

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25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

<p>本研究では、新たな炭素材料として期待されているグラフェンによる次世代エレクトロニクスの開発を目標として、以下に挙げる3つの課題に重点的に取り組んできた。当該年度の研究目的は以下の通りである。</p> <p>1. グラフェンの成長技術   ヘテロエピタキシャル CVD 成長法を発展させてグラフェンの大ドメイン化を進めるとともに、より細く、より高いアスペクト比を有するグラフェンナリボンを成長させる手法を開発する。</p> <p>2. グラフェンの加工技術   金属ナノ粒子によるグラフェンのナノ加工法の開発を通じて、高密度かつ高配向のナリボン・アレーの実現へとつなげる。</p> <p>3. 物性とデバイスの評価   グラフェンのドメイン構造がキャリア輸送特性などの物性に与える影響を明らかにし、優れたキャリア移動度を実現する手法を開発する。同時にナリボン・アレーのトランジスタを作製して特性を評価し、半導体応用の可能性を検討する。さらに、シリコーンゴム上に転写したグラフェンの物性や化学修飾についても研究を展開する。</p>
--

2. 研究の実施状況

<p>1. グラフェンの成長技術</p> <p>高結晶性のヘテロエピタキシャル金属薄膜を用いた CVD を幅広く検討し、単層グラフェンのドメインサイズを昨年度の 100 μm から 3 mm まで巨大化することに成功した。また、グラフェンナリボンについても、昨年度見出した金属触媒上でのボトムアップ合成法をさらに発展させ、Ni および Cu 薄膜上に幅 30 nm 程度の細いグラフェンナリボンを、基板全面に方向を制御しながら成長させることにも成功した。</p> <p>2. グラフェンの加工技術</p> <p>金属ナノ粒子によるグラフェンの加工法の開発を通じて、高密度ナリボン・アレーの実現へとつなげた。特に、種々の組成の金属ナノ粒子を用いてエッチング密度に関する系統的な研究を行い、25 本/μm という非常に高密度のナリボンを作製することができ、トランジスタとして高い on/off 比を示すことが分かった。</p> <p>3. 物性とデバイスの評価</p> <p>CVD により合成した単層グラフェンの巨大ドメインに多数の電極を付けて、キャリア輸送特性を測るとともに、隣接したドメイン間の輸送特性についても研究を行った。ドメイン内部では最高 20,000</p>
---

cm<sup>2</sup>/Vs のキャリア移動度が得られた。この値は一般の剥離グラフェンと同等以上あることから、極めて高品質のグラフェンであることが立証された。一方、隣接ドメイン間のキャリア移動度は 10,000 cm<sup>2</sup>/Vs を切ることも分かり、ドメイン間のキャリア散乱に関する重要な知見が得られた。さらに、フレキシブル基板に転写したグラフェンにおいて、歪みによってグラフェンの化学反応性を飛躍的に向上できるという興味深い結果も得た。

### 3. 研究発表等

雑誌論文  計12件	(掲載済み一査読有り) 計7件 [1] <u>H. Ago</u> , I. Tanaka, Y. Ogawa, R. M. Yunus, M. Tsuji, H. Hibino "Lattice-oriented catalytic growth of graphene nanoribbons on heteroepitaxial nickel films" <i>ACS Nano</i> , 7(12), 10825-10833 (2013).  [2] P. Solís Fernández, K. Yoshida, Y. Ogawa, M. Tsuji, <u>H. Ago</u> "Dense arrays of highly aligned graphene nanoribbons produced by substrate-controlled metal-assisted etching of graphene" <i>Adv. Mater.</i> , 25(45), 6562-6568 (2013). <b>Selected as Front Cover</b>  [3] M. A. Bissett, S. Konabe, S. Okada, M. Tsuji, <u>H. Ago</u> "Enhanced chemical reactivity of graphene induced by mechanical strain" <i>ACS Nano</i> , 7(11), 10335-10343 (2013).  [4] Y. Ogawa, T. Niu, S. L. Wong, M. Tsuji, A. W. S. Wee, W. Chen, <u>H. Ago</u> "Self-assembly of polar phthalocyanine molecules on graphene grown by chemical vapor deposition" <i>J. Phys. Chem. C</i> , 117(42), 21849-21855 (2013). <b>Selected as Cover</b>  [5] <u>H. Ago</u> , K. Kawahara, Y. Ogawa, S. Tanoue, M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Sakaguchi, R. J. Koch, F. Fromm, T. Seyller, K. Komatsu, K. Tsukagoshi "Epitaxial growth and electronic properties of large hexagonal graphene domains on Cu(111) thin film" <i>Appl. Phys. Express</i> , 6(7), 075101-1-4 (2013). <b>Selected as SPOTLIGHT</b>  [6] W. Ge, K. Kawahara, M. Tsuji, <u>H. Ago</u> "Large-scale synthesis of NbS <sub>2</sub> nanosheets with controlled orientation on graphene by ambient pressure CVD" <i>Nanoscale</i> , 5(13), 5773-5778 (2013). <b>Selected as Back Cover</b>  [7] X. Hu, Y. Zhang, <u>H. Ago</u> , H. Zhou, X. Li, L. Fan, B. Cai, X. Li, M. Zhong, K. Wang, D. Wu, H. Zhu "Ultra-fast synthesis of graphene by melt spinning" <i>Carbon</i> , 61, 299-304 (2013).  (掲載済み一査読無し) 計3件 [1] 吾郷浩樹, 河原憲治 「熱 CVD 法による単結晶グラフェンへの挑戦」 化学工業(化学工業社), 65(2), 128-133 (2014)  [2] 吾郷浩樹 「グラフェンの CVD 成長」 応用物理(応用物理学会誌), 82(12), 1030-1036 (2013)  [3] 吾郷浩樹 「グラフェンの合成と応用」 機械の研究(養賢堂), 65(4), 280-286 (2013).  (未掲載) 計2件 [1] Y. Ogawa, K. Komatsu, K. Kawahara, M. Tsuji, K. Tsukagoshi, <u>H. Ago</u> "Structure and transport properties of the interface between CVD-grown graphene domains" <i>Nanoscale</i> , in press (DOI: 10.1039/C3NR06828E).
------------------	--

