

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：2365125

研究課題名（和文）

収束電子ビームを用いたナノ切削による新奇パイ電子系物質の創製と構造物性研究

研究課題名（英文）

Preparation and characterization of nano graphenes by e-beam nano fabrication technique

研究代表者

北浦 良 (KITAURA RYO)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50394903

研究成果の概要（和文）：収束電子線を用いたグラフェンのナノ加工を行うことで、トップダウン的に様々なグラフェンを創出することを試みた。このナノ加工を透過型電子顕微鏡(TEM)内で行うと同時に、その場で原子レベルの構造解析を行うことを試みた。また、新規開発した電源導入試料ホルダー（2端子）を用いることで、ナノ加工、構造解析、2端子の電気伝導度測定を同時に行うシステムを構築した。

研究成果の概要（英文）：We have fabricated various nano graphenes by top-down method (e-beam-nano-fabrication method). The e-beam-nano-fabrication method has been performed in transmission electron microscope, which enables us to characterize structure of fabricated nano graphenes at atomic level. In addition, we have developed new TEM sample holder having electric contacts to perform electric conductivity measurements simultaneously.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：物質科学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：グラフェン、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

グラフェン（図1）へのノーベル物理学賞授与の興奮が覚めやらぬ今、グラフェンやナノチューブをはじめとするナノカーボン物質は、次世代ナノテクノロジーを支える基幹物質としてますます大きな期待を集めている。中でも、グラフェンは加工性に優れ、ナノエレクトロニクスへの応用が期待されるのみならず、質量を持たないディラックフェルミオンが2次元電子系という舞台上で動くという基礎物理を探求する場としても極めて興味深い対象である。

一般にグラフェンは、そのエッジ構造がジグザグかアームチェア型か、またそのサイズや形状(例えばリボン状のグラフェンナノリ

ボン(GNR)など)によってその電子物性が大きく異なりうるということが知られている。したがって、グラフェンの形状をサブナノレベルで自在制御して作り出し、その構造と電子物性を詳細に調べることができれば、これらの物質のナノエレクトロニクス応用へ向けた礎となる貴重なデータとなるばかりではなく、基礎的な電子物性の観点からも極めて興味深いと考えられる。

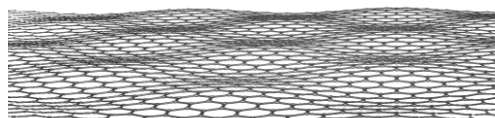


図1. グラフェンの構造図

しかしながら、通常研究に用いられるグラフェンは、表面に不純物が付着し、また下地となる基板の影響を受けるため、その本来の特性を議論することは容易ではない。さらに、グラフェンの形状やサイズを思いのままに加工することは困難であり、サイズや形状が規定されたグラフェンに付いての物性研究は未熟な段階に留まっている。

2. 研究の目的

本研究では、**通常の合成法では実現が困難な種々のグラフェンを電子ビームによるナノ切削によって創製**することを目的とする(図2に概念図を示した)。更に、作成した種々のグラフェンの電気伝導度を2端子測定によってその場計測し、グラフェンの構造と電気伝導度の関連を明らかにすることを目的とする。

上記の最終目標に向けて、電子ビームを用いたナノ切削の適用性を明らかにすることを着手のところとする。手法の妥当性を明らかにできれば、創出した種々のグラフェンの電子物性の2端子抵抗のその場計測へと研究を進め、電気伝導度の詳細を明らかにする。

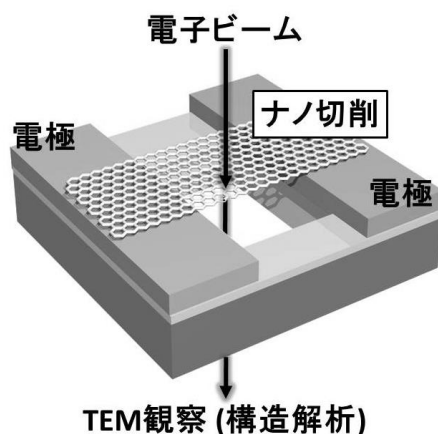


図2. ナノ切削の概念図。電極を架橋する形で宙吊り構造となっているグラフェンを対象に、収束した電子線を照射することでグラフェンを加工する。

本研究では、この電子ビームによる加工を、透過型電子顕微鏡(TEM)内で行う。これによって、ナノ加工と同時に原子レベルでの構造解析を行うことができると期待できる。これまでにリソグラフィを用いたグラフェンの選択的エッチングによってGNRを合成する研究が幾つか報告されてきた。しかしながら、TEM内部で収束した電子ビームを用いた種々のグラフェンの創製は皆無である。これによって、グラフェンを従来のリソグラフィを中心とするトップダウン法よりも高い空間分解能で自在加工し、望むリボン幅のGNR、あるいは望むエッジ構造を持つグラフェン

