

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24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、新たな炭素材料として大きな期待を集めているグラフェンをベースとして、その成長法、加工技術、物性とデバイスの作製や評価を通じて、次世代のカーボンエレクトロニクスの構築を最終的な目標としている。当該年度の研究目的は以下の通りである。

① グラフェンの成長技術
CVD 法によるグラフェンの大ドメイン化の研究を推進するとともに、複数層の制御やナリボンの直接成長など、半導体応用に必要なバンドギャップをグラフェンに付与するための研究を展開していく。特に、幅が 100nm を切るグラフェンナリボンの直接合成や層数を自在に制御する方法について研究を進める。

② 加工技術
これまで蓄積してきた金属ナノ粒子を用いたグラフェンの異方性エッチングの成果を、①で合成したCVD グラフェンに応用していく。さらに、グラフェンの電子物性に大きな影響を与えるエッジ構造についても検討を行う。

③ 物性とデバイスの評価
ドメイン構造とデバイス特性の相関に関する研究を行うとともに、①で合成が期待されるナリボンの輸送特性や光学物性などの評価を行う。さらに、CVD グラフェンへの化学修飾や歪みの導入なども検討して、グリーンイノベーションへと発展できるようなデバイス等へと展開していく。

2. 研究の実施状況

① グラフェンの成長技術
エピタキシャル Cu 薄膜を触媒として、図1に示すように 100 μm と大きな六角形のグラフェンドメインを、方向を揃えて成長させることができるようになった。これらは単結晶のグラフェンであることから、通常が多結晶グラフェン膜では観察することはできない明瞭なグラフェンのバンド構造を角度分解型光電子分光法で得ることができた(図1)。
CVD による直接的なナリボン合成については、触媒金属となる Co 薄膜にステップ構造を作り、そのステップに沿ったグラフェンの成長にも成功した。現在では幅が 20-30 nm のナリボンを金属触媒上で合成できるようになりつつある。また、層数制御についても、エピタキシャル Cu 上で二層グラフェンの優先的な成長を示す結果が得られるようになった。

② 加工技術
我々の独自の手法で合成した方位の制御された単層グラフェンを用い、金属ナノ粒子によるガス化反

応を利用して、非常に高密度なグラフェンナリボンのアレーに加工することに成功した。このナリボンの平均幅は 25 nm ととても細く、リソグラフィやダメージを与えるプラズマ処理を用いない利点がある。このように高密度で方向が制御されたナリボンの報告は初めての成果である。さらに、ナリボンのエッジについても特定のエッジの選択合成など重要な知見が得られつつある。

③ 物性とデバイスの評価

単結晶のグラフェンドメインに電極を取り付け、移動度を評価したところシリコン基板上で $4,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を得ることができ、大きな単結晶ドメインを合成することで優れた特性が得られることが明らかとなった(図1)。ナリボンについてもデバイスの評価等を行った。また、フレキシブルデバイスへの応用を念頭に、グラフェンへの歪みの効果や化学修飾について検討を行い、グラフェンのドメインバダーリーが物性に大きな影響を与えることを見出した。

