

課題番号	GR075
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	グラフェンの成長制御と加工プロセスを通じたカーボンエレクトロニクスへの展開
研究機関・部局・職名	九州大学・先導物質化学研究所・准教授
氏名	吾郷 浩樹

1. 当該年度の研究目的

本研究では、新規な炭素材料として期待されているグラフェンをベースとした次世代の省エネルギー型デバイスの開発を最終的な目標としてカーボンエレクトロニクスに関する研究を行っている。特に、グラフェンの①成長技術、②加工技術、③物性とデバイスの評価、の3つの課題に重点的に取り組んでいる。以下に、当該年度の研究目的を記す。

グラフェンの成長技術に関しては、前年度の単層グラフェンの選択成長法を発展させ、六員環の方位制御やドメイン構造の直接観察を通じた結晶面の依存性などの研究を行って高品質化を進める。

加工技術では、種々の金属ナノ粒子を用いたグラフェンの異方性エッチングを行い、それをナリボン作製などグラフェン薄膜の加工技術に応用することを試みる。

物性とデバイスの評価では、エピタキシャル触媒膜上で方位を揃えて成長させた単層グラフェンの転写法を確立し、電界効果トランジスタの作製・評価、ならびにドメイン構造と移動度の相関等を検討する。

2. 研究の実施状況

① 成長技術

グラフェンの電氣的、機械的特性は、バンドラーの存在によって低下することが知られていることから、これを低減させることがグラフェンのデバイス応用のために重要である。MgO 基板にエピタキシャル成長させたCu(111)と Cu(100)面を用い、低エネルギー電子顕微鏡およびラマン分光を利用することで、グラフェンのドメインバンドラーについて検討を行った。そして図 1 に示すようにグラフェンのドメイン構造が金属の結晶面で大きく異なることを見出した。特に Cu(111)フィルムを用いることで高品質なグラフェンが得られることを明らかにした。この高品質グラフェンを利用した共同研究もいくつか行い、興味深い結果も得られつつある。

また、グラフェンのバンドギャップを開くための新規な

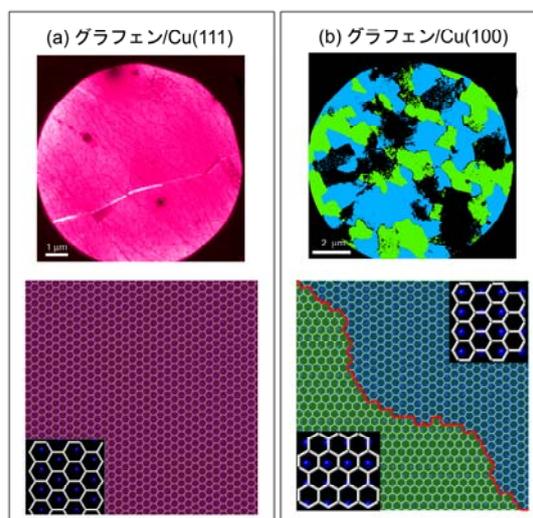


図1 Cu(111)と Cu(100)の上で成長させた単層グラフェンのドメイン構造(上図)とその模式図(下図)

試みとして、金属触媒のステップ構造を利用したグラフェンナノリボンの合成についても検討した。幅は 200 nm と改良の余地はあるものの、ステップに沿って平行に配列したグラフェンナノリボンを得ることに成功した。

② 加工技術

グラフェンの加工技術についても、金属ナノ粒子によるガス化反応を利用した形状制御について検討を行い、グラフェンの異方性エッチングが層数や温度、水素濃度に強く依存することを見出した。この知見をグラフェンナノリボンへと発展させるための研究を行い、未発表であるが今後の発展が期待できる成果が得られた。

③ 物性とデバイスの評価

グラフェンの物性測定に関しては、合成後の転写膜を用いて電界効果トランジスタを作製し、移動度の系統的な検討を中心に行った。その結果、エピタキシャル Cu フィルムと一般的な銅箔を用いた場合では、前者の方が一桁以上高いキャリア移動度を示すことを明らかにし、グラフェンのドメイン構造と金属表面のラフネスがグラフェンの電子輸送特性に大きな影響を与えることも実験的に示すことができた。この他にも、グラフェンのフレキシブルデバイスへの応用を目的として、グラフェンの歪みと物性との関連についても研究を着手した。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計6件
計9件	<p>[1] C. M. Orofeo, H. Hibino, K. Kawahara, Y. Ogawa, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Ago* "Influence of Cu metal on the domain structure and carrier mobility in single-layer graphene" Carbon, 50(6), 2189-2196 (2012).</p> <p>[2] Y. Ogawa, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, H. Ago "Domain structure and boundary in single-layer graphene grown on Cu (111) and Cu (100) films" J. Phys. Chem. Lett., 3(2), 219-226 (2012).</p> <p>[3] B. Hu, H. Ago, C. M. Orofeo, Y. Ogawa, M. Tsuji "On the nucleation of graphene in chemical vapor deposition" New J. Chem., 36(1), 73-76 (2012).</p> <p>[4] B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno "Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD" Carbon, 50(1), 57-65 (2012).</p> <p>[5] H. Ago, T. Ayagaki, Y. Ogawa, M. Tsuji "Ultra-high vacuum-assisted control of metal nanoparticles for horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with extraordinary uniform diameters" J. Phys. Chem. C, 115(27), 13247-13253 (2011).</p> <p>[6] C. M. Orofeo, H. Ago, B. Hu, M. Tsuji "Synthesis of large-area, homogeneous, single layer graphene by annealing amorphous carbon on Co and Ni" Nano Res., 4(6), 531-540 (2011).</p>
	(掲載済み一査読無し) 計2件
	<p>[1] 吾郷浩樹 「グラフェン」 高分子(高分子学会誌), 61(3), 136-137 (2012)</p> <p>[2] 小川友以, 吾郷浩樹 「高品質グラフェンの合成法の開発」 化学工業(化学工業社), 63(2), 130-134 (2012)</p>

様式19 別紙1

	<p>(未掲載) 計1件 [1] H. Ago, Y. Kayo, M. Tsuji "Growth of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire surface by needle-scratching method" Jpn. J. Appl. Phys., 印刷中</p>
<p>会議発表 計35件</p>	<p>専門家向け 計35件 (うち招待講演 13件)</p> <p>招待・依頼講演:</p> <p>[1] 吾郷浩樹、"グラフェンのマテリアルサイエンスと将来展望"、ワークショップ「機能性原子薄膜」、2012/2/2 東京、JST 研究開発センター [2] 吾郷浩樹、"ヘテロエピタキシャル Cu 膜上に成長した単層グラフェンのドメイン構造と物性"、「九大グラフェン研究会」、2012/1/27 福岡、九大応力研 [3] 吾郷浩樹、"エレクトロニクス応用に向けたナノカーボンの創製"、東レナノテクシンポジウム、2011/12/22 滋賀、東レ [4] 吾郷浩樹、"高品質・大面積化を目指したグラフェンの CVD 成長"、炭素材料セミナー「一日で分かるグラフェン」、2011/10/14 東京、炭素材料学会 [5] H. Ago, "CVD growth for extremely high-quality graphene: epitaxial growth, domain structure, and transport property", International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics (QNN 2011), 2011/10/3-4 Tokyo [6] H. Ago, "Recent advances in growth and characterization of graphene and nanotubes", SSDM2011(International Conference on Solid State Devices and Materials), Short Course "Fundamental and applications of carbon nanotube and graphene", 2011/9/27-30 Nagoya [7] H. Ago, C. M. Orofeo, Y. Ogawa, B. Hu, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, "Epitaxial CVD growth of graphene and influence of domain structure on transport property", SSDM2011(International Conference on Solid State Devices and Materials), 2011/9/27-30 Nagoya [8] 吾郷浩樹、"エレクトロニクス応用に向けたナノカーボンの創製"、第2回 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会、2011/9/5-7 福岡、M&BE 分科会 [9] 吾郷浩樹、"ヘテロエピタキシャル触媒上での単層グラフェンの大気圧 CVD 成長"、2011 年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会 シンポジウム「グラフェンエピタキシーの現状と将来展望」、2011/8/29-9/2 山形、応用物理学会 [10] H. Ago, "CVD-grown graphene: epitaxial growth, domain structure, and transport property", Carbon Materials for Energy Devices and Environmental Protections (CSE2011), 2011/8/24-27 Korea [11] 吾郷浩樹、"グラフェンとナノチューブのエピタキシャル CVD 成長とその展開"、ニューカーボンフォーラム/炭素資源教育研究センター「産学交流会」、2011/7/8 福岡 [12] 吾郷浩樹、"単層グラフェンのエピタキシャル CVD 成長"、SEMI Forum Japan 2011 応用物理学会関西支部主催セミナー「ーグラフェン研究の最前線ー」、2011/6/1 大阪、応用物理学会 [13] 吾郷浩樹、"グラフェンの合成と電気・電子素子への応用"、日本学術振興会 第153委員会 第101回定例研究会、2011/5/23 東京</p> <p>学会発表等:</p> <p>[14] 小山剛史, 伊藤由人, 吉田和真, 吾郷浩樹, 中村新男、"グラフェンのフェムト秒発光ダイナミクス"、物理学会 2012 年 年次大会、2012/3/24-27 大阪 [15] 小川友以, 胡宝山, C. M. Orofeo, 辻 正治, 池田 賢一, 水野 清義, 日比野 浩樹, 吾郷浩樹、"ドメイン構造の異なる CVD グラフェンの成長とその特性"、2012 年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、2012/3/15-18 東京 [16] 河原憲治, 田上翔太, 小川友以, 辻正治, 吾郷浩樹、"ヘテロエピタキシャル銅薄膜上での単層グラフェンの成長ー大ドメイン化と成長メカニズムー"、2012 年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、2012/3/15-18 東京 [17] 吉田和真, 辻正治, 吾郷浩樹、"高温下でのグラフェンと金属ナノ粒子の反応: 異方性エッチングとカーボンナノファイバー成長"、第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2012/3/6-8 東京 [18] H. Ago, "Controlled growth of graphene and nanotubes for future carbon electronics", National University of Singapore, Department of Chemistry, Seminar, 2012/01/16 Singapore</p>