を作り出すことができると考えられる。また、本研究では、グラフェンがfree standing状態で電極間に架橋されているため、基板の影響を受けないクリーンな状態で、その本来の物性を詳細に調べることが可能となると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、母体となるグラフェンを以下の方法で作成する：(1) グラファイトパウダーの溶媒中での超音波処理による剥離、(2) 銅基板上にメタンを炭素源として用いた化学気相成長法(CVD法)による単層グラフェンの選択成長(図3にCVD法によるグラフェン

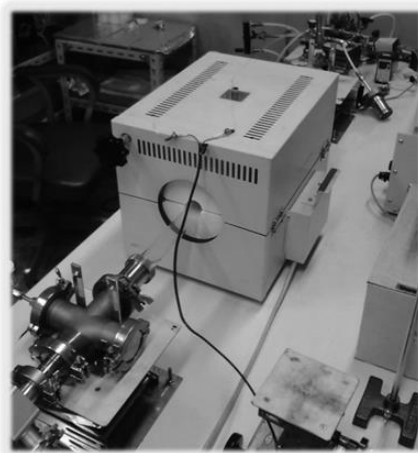


図3. グラフェン合成用CVD装置の外観

の合成装置を示す)。

作成したグラフェンは、あらかじめ電極と貫通孔を作成しておいたシリコン基板へと転写することで、電極間に宙吊りにした構造を作成する。なお、この電極と貫通孔を持つ基板の作成は、以下の手順で行った：(1) シリコン基板表面に500 nm程度の厚さのSiNを製膜する、(2) 裏側のSiN膜をフォトリソグラフィ&リアクティブイオンエッチング(RIE)で削りSiN膜の窓を作る、(3) SiN膜の窓からKOHエッチングによってシリコンを削り取り表面に数 μm \times 数 μm のSiN膜を残す、(4) 残したSiN膜を電子線リソグラフィによって削り、数百nm \times 数 μm の貫通スリットを作成する、(5) 最後に、貫通スリット近くに金電極をリソグラフィと蒸着&リフトオフによって形成する。

作成したグラフェン宙吊り構造の観察、およびナノ加工は、加速電圧を80kVとした透過型電子顕微鏡(JEM-2100F)を用いて行った。

4. 研究成果

超音波分散によって調整したグラフェン分散液を滴下、スピコートなどを行うことで、電極間にグラフェンを架橋させることに

成功した。しかしながら、この方法で作成したグラフェンは、3層以上の多層構造であるものが多く、単層グラフェンを選択的に得ることが困難であった。このため、本研究では、CVD法で合成したグラフェンを用いることにした。銅を基板として用いるCVD法では、単層のグラフェンを選択的に得ることが可能であり、本研究に適している。図4にCVDで

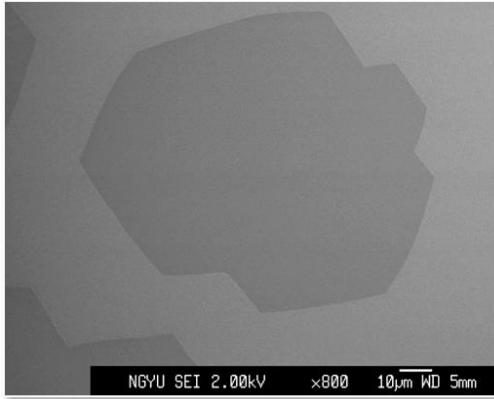


図4. CVD法によって合成した単層グラフェンのSEM像

作成した単層グラフェンの走査電子顕微鏡写真を示す。基板となる銅の前処理条件およびグラフェンの成長条件を最適化することによって、グレインサイズが100µm以上の高結晶性グラフェンを安定して得ることに成功した。

こうして合成した高結晶性グラフェンを、あらかじめ作成してある貫通孔を備えた電極付き基板に転写することで、電極間に宙吊りにしたグラフェンを再現性良く作成する

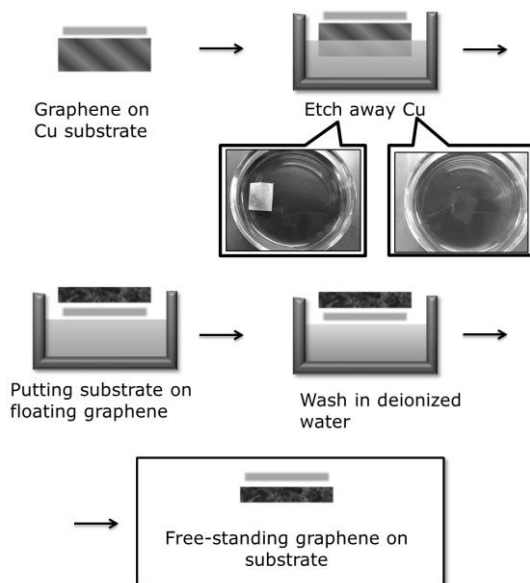


図5. 直接転写法の概要

ことに成功した。この際、図5に示したポリマーを用いない直接転写法を採用することで、グラフェンに非晶質の不純物を付着させることなく、クリーンな転写を実現した。

この手法では、合成したグラフェンの下側にある銅基板を硝酸鉄溶液によって溶解し、その後、溶液上に浮いているグラフェンの上に基板を押し付けることで、グラフェンを基板へと写し取る。図6に作成したグラフェンのTEM像を示した。TEM像にはアモルファス状物質の堆積は見られず、グラフェンの格子構造が明瞭に観察できる。

