

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21654084

研究課題名（和文）プラズマ先進活用による新素材グラフェンの創製と新奇機能創出への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to fabrication and functionalization of novel graphene by advanced plasma processing

研究代表者

島山 カ三 (HATAKEYAMA RIKIZO)

東北大学 大学院工学研究科・教授

研究者番号：00108474

研究成果の概要（和文）：シリコン基板上への高品質グラフェン直接合成法を開発することに成功した。拡散プラズマを利用して、シリコン基板表面に薄膜状に堆積させたニッケル内部の炭素拡散を促進させることで、ニッケルとシリコン基板界面に高品質グラフェンを直接合成することを実現した。また、同様の拡散プラズマを利用することで、グラフェンエッジのみに選択的に窒素原子をドーピングすることに成功した。これにより、グラフェンの電気伝導特性を p 型から n 型に自在に制御する手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：A transfer-free method for growing graphene directly on a SiO₂ substrate has been realized for the first time by plasma chemical vapor deposition (PCVD). Using this method, high-quality single-layer graphene sheets can be selectively grown between a Ni film and the SiO₂ substrate. Systematic investigations reveal that the relatively thin Ni layer and PCVD are critical to the success of this unique method of graphene growth. Selective edge functionalization of graphene is also realized by mild plasma treatment. The electrical transport properties of graphene can be tuned from p- to n-type with our developed mild plasma treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000	0	1,400,000
2010 年度	900,000	0	900,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	210,000	3,210,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景

炭素同素体に関し 1985 年に 0 次元物質の球状分子・フラーレン、1991 年に 1 次元のカーボンナノチューブが発見され、以来関連研究が精力的に展開されてきた。しかし 2004 年に、古来使われてきた 3 次元のグラファイトを引き剥がして得た 1 原子層の 2 次元物質・グラフェンがカーボンナ

ノチューブに匹敵する優れた電子輸送特性を発現することが発見され、現在爆発的に関連研究が端緒についた。一方、プラズマ科学界においても我々を筆頭としてフラーレン・カーボンナノチューブ研究が国内外で積極的に行われてきており、他分野・領域から学際的貢献が認知されつつある。以上の背景を鑑みて、本プロジェクト研究は、

その発見から日が浅く、制御された大量創製法及び機能化法が見出されていない、新素材グラフェンを対象としたプラズマ科学研究を開始する絶好の機会であると言える。

2. 研究の目的

高いキャリア移動度と柔軟性を合わせ持つ炭素原子一層から構成されるグラフェンシートは、様々な分野での応用が期待されている新規炭素ナノ材料である。グラフェンシートの層数、シート面積、均一性、欠陥密度等の各構造はグラフェンの物理的・化学的諸特性に大きく影響を与えるため、グラフェンを利用した産業応用実現には、これら各構造の精密制御が必要不可欠である。グラフェンの合成方法に関しては、グラファイトからスコッチテープにより剥離し任意の基板に転写する手法が一般的に広く知られている。この手法の場合、結晶性の高いグラフェンを基板上に形成することが可能であるが、グラフェンの大面積化や基板上の合成位置制御の面で産業応用に向けた大きな課題が残されている。これに対し近年、CVD法を用いることで大面積グラフェン合成が可能となり、さらに転写法を組み合わせることで任意の基板上にグラフェンを配置することが可能であることが報告され、グラフェン合成分野において大きな注目を集めている。しかしながら、従来のCVD法では、触媒となる金属表面のみグラフェンが合成されるため、デバイス応用に向けて重要な絶縁基板、主にシリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成法は確立されていない。これに加え、グラフェンのデバイス応用実現には、電気伝導特性の精密な制御が必要不可欠であるが、こちらに関して未だに解決できない重要な課題として残されている。

このような背景のもとで我々は、拡散プラズマCVDを用いたシリコン酸化膜上へのグラフェン直接合成手法の開発と、マイルドプラズマを利用したグラフェンの新規修飾法の開発、及び電気伝導特性制御を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 高品質グラフェンの直接合成