- [19] Y. Ogawa, H. Ago, B. Hu, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, "Crystalline plane-dependent domain structure of graphene over hetero-epitaxial Cu films", MRS 2011 Fall Meeting, 2011/11/28-12/2 Boston, USA
- [20] 近藤一彩、Carlo M. Orofeo、吾郷浩樹、水野清義、"大気圧 CVD により Cu 薄膜上に合成したグラフェンの低速電子回折による構造解析"、平成 23 年度応用物理学会九州支部学術講演会、2011/11/26-27 鹿児島
- [21] Y. Ogawa, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, H. Ago, "Crystalline plane-dependent domain structure of graphene over hetero-epitaxial Cu films", CSS13 (The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences), 2011/11/23-24 Fukuoka
- [22] K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, "Metal-catalyzed anisotropic etching of CVD-grown graphene", CSS13 (The 13th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences), 2011/11/23-24 Fukuoka
- [23] K. Yoshida, H. Ago, M. Tsuji, "Metal-catalyzed anisotropic etching of CVD-grown graphene", International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics (QNN 2011), 2011/10/3-4 Tokyo
- [24] H. Ago, T. Ayagaki, Y. Ogawa, M. Tsuji, "Ultra-high vacuum-assisted control of metal nanoparticles for horizontally-aligned carbon nanotubes with uniform diameter", International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics (QNN 2011), 2011/10/3-4 Tokyo
- [25] K. Yoshida, H. Ago, M. Tsuji, "Metal-catalyzed anisotropic etching of CVD-grown graphene", The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-3), 2011/9/19-22 Fukuoka
- [26] 小川友以、吾郷浩樹、胡宝山、辻正治、池田賢一、水野清義、日比野浩樹、"ヘテロエピタキシャル Cu 膜上に成長させた CVD グラフェンのドメイン構造"、第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2011/9/5-7 東京
- [27] 嘉陽安理、吾郷浩樹、辻正治、"スクラッチ法による高密度配向 SWNT 成長とメタン濃度依存性"、第 42 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2011/9/5-7 東京
- [28] 吾郷浩樹、綾垣喬史、小川友以、辻正治、"均一な直径を有する水平配向単層カーボンナノチューブの成長"、2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会、2011/8/29-9/2 山形
- [29] C. M. Orofeo, 吾郷浩樹, B. Hu, 伊藤由人, 辻正治、"アモルファス炭素からの大面積で均一な単層グラフェンの合成"、2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会、2011/8/29-9/2 山形
- [30] 小川友以、吾郷浩樹、胡宝山、辻正治、池田賢一、水野清義、日比野浩樹、"Cu の結晶面に依存した CVD グラフェンのドメイン構造"、2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会、2011/8/29-9/2 山形
- [31] H. Ago, Y. Ito, B. Hu, Y. Ogawa, C. M. Orofeo, K. Kawahara, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, "Epitaxial CVD growth of single-layer graphene over metal films crystallized on sapphire and MgO", International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT11), 2011/7/11-16 Cambridge, UK
- [32] H. Ago, T. Ayagaki, Y. Ogawa, M. Tsuji, "Ultra-high vacuum-assisted control of metal nanoparticles for horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with uniform diameter", International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT11), 2011/7/11-16 Cambridge, UK
- [33] Y. Ogawa, H. Ago, B. Hu, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, "Crystalline plane-dependent growth of single layer graphene over Cu films", 7th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences-Green Materials for Sustainable Society -, 2011/6/23-24 Seoul, Korea
- [34] 林浩之、河野正道、吾郷浩樹、生田竜也、西山貴史、高橋厚史、"顕微ラマン分光解析を組み合わせた SWNT 一本の伝導率の測定法"、日本伝熱学会創立 50 周年記念 第 48 回日本伝熱シンポジウム、2011/6/1-3 岡山
- [35] C. M. Orofeo, H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, "Facile synthesis of large-area homogenous graphene films on cobalt and nickel", MRS 2011 Spring Meeting, 2011/4/25-29 San Francisco, USA

