

(様式第4号)

グラフェンの成長メカニズムに関する研究

Study on growth mechanism of graphene

吾郷浩樹^{1,2,3,*}、鈴木純矢²、田中伊豆美¹、辻正治¹
Hiroki Ago,^{1,2,3,*} Junya Suzuki,² Izumi Tanaka,¹ Masaharu Tsuji¹

¹九州大学 先導物質化学研究所

²九州大学 総合理工学府 量子プロセス理工学専攻

³JST さきがけ

¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

²Graduate School of Engineering Science, Kyushu University

³PRESTO-JST

1. 概要

グラフェンは、非常に高いキャリア移動度やユニークな物性などから、ポスト・シリコン材料として大きな注目を集めている。現在、我々は CVD 法で高品質グラフェンを合成することを試みているが、触媒として用いる金属薄膜の結晶性がグラフェンの構造と関係すると考えている。そこで、今回は BL15 で X 線回折測定を行い、金属薄膜の結晶性を評価した。その結果、単結晶基板上でエピタキシャル的に金属触媒が堆積していることを確認することができた。

Recently, graphene has attracted a great interest due to the extraordinary high carrier mobility and other unique physical properties. We are studying catalytic growth of graphene based on a CVD method. Here, we examined crystallinity of the catalyst thin film by XRD measurements using BL15 and found the epitaxial growth of the catalyst on a single-crystalline substrate. This finding is important for future controlled growth of graphene.

2. 背景と研究目的：

我々は、これまで単層カーボンナノチューブのデバイス応用を目指して、水平配向したナノチューブの成長のメカニズムや機能化を研究してきた[1]。最近、単原子の厚さで、二次元に広がるシート状構造をもつグラフェンが、 $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と極めて高い移動度を示すことなどから大きな注目を集めている[2,3]。グラフェンはトップダウン的手法で加工することができるので、ナノチューブとは異なった観点からのデバイス応用の検討もなされている[4]。

グラフェン膜の作製は、これまで HOPG の機械的剥離や SiC 単結晶の熱分解などが用いられてきたが、サイズ、形状、パターンングといった様々な面で問題があった。そのような中、

ごく最近、化学蒸着法(CVD法)に基づいたグラフェンの合成が報告されるようになってきた[5-9]。CVD では金属触媒の薄膜を用い、その上で炭化水素の分解と析出反応を行うものであるが、これまでの研究では多結晶金属を触媒として用いていた。そのため、生成するグラフェンの六員環の方向が統一されておらず、グレインバンダリーも多数存在していた。

そこで我々は、エピタキシャル的に製膜した遷移金属触媒を用い、グラフェンをより高度に制御して合成することを試みてきた。そして、グラフェンの CVD 成長に関していくつか興味深い現象を見出しつつあり、その生成メカニズムや触媒の状態を明らかにするために、本センターのビームラインを利用させて頂いた。

3 . 実験内容 :

単結晶基板上にRFスパッタリングで堆積させたCo薄膜について、BL15でX線構造解析を行った。このCo膜の堆積やアニール処理、及びグラフェンの合成は我々のグループで行った。

4 . 結果、および、考察 :

X線回折の結果、Co薄膜が単結晶基板上にエピタキシャル的に堆積しているのを確認することができた。また、高温でのアニール処理により、Co膜の結晶性が向上することも明らかとなった。

このCo薄膜を用いてグラフェンを合成することで、形状制御や生成メカニズムに関して興味深い結果を得ることができた(現在、論文作成中)。エピタキシャル的なCo膜は、高温でも比較的安定であり、このことがグラフェン合成に有効に作用する理由の一つと考えている。

5 . 今後の課題 :

高品質なグラフェンの大面積合成やナノリボンの合成など、より制御されたグラフェンの合成を検討する計画である。さらに、LEED、ARPES等の表面分析法を活用し、結晶性が高くバンドギャップが少なく高い移動度を示すグラフェンの合成とその転写を実現したいと考えている。

6 . 論文発表状況・特許状況

本結果を含めた結果について下記のように応用物理学会で発表を行った。

2009年秋季 第70回応用物理学会学術講演会

「高分子の熱分解によるグラフェン成長」

吾郷浩樹、田中伊豆美、池田賢一、辻正治

測定結果を一部含む論文は現在投稿準備中である。

さらに、測定結果を一部含む内容に関して特

許出願を行った。

「グラフェン薄膜の製造方法およびグラフェン薄膜」, 特願 2009-200982 (2009/8/31)

国際特許の出願の可能性についても、JSTの支援制度の下で検討中である。

7 . 参考文献

- [1] H. Ago *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433 (2005).; *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123112 (2007).; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9918 (2008).; *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1735 (2008).; *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17264 (2008).; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8030 (2009).; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13121 (2009).; *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 53113 (2009).
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [3] K. I. Bolotin *et al.*, *Solid State Commun.*, **146**, 351 (2008).
- [4] A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
- [5] Q. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103 (2008).
- [6] L. G. de Arco *et al.*, *IEEE Trans. Nanotech.*, **8**, 135 (2009).
- [7] A. Reina *et al.*, *NanoLett.*, **9**, 30 (2009).
- [8] X. Li *et al.*, *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [9] K. S. Kim *et al.*, *Nature*, **457**, 706 (2009).

8 . キーワード

・単層カーボンナノチューブ

一枚のグラファイト層を丸めて一次元状にしたもの。直径が約1nmであることからナノチューブと呼ばれる。カイラリティと呼ばれるグラファイトの巻き方に依存して金属にも半導体的にもなるというユニークな特性をもつ。

・グラフェン

一枚あるいは数枚のグラファイトの層のこと。2004年に初めてHOPGから一枚のグラフェンが剥離され、そのユニークな物性と優れた特性から大きな注目を集めている。透明電極、トランジスタ、センサーなどの応用が期待されている。