石英管外部に設置したコイル状アンテナに高周波(13.56 MHz)を印加することにより、誘導結合型高周波プラズマを生成した。この際、プラズマ拡散領域を電氣管状炉を用いて均一に加熱することにより、拡散プラズマCVD配位を実現した。具体的には、拡散領域にニッケル薄膜を堆積させたシリコン基板を配置し、電氣管状炉により900度まで加熱する。その後、メタンと

水素ガスを供給しプラズマ生成を行い、グラフェン合成を行った。合成した試料は、光学顕微鏡、ラマン分光分析、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いて構造評価を行った。

(2) グラフェン修飾と電気伝導特性制御

グラファイトからスコッチテープ法により剥離したグラフェンをシリコン酸化膜付き基板に転写することにより、グラフェンを作製した。グラフェンの層数と形状は原子間力顕微鏡により測定し、さらにラマンスペクトルの2Dバンドの形状から単層グラフェンであることを確認した。このグラフェンに対して二種類の異なる条件(マイルドプラズマ、ハーシュプラズマ)でプラズマ照射を行い、プラズマ処理前後の変化を、原子間力顕微鏡、ラマン分光分析の空間マッピング測定により評価することで修飾部位の特定を行った。さらに、グラフェンに電極を配置し電界効果トランジスタ配位を実現し、プラズマ照射前後の電気伝導特性比較により、キャリアドーピング、伝導度等の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 高品質グラフェンの直接合成

シリコン酸化膜上に触媒金属のニッケルを蒸着してプラズマCVDを行った。この際初期のニッケルの膜厚を変化させて実験を行った。ニッケル薄膜が300 nm以上の厚みの場合、ニッケル表面への炭素の付着は確認されなかった。これに対して、55 nmまでニッケル膜厚を薄くすることで、部分

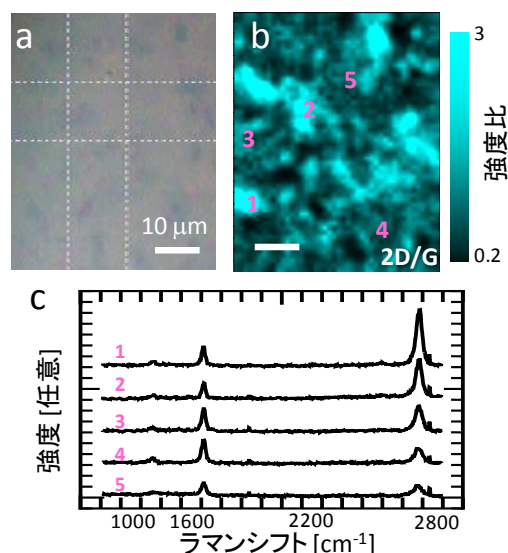


図 1: シリコン基板上に直接合成したグラフェンの (a) 光学顕微鏡写真, (b) ラマン 2D/G ピーク強度比の空間マッピング像, 及び (c) 基板上任意の場所から得られた典型的なラマンスペクトル。

的にニッケルが蒸発し、下地のシリコンがむき出しになる形状が確認された。ラマンマッピング分析により詳細に解析した結果、シリコンがむき出しになった領域にグラフェンが合成されていることが確認された。そこで、ニッケルが蒸発していない領域についてもグラフェンの合成の有無を確認する目的で、プラズマ CVD 後ニッケルを化学的処理によりエッチングした。その結果、ニッケルが蒸発した箇所のみならず、シリコン基板上面にグラフェンが合成していることが明らかとなった(図1)。この結果は、ニッケルとシリコン界面にグラフェンが選択的に析出したことを意味している。さらに、本技術を利用し、あらかじめシリコン酸化膜基板上にニッケル微細構造をパターンニングすることにより、任意の微細形状を有する高品質グラフェンシートの直接合成を実現した。

(2) グラフェン修飾と電気伝導特性制御

シリコン基板上に配置した剥離グラフェンに対しアンモニアプラズマを照射し、照射前後のグラフェン状態の変化を原子間力顕微鏡、ラマンマッピング、電気伝導評価により測定した。プラズマ中イオンエネルギーの高いプラズマ条件(ハーシュプラズマ)の場合、グラフェン面内一様に欠陥が導入されることが明らかとなった。これはこれまで報告されている一般的なプラズマを用いた修飾法の結果と一致する。これに対し、プラズマ放電領域と拡散領域の間にメッシュ状グリッドを挿入することで、プラズマ拡散領域の電子温度を極端に低下させた条件で実験を行った。この条件下では、イオンボンバードメントによるグラフェンへのダメージ導入因子を極端に抑制することが可能である。このプラズマ条件(マイルドプラズマ)を利用した場合、グラフェン面内への欠陥導入は全く確認されなかったのに対し、グラフェンエッジのみが選択的に反応することがDバンドのラマンマッピング測定により明らかとなった(図2)。エッジ修飾による、電気伝導特性の変化を明らかにするため、マイルドプラズマ前後のグラフェンの電気伝導特性を電界効果トランジ

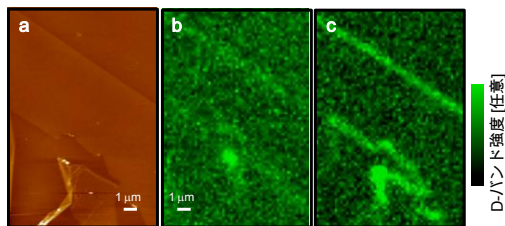


図2: (a) マイルドプラズマトリートメント前グラフェンの原子間力顕微鏡像。 (b, c) マイルドプラズマトリートメント前(b)後(c)のラマンD-バンド強度マッピング。

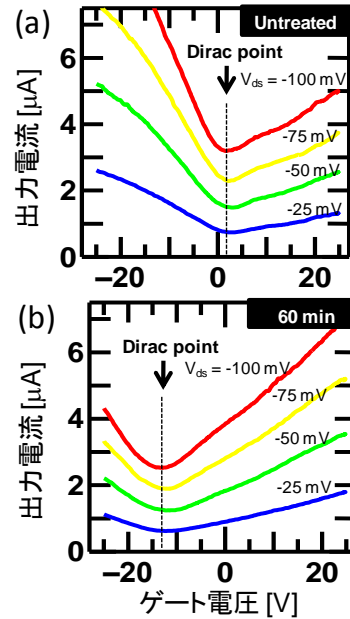


図3: マイルドプラズマ照射(a)前, (b)後におけるグラフェンの伝導特性。

スタ配位のもとで測定した。その結果、電荷中性点(ディラックポイント)がマイルドプラズマ反応時間を増加するにつれ、負方向に大きくシフトすることを明らかとした(図3)。この結果は、マイルドプラズマ反応により、電子ドナー物質(窒素原子等)がドーピングされたことを意味している。さらに、グラフェン面内に欠陥は一切導入されていないため、グラフェンのキャリア伝導度はプラズマ修飾前後で殆ど変化しなかった。これは、本研究により開発したマイルドプラズマ修飾法がグラフェン本来の高キャリア伝導度を維持したまま、伝導キャリアタイプのみをp型からn型へ自在に制御可能な手法であることを実証したものである。

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 56 件)

1. T. Kato, L. Jiao, X. Wang, H. Wang, X. Li, L. Zhang, R. Hatakeyama, and H. Dai “Room-Temperature Edge Functionalization and Doping of Graphene by Mild Plasma”, *Small*, 査読有, Vol. 7, No. 5, 2011, pp. 574–577, DOI: 10.1002/sml.201002146.
2. Y. F. Li, S. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Electrically Moving