一般向け 計0件

様式19 別紙1

<p>図書 計2件</p>	<p>[1] 吾郷浩樹 “水平配向 SWNT” 「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, 2011.8 [2] 吾郷浩樹 “基礎編 大環状芳香族分子” 「炭素学」, 化学同人, 2011.6</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況 計1件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計1件 グラフェン薄膜の製造方法およびグラフェン薄膜、(発明人)吾郷浩樹、田上翔太、河原憲治、辻正治、(出願人)九州大学、特願2012-042115、2012/2/28、国内</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>九州大学の最先端・次世代研究開発支援プログラム研究発表会にてポスター発表を行った 平成24年2月28日、一般対象、参加者数約100名</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	127,000,000	58,880,000	0	68,120,000	0
間接経費	38,100,000	17,664,000	0	20,436,000	0
合計	165,100,000	76,544,000	0	88,556,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	58,198,550	0	0	58,198,550	50,881,097	7,317,453	0
間接経費	17,469,000	0	0	17,469,000	13,469,000	4,000,000	0
合計	75,667,550	0	0	75,667,550	64,350,097	11,317,453	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	40,606,024	マグネトロンパッチング装置、マルチガス分析計等
旅費	1,312,375	研究成果発表及び情報収集等旅費
謝金・人件費等	7,391,260	有期契約職員人件費
その他	1,571,438	学会参加費、修繕費等
直接経費計	50,881,097	
間接経費計	13,469,000	
合計	64,350,097	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
低抵抗率計 ロレスタ GP型	MCP-T610型	1	656,775	656,775	H23/ 4/25	九州大学
マルチガス分析計 VA-3111	株堀場製作所製	1	3,591,000	3,591,000	H23/ 5/25	九州大学
画像解析・計測ソフト ウェア	WinROOF	1	614,250	614,250	H23/ 7/19	九州大学
顕微鏡用デジタルカメ ラ	DS-Fi1-U3	1	593,250	593,250	H23/ 7/19	九州大学
水冷アルゴンレーザー 用交換ガラスマチュー	日本分光株製	1	3,412,500	3,412,500	H23/ 7/22	九州大学
マグネトロンパッチング 装置	芝浦メトロニクス(株) 製 CFS-4EP-LL 型 I-Miller	1	25,830,000	25,830,000	H24/ 3/26	九州大学