに特定の条件下では、その一部は横幅10nm程度のナノリボンとして成長することが非接触型原子間力顕微鏡(NC-AFM)によって確認された。



Cu基板上CVDプロセスにおいてナノ構造形成初期に観察された2種類のクラスタ形態((a)triangle型, (b)hexagonal型)

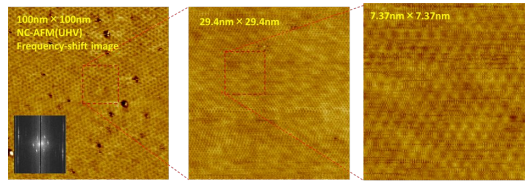
さらにプロセスを進行させた結果、表面に約0.5nmの基本ステップを持つシート状構造が基板上にスタッキング形成されることが確認された。この構造の局所仕事関数値(LCPD値)についてSPMのケルビン力測定モードにて測定したところ、得られたLCPD値とスタッキング構造の高さ(スタックレイヤー数)の間には定量的な相関が存在し、その値はスタッキング数の増加に伴ってグラファイト(HOPG)の仕事関数値に近い4.7eVにほぼ収束することが確認された。

さらに、下地基板構造がグラフェンナノ構



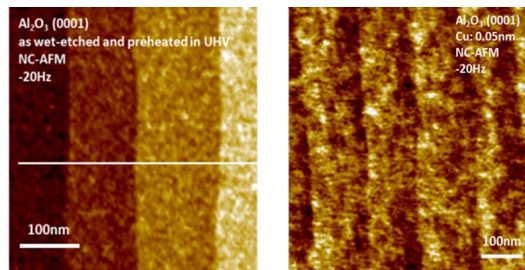
マイカ上Cu(111)薄膜上に形成されたグラフェンナノ構造のNC-AFM像。数nm程度の大きさを持つシートからなるスタッキング構造が多く観察される。各シートの厚みは0.33nm, 0.25nm, 0.18nmを基本ステップと構成されている

造の成長プロセスに与える影響を調べるために、単結晶化銅薄膜上および、銅単結晶(111)面上のそれぞれに対して真空下局所CVDプロセスを実施し比較した。その結果、銅薄膜上では数十ナノメートル程度の大きさを持つシートからなるスタッキング構造が多く観察されたのに対し、銅単結晶上では百ナノメートル以上にわたるグラフェンの単ドメイン構造が観察された。この結果は、下地基板の原子配列や平坦性の違いによるものと考えられ、グラフェンをデバイス部材として活用する際の技術的指針を与えていると考えている。



真空下局所CVDプロセスによって形成された単層グラフェンのNC-AFM像。下地Cu(111)単結晶基板との格子周期干渉によるモアレパターンが観察されている。

これらの実験と並行して、CVDプロセスにおいて触媒として機能する金属原子(Cu, Ni)をプロセス基板上に数ナノメートルのクラスタとして堆積させCVD反応の開始点とすることにより、基板上におけるナノグラフェン構造の形成位置を制御するための試みも進めた。基板材料としては、形成されるグラフェンナノ構造の電子状態に対する干渉効果が少なく、かつ将来的な微細加工に適した素材として絶縁性酸化物基板を採用した。代表的な酸化物基板としてまずはサファイア基板とチタン酸ストロンチウム基板のそれぞれについて、湿式エッチングや熱処理等の条件を最適化することによって表面を原子レベルにて平坦化した。続いてこの基板上に超高真空下にて銅を極微量蒸着し、その基板上コンフォメーション様式と制御性について調べた。その結果、サファイア基板については適切な後熱処理を行うことで、基板上的テラスエッジ部位に選択的にナノクラスタが形成されることが明らかになった。



熱処理によって原子レベルで平坦化されたサファイア基板表面のNC-AFM像 (左) サファイア基板上テラスエッジ部に凝集したCuクラスタのNC-AFM像 (右)

一方、チタン酸ストロンチウム単結晶面については堆積のごく初期においては表面のテラスエッジ近傍に堆積された銅原子が凝集する傾向を見せるものの、堆積量を増加してもこれらは結晶面全体に分散するだけでサファイア基板表面の様にテラスエッジに選択的に凝集しクラスタ化するような傾向は見られなかった。これは前処理において形成

されるチタン酸ストロンチウム基板の表面がサファイアほどには平坦でなかったためと考えられる。この結果に基づき、テラスエッジに銅原子クラスタが形成されたサファイア基板に対して局所CVDプロセスを行ったが、明確なグラフェン構造形成を確認するに至らなかった。これについては、CVDプロセスにあたっては反応進行中に基板を700 前後に加熱する必要があるため、平坦化されたサファイア基板の表面に何らかの不可逆変化が発生したためと推測される。これについては、触媒金属表面をラジカル水素によって事前処理することでCVDプロセスの反応温度を200 前後にまで低減できることが他の研究グループから報告されており、本手法を適用することによって上記問題は比較的容易に解決可能と考えている。

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0件)

[学会発表](計10件)

S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki, Properties of Nano-Carbon Composite deposited on Metal Substrates Investigated by Scanning Probe Microscope in Ultra High Vacuum, 18th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2015年9月7日~2015年9月11日、Cassis Convention Center, France

H. Suzuki, Y. Tominari, S. Tanaka, Non-contact Atomic Force Microscopy on Nanocarbon Fabricated on Cu(111) Surface, 13th European Conference on Molecular Electronics, 2015年9月1日~2015年9月5日、University of Strasbourg, France

田中秀吉、富成征弘、鈴木仁、真空局所CVDプロセスにより形成された基板上ナノカーボン構造の物性評価、日本物理学会第70回年会、2015年3月21日~2015年3月24日、早稲田大学早稲田キャンパス、東京都

S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki, Growth Properties of Nano-Carbon Composite on Metal Substrate Investigated by Scanning Probe Microscope in Ultra High Vacuum Condition, 11th International Conference of Nano-Molecular Electronics, 2014年12月17日~2014年12月19日、Kobe International Conference Center, 兵庫県

鈴木仁、富成征弘、田中秀吉、非接触原子間力顕微鏡による同基板上ナノカーボンの評価、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月17日~9月20日、北海道大学札幌キャンパス、北海道

田中秀吉、鈴木仁、富成征弘、局所CVDプロセスにより形成された基板上ナノ構造の物性評価、日本物理学会第2014年秋季大会、2014年9月7日~9月10日、中部大学春日井キャンパス、愛知県

S. Tanaka, Y. Tominari, H. Suzuki, SPM Study of growth properties of nano-carbon composite on metal substrates, 7th International Conference on Molecular Electronics (ElecMol2014), 2014年8月24日~2014年8月29日、University of Strasbourg, France

田中秀吉、鈴木仁、富成征弘、超高真空下プロセスによるナノ構造の作製と評価、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日~3月30日、東海大学東湘南キャンパス、神奈川県

田中秀吉、鈴木仁、富成征弘、超高真空下プロセスによる基板上ナノ構造の作製と評価、日本物理学会第2013年秋季大会、2013年9月25日~9月28日、徳島大学三島キャンパス、徳島県

田中秀吉、鈴木仁、富成征弘、in-situプロセスによる基板上ナノ構造の作製と評価、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月26日~3月29日、広島大学東広島キャンパス、広島県

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀吉 (TANAKA SHUKICHI)
独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT
研究所ナノ ICT 研究室・研究マネージャー
研究者番号：40284608

(2) 研究分担者

鈴木 仁 (SUZUKI HITOSHI)
国立大学法人広島大学・先端物質科学研究
科・准教授
研究者番号：60359099

(3) 連携研究者

なし