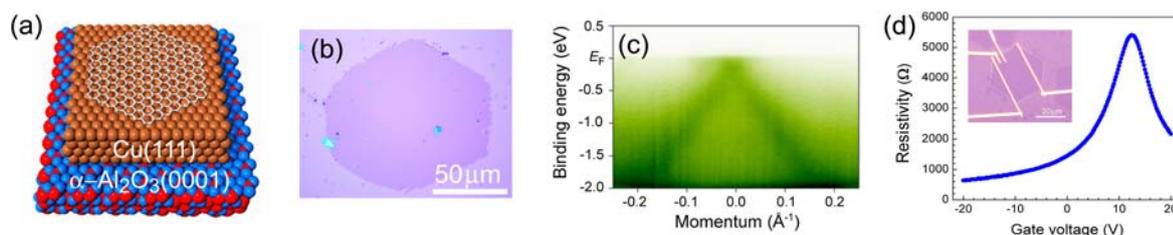


図1 (a)エピタキシャル Cu(111)上に成長した六角形の単結晶グラフェンドメインの模式図。(b)約 $100 \mu\text{m}$ の大きさをもつグラフェンドメインの顕微鏡写真。(c)複数の六角形ドメインから得られたグラフェンのバンド分散。(d)グラフェンドメインのデバイス特性とその写真。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計7件
計9件	<p>[1] M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Ago "Mechanical strain of chemically functionalized chemical vapor deposition grown graphene" <i>The Journal of Physical Chemistry C</i>, 117(6), 3152–3159 (2013).</p> <p>[2] T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, H. Kishida, A. Nakamura "Near-infrared photoluminescence in the femtosecond time region in monolayer graphene" <i>ACS Nano</i>, 7(3), 2335–2443 (2013).</p> <p>[3] Z. Tang, E. Shikoh, H. Ago, K. Kawahara, E. Shikoh, Y. Ando, T. Shinjo, M. Shiraishi "Dynamically-generated pure spin current in single-layer graphene" <i>Phys. Rev. B (Rapid Communication)</i>, 87(14), 140401–1–5 (2013).</p> <p>[4] M. A. Bissett, W. Izumida, R. Saito, H. Ago "Effect of domain boundaries on the Raman spectra of mechanically strained graphene" <i>ACS Nano</i>, 6(11), 10229–10238 (2012).</p> <p>[5] H. Ago, Y. Ogawa, M. Tsuji, S. Mizuno, H. Hibino "Catalytic growth of graphene: towards large-area single-crystalline graphene" <i>The Journal of Physical Chemistry Letters (Perspective)</i>, 3(16), 2228–2236 (2012).</p> <p>[6] H. Ago, Y. Kayo, M. Tsuji "Growth of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire surface by needle-scratching method" <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 51(4), 04DN02–1–4 (2012).</p> <p>[7] H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, K. Ikeda "Step-templated CVD growth of aligned graphene nanoribbons supported by single-layer graphene film"</p>

様式19 別紙1

	<p><i>Nanoscale</i>, 4(16), 5178–5182 (2012).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計1件 [8] 吾郷浩樹 「CVD 法によるグラフェンの成長」 <i>触媒(触媒学会誌)</i>, 54(6), 382–385 (2012).</p> <p>(未掲載) 計1件 [9] W. Ge, K. Kawahara, M. Tsuji, H. Ago “Large-scale synthesis of NbS₂ nanosheets with controlled orientation on graphene by ambient pressure CVD” <i>Nanoscale</i>, in press (2013) (DOI: 10.1039/C3NR00723E).</p>
<p>会議発表 計46件</p>	<p>専門家向け 計43件 (うち招待講演 15件)</p> <p>招待・依頼講演: [1] 吾郷浩樹、“グラフェンの触媒成長におけるドメイン構造の観察と高次制御”、ナノテク産業化基盤技術の有効利用および高度化と融合を目指した研究会、2013/3/8、福岡 [2] 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”、第7回フォトニクスポリマー研究会講座、2013/3/7、横浜 [3] 吾郷浩樹、“ナノカーボンが拓く新たなエレクトロニクスの可能性”、長崎総合科学大学大学院 新技術創製研究所 第10回公開講演会「21世紀の科学技術～先端デバイスから医・食工学に向けて」、2013/2/5、長崎 [4] マーク・ビセット、吾郷浩樹、“Raman spectroscopy of mechanically strained and chemically functionalised graphene”、第5回九大グラフェン研究会、2013/01/18、福岡 [5] 吾郷浩樹、“グラフェンのエピタキシャル CVD 成長とその展開”、平成24年度 物質機能化学領域部会第1回研究集会「ケイ素科学と炭素科学の融合・σ共役とπ共役が作り出す未来材料の可能性」、2012/11/29、福岡 [6] H. Ago, “Epitaxial CVD growth of graphene”, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2012), 2012/11/1, Vietnam [7] 吾郷浩樹、“グラフェンの単結晶シートの CVD 成長に向けて”、KRI クライアントコンファレンス&ワークショップ '12 技術のコモディティ化を超えて「来るべき有機エレクトロニクスの展望—新たな市場を切り開くフレキシブル・エレクトロニクス—」、2012/10/26、大阪 [8] H. Ago, “Towards single-crystalline graphene by catalytic CVD”, IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/25, Yokohama [9] 吾郷浩樹、“グラフェンのエピタキシャル CVD 成長”、第43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、2012/9/7、仙台 [10] 吾郷浩樹、“エレクトロニクス応用に向けたグラフェンとナノチューブの創製”、2012年日本液晶学会講演会、2012/09/04、千葉 [11] 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 CVD 成長”、第55回 CVD 研究会第23回夏季セミナー、2012/8/30、兵庫 [12] H. Ago, “Epitaxial CVD growth of graphene”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, 2012/9/1, Sendai [13] 吾郷浩樹、“グラフェンの CVD 成長—成長メカニズムと単結晶化に向けて—”、つくばグリーンイノベーションフォーラム講演会「グラフェンの材料開発に向けた基礎と応用」、2012/8/7、つくば [14] H. Ago, “Single- and double-layer graphene on heteroepitaxial metal films”, International Conference on Solid Films and Surfaces (icsfs 16), 2012/7/2, Italy [15] H. Ago, “Growth mechanism and structure control of graphene for future carbon electronics”, 阪大産研・imec 国際シンポジウム、2012/6/4, Osaka</p> <p>学会発表等: [16] P. S. Fernandez, Y. Kayo, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, “Large-area synthesis of densely aligned graphene nanoribbons by metal-assisted etching”、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013/3/27、神奈川 [17] M. A. Bissett, W. Izumida, R. Saito, M. Tsuji, H. Ago, “Investigation of mechanical strain of graphene by Raman spectroscopy”、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013/3/27、神奈川</p>

	<p>*Poster Award、ならびに講演奨励賞を受賞</p> <p>[18] M. Z. Nursakinah, 大野恭秀, 岡本翔伍, 前橋兼三, 河原憲治, 吾郷浩樹, 松本和彦, “CVD 合成グラフェンを用いたセンサーアレー”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/27, 神奈川</p> <p>[19] Zhenyao Tang, 吾郷浩樹, 河原憲治, 仕幸英治, 安藤裕一郎, 新庄輝也, 白石誠司, “Investigation of spin transport in single-layer graphene by using a dynamical method”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/27, 神奈川</p> <p>[20] 小川友以, 河原憲治, 宮下雅大, 辻正治, 小松克伊, 塚越一仁, 吾郷浩樹, “エピタキシャル CVD グラフェンにおけるドメイン境界の特性評価”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/28, 横浜</p> <p>[21] 吾郷浩樹, 宮下雅大, 田中伊豆美, 小川友以, 辻正治, “ヘテロエピタキシャル金属を用いた単層グラフェンナノリボンの触媒成長”, “ヘテロエピタキシャル金属を用いた単層グラフェンナノリボンの触媒成長”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/30, 神奈川</p> <p>[22] 日比野浩樹, 影島博之, 河原憲治, 吾郷浩樹, “SiC グラフェン上に CVD グラフェンを転写して作製した 2 層グラフェンの構造解析”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/3/30, 神奈川</p> <p>[23] 田上翔太, 河原憲治, 辻正治, 吾郷浩樹, “ヘテロエピタキシャル Cu(111)上での Bernal 積層した二層グラフェンの CVD 成長”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[24] Wanyin Ge, 河原憲治, 辻正治, 吾郷浩樹, “CVD グラフェン上での方向制御された NbS₂ ナノシートの合成”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[25] M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Ago, “Raman spectroscopy of mechanically strained chemically functionalized graphene”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[26] 嘉陽安理, ソリス フェルナンデス バブロ, 吉田和真, 辻正治, 吾郷浩樹, “触媒カッティングを用いた高密度グラフェンナノリボンの作製”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[27] 小川友以, 河原憲治, 宮下雅大, 辻正治, 小松克伊, 塚越一仁, 吾郷浩樹, “CVD グラフェンにおけるドメイン間のキャリア輸送特性”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[28] 増田竜也, 河原憲治, 吾郷浩樹, 野田優, “基板対向 CVD 法による Cu 上でのグラフェンの指向性成長”, 第 44 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, 2013/3/11, 東京</p> <p>[29] Y. Ogawa, K. Kawahara, M. Miyashita, M. Tsuji, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, H. Ago, “Transport property of interface between domains in epitaxial CVD graphene”, MANA International Symposium 2013, Tsukuba</p> <p>[30] Y. Ogawa, K. Kawahara, M. Miyashita, M. Tsuji, H. Ago, “Study on Interface between Graphene Domains Grown by Ambient-pressure CVD”, MRS 2012 Fall Meeting, 2012/11/28, Boston</p> <p>[31] M. A. Bissett, W. Izumida, R. Saito, H. Ago, “Anomalous Raman behavior of CVD grown graphene under strain”, MRS 2012 Fall Meeting, 2012/11/28, Boston</p> <p>[32] 吾郷浩樹, “高品質・大面積のグラフェン薄膜の製造方法”, 九州大学 新技術説明会, 2012/11/20, 東京</p> <p>[33] M. A. Bissett, W. Izumida, R. Saito, H. Ago, “Investigation of biaxial strain on chemically functionalized graphene”, IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/24, Yokohama</p> <p>*Symposium Award (Award for Encouragement of Research in Materials Science)を受賞</p> <p>[34] Z. Y. Tang, H. Ago, E. Shikoh, Y. Ando, T. Shinjo, M. Shiraiishi, “Spin-pumping-induced spin injection and spin transport in single layer graphene at room temperature”, IUMRS-ICEM 2012, 2012/9/24, Yokohama</p> <p>[35] 赤瀬善太郎, 進藤大輔, 小川友以, 吾郷浩樹, “グラフェン転写膜の電子線ホログラフィー観察”, 金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012/9/17, 愛媛</p> <p>[36] Zhenyao Tang, 吾郷浩樹, 河原憲治, 仕幸英治, 安藤裕一郎, 新庄輝也, 白石誠司, “Spin-pumping-induced spin transport in single layer graphene”, 2012 年秋季 第 73 回 応用物理学会学術講演会, 2012/9/11, 愛媛</p> <p>[37] M. A. Bissett, 泉田渉, 齋藤理一郎, 吾郷浩樹, “Effect of mechanical strain on polycrystalline graphene”, 第 43 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, 2012/9/6, 仙台</p> <p>[38] 小川友以, 河原憲治, 宮下雅大, 辻正治, 吾郷浩樹, “Cu 上の六角形グラフェンのドメイン境界の評価”, 第 43 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, 2012/9/7, 仙台</p> <p>[39] 小川友以, 辻正治, 吾郷浩樹, “電子線レジストによる CVD グラフェンへのホールドーピング”, 第 43 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, 2012/9/7, 仙台</p> <p>[40] T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, H. Ago, A. Nakamura, “Dynamics of photoexcited carriers in monolayer epitaxial graphene probed by photoluminescence in the near-infrared region”, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012), 2012/8/2, Switzerland</p> <p>[41] 宮下雅大, 小川友以, 河原憲治, 辻正治, 吾郷浩樹, “CVD によるグラフェンリボンの直接成長”, 第 49 回化学関連支部合同九州大会, 2012/6/30, 福岡</p> <p>[42] H. Ago, Y. Ogawa, M. Tsuji, “Research collaboration report: surface science in CVD graphene”, 1st</p>
--	--