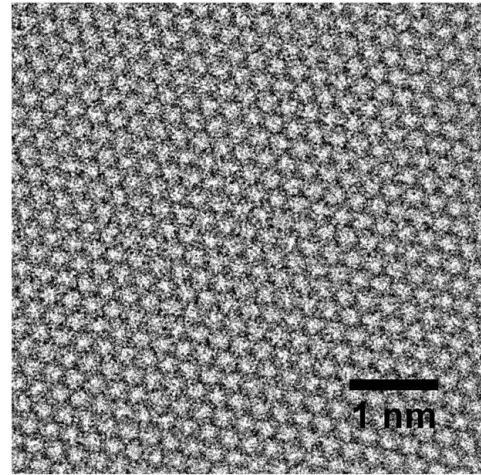


図6. 作成した宙吊りグラフェンのTEM像

こうして作成した宙吊りグラフェンを用いて、ナノ加工によるグラフェンの整形を試みた。グラフェンを適度に加熱しながら、収束した電子線を長時間にわたって照射することで、グラフェン、特にグラフェンのエッジ部分の炭素をノックオン過程によってはじき出すことができることが分かった。これを用いることで、グラフェンの幅を1µmから最小で200 nmまで細くすることに成功した。さらに、2端子抵抗測定を同時に行い、グラフェンの幅にほぼ反比例した抵抗を観測することに成功した。測定した範囲では、グラフェンのIV特性は直線であり、ギャップの形成、およびエッジに由来する特性を観測することはできていない。この手法を推し進め、より微細なグラフェン誘導体の創製とその物性計測は、今後の課題である。

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12件)

- ① Y. Sasaki, R. Kitaura, Y. Yamamoto, S. Arai, S. Suzuki, Y. Miyata, H.

- Shinohara, *Appl Phys Express*, 5, (2012). (査読あり)
- ② R. Nakanishi, R. Kitaura, P. Ayala, H. Shiozawa, K. de Blauwe, P. Hoffmann, D. Choi, Y. Miyata, T. Pichler, H. Shinohara, *Phys. Rev. B*, 86, (2012). (査読あり)
- ③ R. Kitaura, Y. Sasaki, S. Suzuki, H. Shinohara, *Appl Phys Express*, 5, (2012). (査読あり)
- ④ Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, C. Camacho, S. Irle, Y. Iizumi, T. Okazaki, H. Shinohara, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 15141–15145, (2012). (査読あり)
- ⑤ S. Aoyagi, Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa, H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama, R. Kitaura, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 3377–3381, (2012). (査読あり)
- ⑥ R. Kitaura, H. Hara, S. Irle, H. Shinohara, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 13166–13170, (2011). (査読あり)
- ⑦ K. Ohashi, N. Imazu, R. Kitaura, H. Shinohara, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 3968–3972, (2011). (査読あり)
- ⑧ Y. Miyata, K. Shiozawa, Y. Asada, Y. Ohno, R. Kitaura, T. Mizutani, H. Shinohara, *Nano Res*, 4, 963–970, (2011). (査読あり)
- ⑨ K. Kobayashi, R. Kitaura, F. Nishimura, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinohara, *Carbon*, 49, 5173–5179, (2011). (査読あり)

- ⑩ O. Kamimura, Y. Maehara, T. Dobashi, K. Kobayashi, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Shioya, K. Gohara, *Applied Physics Letters*, 98, (2011). (査読あり)
- ⑪ S. M. Chen, H. E. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Bando, D. Golberg, H. Shinohara, *Chem. Commun.*, 47, 10368–10370, (2011). (査読あり)
- ⑫ S. Chen, K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Miyata, H. Shinohara, *ACS Nano*, 5, 4902–4908, (2011). (査読あり)

〔学会発表〕(計4件)

- ① R. Kitaura, A3 symposium of Emerging Materials, 2012/10/29, Tohoku Univ, Japan. (国際会議)
- ② R. Kitaura, IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/23, Yokohama, Japan (国際会議)
- ③ R. Kitaura, 第1回ナノカーボン研究会, 2012/7/22, Zao, Japan
- ④ 北浦 良, フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会若手研究会, 2012/9/4, 東北大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/people/kitaura/kitaura.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北浦 良 (RYO KITAURA)

名古屋大学大学院理学研究科・准教授
研究者番号：50394903

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし