

平成 22 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2008～2009
課題番号：20760485
研究課題名 (和文) 固液界面を反応場として用いた有機結晶成長の完全制御と電子デバイスへの応用
研究課題名 (英文) Perfect Control Electronic Device Application of Organic Crystal Growth at Solid/Liquid Interface and device applications
研究代表者
吹留 博一 (FUKIDOME HIROKAZU)
東北大学・電気通信研究所 助教
研究者番号：10342841

研究成果の概要 (和文)：本研究では、固液界面反応場におけるルブレン・グラフェン等の有機結晶の成長過程の制御とその電子デバイスへの応用に関する研究を、原子間力顕微鏡などの原子レベル構造解析手法を用いて、行った。ルブレン結晶に関しては、デバイス応用に資するほぼ完全な結晶が得られ、一方、グラフェンに関しても高品質なグラフェン単結晶膜をシリコン基板上に作製することに成功し、また、その電子物性を制御する方法を確立した。

研究成果の概要 (英文)：In this project, we have studied the crystal-growth process of rubrene and graphene at solid/liquid interfaces by using atomic-scale characterization methods, for instance, atomic force microscopy. Almost perfect single crystal of rubrene could be obtained and be used in device applications. On the other hand, high-quality graphene crystalline films could be formed on silicon substrates, and the control of the electronic properties of the graphene film has been established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：有機結晶、グラフェン、電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

高いキャリア移動度を有する有機結晶 (ルブレン、グラフェン等) の製造およびそれを用いた電子デバイスの高性能化は、注力して行うべき研究分野である。

2. 研究の目的

このような研究背景から、申請者は、本若手研究(B)において、固液界面を反応場として用いて、有機結晶の成長制御及び結晶表面の構造評価を行うことを本研究の目的として設定した。

3. 研究の方法

本研究においては、有機結晶において基礎的・応用的に重要なルブレン及びグラフェンを対象分子とし、これら対象分子を固液界面反応場を用いて高品質な薄膜単結晶を作製し、その過程を原子レベルで解明することを試みた。これらの対象分子を結晶成長させる固液界面反応場は、

- (1) ルブレン：ルブレン結晶/ルブレン飽和溶液界面
- (2) グラフェン：SiC薄膜/Si融液化最表面界面

の二つである。結果として、後述するように、これらの固液界面反応場は、高品質なルブレンやグラフェンの有機結晶成長を可能にすることが明らかとなった。このような固液界面を反応場とした結晶成長の原子レベル研究は少ない。よって、本研究は新規性の高いものであると言える。

ここで、グラフェン・オン・シリコン(GOS)は申請者らにより初めて開発されたものであるため、本報告の理解を促進するために、その概略を簡単に述べる。図1にGOSの成膜プロセスの模式図を示す。このGOS成膜プロセスは二段階からなる；

- ①有機シランガスであるモノメチルシラン(H_3Si-CH_3 , MMMS)を原料ガスとして用いて、ガスソース分子線エピタキシー法(GS-MBE)により、高品質なSiC薄膜をSi基板上に成膜する。膜厚は、100nm程度である。
- ②①において成膜したSiC薄膜を、1150°C以上の温度で加熱する。この温度で、Siが優先的に脱離し、表面に残された炭素原子によりグラフェンが、Si基板上SiC薄膜の最表面上に形成される自己組織的に形成される。



図1 グラフェン・オン・シリコン(GOS)成膜プロセスの模式図。

4. 研究成果

【(1)有機低分子の結晶成長と表面構造評価】固液界面を用いた結晶成長法により代表的な有機単分子結晶であるルブレンの高品質な結晶成長に成功した。AFM・共焦点レーザー顕微鏡による表面観察結果から、原子レベルで超平坦であることを明らかとした。

有機分子表面にダメージを与えることなく表面構造を解明するために、周波数変調型非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いて、固液界面を用いて作製したルブレン単結晶表面を観察した。その結果、単原子ステップ高さのステップにより区切られた幅 $3\mu m$ 程度の広大なテラスからなる超平坦な表面が形成されていることが明らかとなった(図2)。

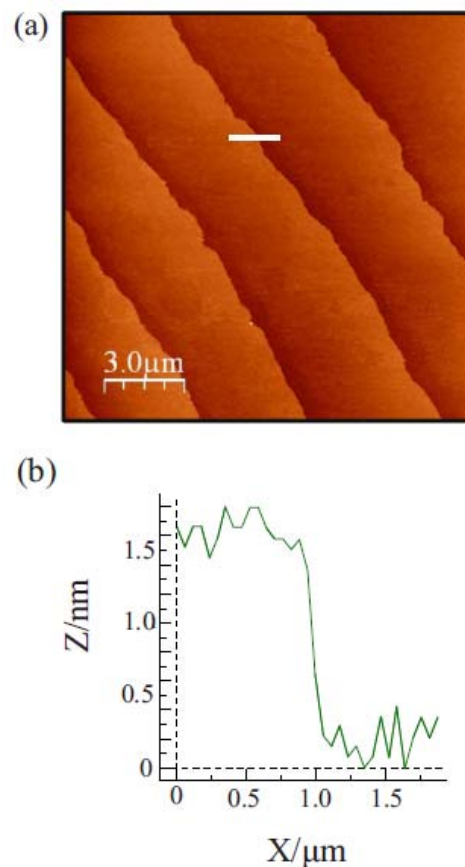


図2. ルブレン単結晶の原子間力顕微鏡像。単原子ステップにより分けられた広大なテラスが表面に形成されている。

図3に、図2で示したような固液界面を反応場として用いて作製したルブレン単結晶表面のNC-AFMによる原子分解能観察結果を示す。図3(a)・(b)双方において、ルブレン分子の規則正しい配列に対応した構造が観察されてい

る。この分子配列構造を詳細に解析した結果、この表面構造において、ルブレンが垂直に立って、スタッキングしていることが明らかとなった(図3(c))。

このルブレン単結晶の表面分子配列構造は、次のようにして説明される；ルブレンは、無極性分子であり、かつ、表面吸着ルブレン分子と結晶表面との相互作用が弱い。そのため、ルブレンの芳香環中の π 電子雲の重なりによりスタックするようになる。以上のような理由から、吸着分子は表面に対して垂直に立つような配向で、ルブレン単結晶/溶媒界面において、理想的なエピタキシャルな結晶成長反応を起こすようになる。

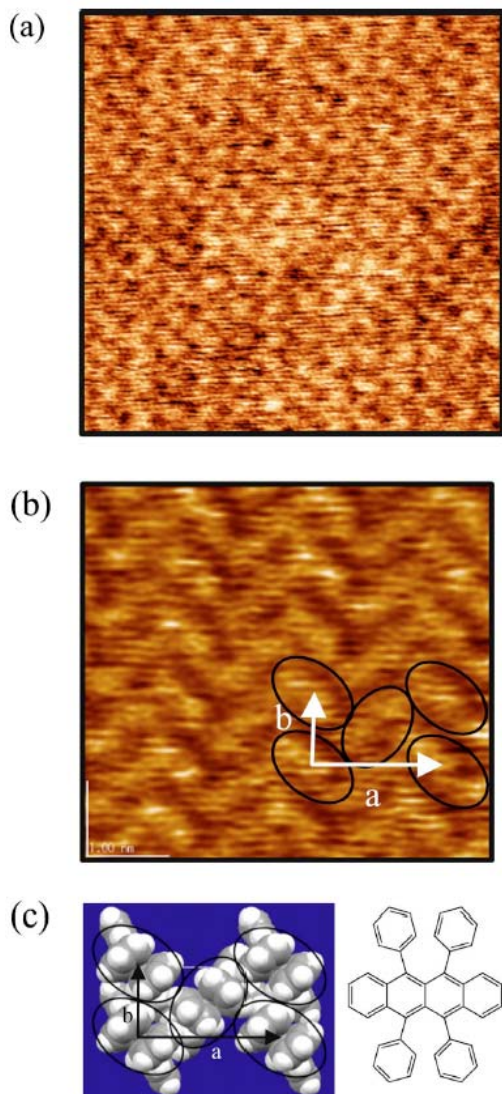


図3 ルブレン単結晶表面のNC-AFMによる分子分解能像(a,b)と分子配列の模式図(c)。

【(2) グラフェン・オン・シリコン(GOS)の結晶成長過程の解明と電子物性制御】

本研究では、Raman分光法・X線光電子分光法(XPS)・透過型電子顕微鏡(TEM)・低速電子線回折(LEED)を持ちいて、

- ・GOSの成長プロセスの解明
- ・GOSの電子物性制御

の二項目に注力して研究を行った。

[①GOS成長プロセスの解明]

GOSの成長過程において、特にSi基板上SiC薄膜上のグラフェンのエピタキシャル成長過程について、Raman分光、TEMを用いて研究を行った(図4)。その結果、グラフェンが二次元上にSi基板上に成長されていることを明らかにした。また、Raman分光法により、このグラフェンが非常に強い格子-電子構造を有していることも明らかにした。この結果は、本手法によるグラフェン成長が次世代電子デバイスにとって有望なグラフェン成長法となり得る

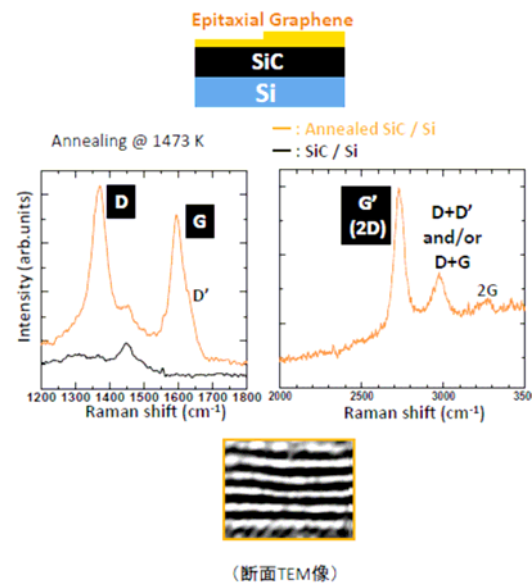


図4. グラフェン・オン・シリコン(GOS)成長過程のRaman分光及び断面TEMによる原子レベル観察。

ことを示唆する。

[②基板面方位によるグラフェン物性制御]

Si(111)面・Si(100)面・Si(110)面上のSiC薄膜の最適化を行った上で、それぞれの表面上にグラフェンをエピタキシャル成長させることに成功した。その結果、面方位によりグラフェンの界面構造を変調させることが可能なことを、X線光電子顕微鏡(XPS)及び低速電子線回折(LEED)により原子レベルで明らかにした。

具体的には、LEEDにより表面解析によるGOS法により成長させたグラフェンは、理論通りに六角形状の構造を有していることを明らかにした。

さらに、SiC(111)/Si(111)上にグラフェンを形成させると、グラフェンとSiCの間に長周期構造を有する界面層が存在していることをXPSにより明らかにした。一方、SiC(100)/Si(100)及びSiC(110)/Si(110)上にグラフェンを形成させた場合には、界面層が存在しないことをXPSにより明らかにした。また、Raman分光法によるG'バンドの解析により、SiC(111)/Si(111)上のグラフェンは、ABスタッキングしているのに対して、SiC(100)/Si(100)上のグラフェン及びSiC(110)/Si(110)上のグラフェンは、ABスタッキングをしていないことを初めて明らかにした。

以上のXPS及びRaman分光による結果から、Si基板面方位によりグラフェンの界面層の制御が可能となり、その結果、グラフェンのスタッキングがSi基板面方位により制御可能であることが明らかとなった。さらに、グラフェンの電子状態は、グラフェンのスタッキングにより決定されることから、

- SiC(111)/Si(111)上
⇒半導体性のグラフェンが形成
- SiC(111)/Si(111)及びSiC(100)/Si(100)上
⇒金属性のグラフェンが形成

というように、グラフェンの電子状態がSi基板面方位により制御可能であることが明らかとなった。このような電子状態の制御は、他のグラフェン製造法では困難であるため、この点はGOSの特色の一つであると言える。

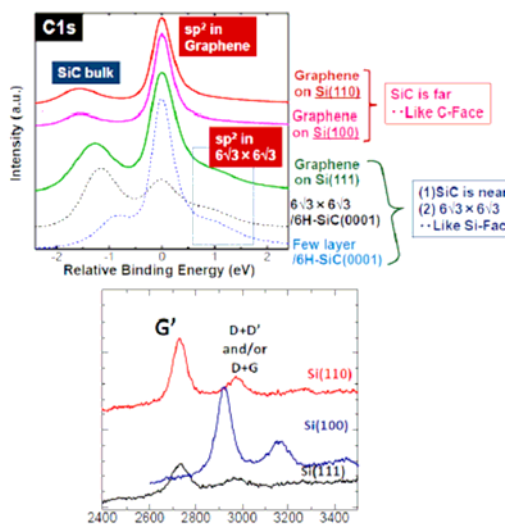


図 5 XPS 及び Raman 分光による GOS の面方位依存性。

【(3)まとめ】以上の得られた成果は、ルブレイン及びグラフェンを用いた電子デバイスの実現を大きく前進させるものである。特にグラフェンに関しては、Si基板への成長によりbeyond CMOS材料としてのグラフェンのポテンシャルをフルに発揮させることが出来ることを示した世界で初めての成果であり、今後も注力して研究を推進していくつもりである。

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 4 件)

1. 末光眞希、吹留博一、査読有、Epitaxial Graphene on Silicon Substrate, Journal of Physics D、43巻、2010年、印刷中

2. 吹留博一、半田浩之、斎藤英司、末光眞希、査読有、Growth Processes of graphene on Si Substrates, Japanese Journal of Applied Physics、49巻、2010年、01AH03-1 - 01AH03-4

3. 宮本優、半田浩之、吹留博一、末光眞希、査読有、Raman Spectroscopy of graphene on 3C-SiC thin films on Si Substrates, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、7巻、2009年、107-109

4. 湊丈俊、青木洋人、吹留博一、トーステン・ワグナー、板谷謹悟、査読有、High-resolution molecular images of rubrene single crystals obtained by frequency modulation atomic force microscopy, Applied Physics Letters、95巻、2009年、093302-1 - 093302-3

[学会発表] (計 3 件)

1. 宮本優、半田浩之、吹留博一、伊藤隆、末光眞希、シリコン基板上のグラフェン形成過程のRaman分光による観察、第56回応用物理学会関係連合講演会、2009年3月31日、筑波大学

2. 吹留博一、宮本優、半田浩之、斎藤英司、末光眞希、グラフェン・オン・シリコンの基板面方位依存性、第70回応用物理学会学術講演会、2009年9月10日、富山大学

3. 吹留博一、宮本優、半田浩之、高橋良太、今泉京、末光眞希、Epitaxial growth of

graphene on various silicon substrates、
Solid State Electron Devices 2009、2009
年10月8日、仙台エクセルホテル東急

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称：グラフェンの低温形成法

発明者：吹留 博一、今泉 京、末光 眞希、
寺岡 有殿、吉越 章隆

権利者：東北大学、日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2010-045842

出願年月日：平成 22 年 3 月 2 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

<http://www.suemitsu.riec.tohoku.ac.jp/subjects.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吹留 博一 (FUKIDOME HIROKAZU)

東北大学・電気通信研究所 助教

研究者番号：10342841

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：