- Single-Stranded DNA into and out of Double-Walled Carbon Nanotubes”, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 47, No. 8, 2011, pp. 2309-2311, DOI: 10.1039/C0CC04227G.
3. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Plasma-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Applications”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, Vol. 44, No. 17, 2011, pp. 174004-1-21, DOI: 10.1088/0022-3727/44/17/174004.
 4. Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Harvesting Infrared Solar Energy by Semiconducting-Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 4, No. 6, 2011, pp. 065101-1-3, DOI: 10.1143/APEX.4.065101.
 5. N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and S. Okada, “Origin of the n-Type Transport Behavior of Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 99, No. 5, 2011, pp. 053105-1-3, DOI: 10.1063/1.3619828.
 6. Y. F. Li, T. Kaneko, Y. Hirotsu, and R. Hatakeyama, “Light-Induced Electron Transfer Through DNA-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Small*, 査読有, Vol. 6, No. 1, 2010, pp. 27-30, DOI: 10.1002/sml.200901759.
 7. Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Formation of Quantum Dots in Single Stranded DNA-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 96, No. 2, 2010, pp. 023104-1-3, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3284511>.
 8. K. Baba, T. Kaneko, R. Hatakeyama, K. Motomiya, and K. Tohji, “Synthesis of Monodispersed Nanoparticles Functionalizing Carbon Nanotubes in Plasma-Ionic Liquid Interfacial Fields”, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 46, No. 2, 2010, pp. 255-257, DOI: 10.1039/B918505D.
 9. Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Tailoring Electronic Structure of Double-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulating Single-Stranded DNA”, *Small*, 査読有, Vol. 6, No. 6, 2010, pp. 729-732, DOI: 10.1002/sml.200902321.
 10. Y. F. Li, T. Kaneko, S. Miyana, and R. Hatakeyama, “Synthesis and Property Characterization of C₆₉N Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, 査読有, Vol. 4, No. 6, 2010, pp. 3522-3526, DOI: 10.1021/nn100745a.
 11. Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Narrow-Chirality Distributed Single-Walled Carbon Nanotubes Growth from Nonmagnetic Catalyst”, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 132, No. 28, 2010, pp. 9570-9572, DOI: 10.1021/ja103362j.
 12. R. Hatakeyama, Y. F. Li, T. Y. Kato, and T. Kaneko, “Infrared Photovoltaic Solar Cells Based on C₆₀ Fullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 97, No. 1, 2010, pp. 013104-1-3, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3462313>.
 13. T. Kato and R. Hatakeyama, “Direct Growth of Short Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow-Chirality Distribution by Time-Programmed Plasma Chemical Vapor Deposition”, *ACS Nano*, 査読有, Vol. 4, No.12, 2010, pp. 7395-7400, DOI: 10.1021/nn102379p.
 14. T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji, “P-N Junction with Donor and Acceptor Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 95, No. 8, 2009, pp. 083109-1-3, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3207742>.
 15. Y. F. Li, R. Hatakeyama, W. Oohara, and T. Kaneko, “Formation of P-N

Junction in Double-Walled Carbon Nanotubes Based on Heteromaterial Encapsulation”, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 2, No. 9, 2009, pp. 095005-1-3, DOI: 10.1143/APEX.2.095005.

16. T. Kaneko and R. Hatakeyama, “Versatile Control of Carbon Nanotube Semiconducting Properties by DNA Encapsulation Using Electrolyte Plasmas”, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 2, No. 12, 2009, pp. 127001-1-3, DOI: 10.1143/APEX.2.127001.

[学会発表] (計 283 件)

1. R. Hatakeyama and T. Kato, “Plasma Processing Challenge to High Performance Graphene Transistor Fabrication”, Third International Symposium on Plasma Nanoscience (Keynote), Johor, Malaysia and Singapore, 2012年2月27日～3月1日.
2. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Encapsulated-Nanocarbon Based Nanodevices”, The 7th International Conference on Advanced Materials and Devices (Invited), Jeju, Korea, 2011年12月7日～9日.
3. R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, “Plasma Processing Challenge toward Carbon-Nanotube Chirality Control”, The Second International Symposium on Plasma Nanoscience, South Durras (Plenary), New South Wales, Australia, 2010年12月12日～15日.
4. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Nanoscopic Plasma Processes Controlling Structures and Properties of Carbon Nanotubes”, The 11th Asia Pacific Physics Conference (Invited), Shanghai, China, 2010年11月14日～18日.
5. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, Y. F. Li, and Q. Chen, “Plasma Processing Power for Nanocarbon Nanobioelectronics”, The 7th International Conference on Reactive Plasmas and 63rd Gaseous Electronic Conference (ICRP-7/GEC-63)

(Plenary), Paris, France, 2010年10月4日～8日.

6. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Effects of Plasma-Ion Irradiation on Structures and Properties of Carbon Nanotubes”, 62nd Annual Gaseous Electronics Conference (Invited), Saratoga Springs, New York, USA, 2009年10月20日～23日.
7. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Synthesis and Functionalization of Carbon Nanotubes Using Plasma-Based Processes”, 2nd International Conference on Advanced Plasma Technologies: 1st International Plasma Nanoscience Symposium (Invited), Piran, Slovenia, 2009年9月29日～10月2日.
8. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Nanoelectronically Functional Carbon Nanotubes Created by Plasma Processing”, The 5th International Conference on Materials for Advanced Technologies (Invited), Suntec City, Singapore, 2009年6月28日～7月3日.

[図書] (計 6 件)

1. R. Hatakeyama and T. Kato, “Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma CVD”, 「Plasma Processing of Nanomaterials」, CRC Press, 2011, pp. 219-230.
2. T. Kaneko and R. Hatakeyama, “Plasma-Liquid Interactions for Fabrication of Nanobiomaterials”, 「Plasma Processing of Nanomaterials」, CRC Press, 2011, pp. 359-370.
3. 梶山 力三, 加藤 俊顕, “CNT合成へのプラズマ応用”, 「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」, コロナ社, 2011, pp. 28-32.
4. T. Kaneko and R. Hatakeyama, “Synthesis of Novel Nanoparticle - Nanocarbon Conjugates Using Plasma in Ionic Liquid”, 「Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches」,

edited by Alexander Kokorin, InTech, 2011, pp. 533-548.

5. T. Oku, I. Narita, N. Koi, K. Suganuma, R. Hatakeyama, and T. Hirata, "Synthesis, Atomic Structures and Properties of Carbon Nanostructured Materials", 「Carbon Based Nanomaterials」 Chapter 7, edited by W. Ahmed and N. Ali, Trans Tech Publications Ltd, 2010, pp. 179-207.
6. T. Kaneko and R. Hatakeyama, "A Novel Charged Medium Consisting of Gas-Liquid Interfacial Plasmas", 「New Developments in Nonlinear Plasma Physics」, edited by P. K. Shukla, B. Eliasson, American Institute of Physics, 2009, pp. 258-271.

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

1. 名称: グラフェン構造体及びそれを用いた半導体装置並びにそれらの製造方法
発明者: 島山 力三, 加藤 俊顕
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2011-264157
出願年月日: 2011.12.1
国内外の別: 国内
2. 名称: 単層カーボンナノチューブの製造方法
発明者: 島山 力三, 加藤 俊顕
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2011-225534
出願年月日: 2011.10.13
国内外の別: 国内
3. 名称: ニッケル内包フラーレンの製造方法、及び、製造装置
発明者: 金子 俊郎, 島山 力三, 笠間泰彦
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2011-174235
出願年月日: 2011.8.9
国内外の別: 国内
4. 名称: 窒素内包フラーレンの製造装置、及び、製造方法
発明者: 島山 力三, 金子 俊郎, 趙順天, 笠間泰彦
権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2011-111890

出願年月日: 2011.5.18

国内外の別: 国内

5. 名称: 反射防止光学構造付き基板およびその製造方法
発明者: 島山 力三, 金子 俊郎, 加藤 俊顕, 高橋 千春, 山崎 雅博, 上田 亮
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2010-203141
出願年月日: 2010.9.10
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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島山 力三 (HATAKEYAMA RIKIZO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00108474

(2) 研究分担者

金子 俊郎 (KANEKO TOSHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30312599

加藤 俊顕 (KATO TOSHIAKI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20502082

(3) 連携研究者

なし