様式19 別紙1

	<p>NUS-IMCE International Workshop, 2012/6/18, Fukuoka</p> <p>[43] 吾郷浩樹、“高品質グラフェンのエピタキシャル成長”、附置研究所間アライアンス ナノとマイクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト平成 23 年度成果報告会、2012/4/24、東京</p> <p>一般向け 計3件</p> <p>[44] 吾郷浩樹、“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”、九州大学高等研究院 若手研究者交流ワークショップ、2013/01/21、福岡</p> <p>[45] 吾郷浩樹、“新たな炭素の世界(カーボンナノチューブとグラフェン)～透明・柔軟で高性能なエレクトロニクスに向けて～”、九州大学大学院総合理工学府 公開講座、2012/8/25、福岡</p> <p>[46] 吾郷浩樹、“炭素が拓く新たな世界”、東進ハイスクール 大学学部研究会、2012/8/22、東京</p>
<p>図書</p> <p>計2件</p>	<p>[1] 吾郷浩樹 “エレクトロニクス応用を目指した CVD 成長—ヘテロエピタキシャル触媒によるグラフェンの高品質化—” 「グラフェンの最先端技術と拡がる応用展望」, (株)フロンティア出版, 2012, 242 頁(分担 12 頁)</p> <p>[2] 小川友以、吾郷浩樹 “CVD 法によるグラフェンの合成技術” 「2013 ナノカーボン技術大全」, (株)電子ジャーナル, 80-83, 2012, 250 頁(分担 4 頁)</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>研究グループ HP http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/</p> <p>最先端・次世代 HP http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/index-next.html</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>[1] 大学のホームページで本プログラムの内容を公開し、研究目的・内容の情報発信を行った。</p> <p>[2] 東進ハイスクール主催の大学学部研究会において、“炭素が拓く新たな世界”と題して、ナノカーボンの新たな可能性や魅力、および大学における研究や勉強について講演を行った(2012/8/22、東京国際フォーラム、主に高校生、90名)</p> <p>[3] 九州大学大学院総合理工学府 公開講座において、“新たな炭素の世界(カーボンナノチューブとグラフェン)～透明・柔軟で高性能なエレクトロニクスに向けて～”と題して、ナノカーボンの新たな可能性や魅力について講演を行った(2012/8/25、九州大学筑紫キャンパス、一般参加者、43名)。</p> <p>[4] 九州大学高等研究院若手研究者交流セミナーにおいて、“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”と題して、最先端・次世代研究開発支援プログラムでの研究内容やその目的や成果について講演を行った(2013/1/21、九州大学筑紫キャンパス、研究者および一般参加者、約 25名)。</p> <p>[5] 九州大学筑紫地区オープンキャンパスにおいて、「ノーベル賞の新材料！グラフェン作りに挑戦」という題目でグラフェンの剥離の実験を体験する催し物を行い、グラフェン研究に関して理解を広げた(2012/5/26、九州大学筑紫キャンパス)。</p> <p>[6] 九州大学百年祭において、本プログラムの研究内容を紹介するパネルを展示し、研究目的・内容の情報発信を行った(2012/5/13、九州大学伊都キャンパス)。</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	<p>[1] アメリカ化学会の J. Phys. Chem. Lett.誌に Perspective という総説を依頼執筆するとともに、雑誌の表紙を飾った(Catalytic growth of graphene: towards large-area single-crystalline graphene)。</p> <p>[2] アメリカ化学会の J. Phys. Chem. のホームページに、研究紹介のビデオが掲載された。</p>

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24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	34,360,000	33,760,000	0
間接経費	38,100,000	17,664,000	10,308,000	10,128,000	0
合計	165,100,000	76,544,000	44,668,000	43,888,000	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	7,317,453	34,360,000	0	41,677,453	37,752,724	3,924,729	0
間接経費	4,000,000	10,308,000	0	14,308,000	5,508,000	8,800,000	0
合計	11,317,453	44,668,000	0	55,985,453	43,260,724	12,724,729	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	14,658,479	マルチモード8システムアップグレードキット、RHK SPM1000 upgrade hardware等
旅費	1,273,655	研究成果発表及び情報収集旅費等
謝金・人件費等	18,089,665	有期契約職員人件費
その他	3,730,925	学会参加費、修繕費等
直接経費計	37,752,724	
間接経費計	5,508,000	
合計	43,260,724	

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
マルチモード8システムアップグレードキット	米国Bruker-Nano社製	1	7,366,800	7,366,800	H24/10/16	九州大学
RHK SPM1000 upgrade hardware		1	1,390,000	1,390,000	H25/ 3/22	九州大学