	<p>[2] M. A. Bissett, M. Tsuji, <u>H. Ago</u>          "Strain engineering the properties of graphene and other two-dimensional crystals"  <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> (Perspective), in press (DOI: 10.1039/c3cp55443k).</p>
<p>会議発表  計42件</p>	<p>専門家向け 計40件 (うち招待講演 15件)</p> <p>招待・依頼講演：</p> <p>[1] 吾郷浩樹、"エレクトロニクス応用を目指した高品質グラフェンの触媒成長"、日本化学会春季年会 中長期テーマシンポジウム「エレクトロニクスの新パラダイム—二次元機能性薄膜を基軸とする超低消費電力デバイスの開発—」、2014/3/27、名古屋</p> <p>[2] 吾郷浩樹、"グラフェンの CVD 成長とその展開"、「グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来」研究会、2014/3/14、岡山</p> <p>[3] H. Ago、"Graphene and Its Nanostructures: Epitaxial Growth, Characterization, and Challenges"、第3回統合物質国際シンポジウム、2014/1/11、Fukuoka</p> <p>[4] 吾郷浩樹、"ナノカーボン(グラフェン、カーボンナノチューブ)の成長機構とその制御"、第42回薄膜・表面物理基礎講座「薄膜の成長過程の解明と制御: 薄膜のナノ構造を自由に制御するために」、2013/11/25、東京</p> <p>[5] H. Ago、"CVDによる高品質グラフェンの成長とその展開"、応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会新領域研究会「高気圧・中気圧プラズマを用いたダイヤモンド・グラフェン関連物質のプロセッシング」、2013/11/22、名古屋</p> <p>[6] H. Ago、"Top-down and bottom-up production of graphene nanoribbons"、2013 A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Environments、2013/11/13、Korea</p> <p>[7] 吾郷浩樹、"グラフェンと関連物質の CVD 成長とその展開"、名古屋大学応用物理学教室「物性談話会」、2013/11/1、名古屋</p> <p>[8] 吾郷浩樹、"グラフェンのエピタキシャル CVD 成長とドメイン構造"、日本物理学会年次大会 領域9シンポジウム「二次元物質の成長過程」、2013/9/25、徳島</p> <p>[9] H. Ago、"Graphene and nanoribbons: epitaxial CVD growth, processing, and applications"、2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Session C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials、2013/9/18、Kyoto</p> <p>[10] 吾郷浩樹、"グラフェンの CVD 成長とさらなる展開へ"、第3回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会、2013/8/4、大阪</p> <p>[11] 吾郷浩樹、"ナノカーボンの CVD 成長:CVD 成長の基礎から最先端まで"、筑波大学 数理物質科学研究科 セミナー、2013/7/23、つくば</p> <p>[12] H. Ago、"Epitaxial CVD growth of graphene: growth mechanism, nanofabrication, and properties"、20th International Workshop on Active-Matrix Flat Displays and Devices (20th AM-FPD-13)、2013/7/4、Kyoto</p> <p>[13] H. Ago、"Graphene: epitaxial CVD growth, nanofabrication, and properties"、国際共同研究拠点プログラム キックオフシンポジウム、2013/6/17、Belgium</p> <p>[14] 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"、カーボンナノ材料研究会(大阪科学技術センター)、2013/6/5、大阪</p> <p>[15] 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"、CVD 反応分科会 第19回シンポジウム「薄膜成長における構造の形成と制御」、2013/5/29、東京</p> <p>学会発表等：</p> <p>[16] 菅原健太、江藤隆紀、川崎鉄哉、M. B. Fussin、若生洋由希、末光哲也、尾辻泰一、吾郷浩樹、河原憲治、深田陽一、可児淳一、寺田純、吉本直人、"グラフェンチャンネル FET を用いたミリ波帯フォトミキシング"、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014/3/17、神奈川</p> <p>[17] 若生洋由希、菅原健太、栗田祐記、川崎鉄哉、渡辺隆之、佐藤昭、V. Ryzhii、河原憲治、吾郷浩樹、尾辻泰一、"光励起グラフェンにおけるテラヘルツ帯増幅自然放出の観測"、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014/3/17、神奈川</p> <p>[18] R. B. M. Yunus, M. Miyashita, M. Tsuji, H. Hibino, H. Ago、"CVD growth of graphene nanoribbons on Cu (100) film"、第46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、2014/3/5、東京</p> <p>[19] P. S. Fernandez, M. A. Bissett, M. Tsuji, H. Ago、"Controlled doping in densely aligned graphene nanoribbons by covalent functionalization"、第46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、2014/3/4、東京</p> <p>[20] 河原憲治、祝迫佑、辻正治、吾郷浩樹、"ヘテロエピタキシャル Cu 上での mm サイズのグラフェングレインの CVD 成長"、第46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、2014/3/3、東京</p>

	<p>[21] S. Tanoue, K. Kawahara, M. Tsuji, H. Ago, "CVD Growth of bilayer graphene on heteroepitaxial Cu(111) film", CSS-EEST15 (Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology), 2013/11/25, China</p> <p>[22] M. Z. Nursakinah, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Kawahara, H. Ago, K. Matsumoto, "CVD-synthesized graphene-FET array for biomolecule detection", MNC 2013 (26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference), 2013/11/7, Hokkaido</p> <p>[23] 吾郷浩樹, "グラフェンの CVD 成長とその展開", 九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センターセミナー, 2013/11/10, 福岡</p> <p>[24] Y. Ogawa, K. Kawahara, M. Miyashita, M. Tsuji, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, H. Ago, "Transport properties and defects at the intersection of CVD graphene domains", SSDM2013 (International Conference on Solid State Devices and Materials), 2013/9/26, Fukuoka, Young Researcher Award 受賞</p> <p>[25] H. Ago, K. Kawahara, Y. Ogawa, S. Tanoue, M.A. Bissett, M. Tsuji, H. Sakaguchi, R.J. Koch, F. Fromm, T. Seyller, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, "Epitaxial growth and electronic properties of large hexagonal graphene domains on Cu(111) thin film", SSDM2013 (International Conference on Solid State Devices and Materials), 2013/9/26, Fukuoka</p> <p>[26] M. A. Bissett, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago, "Strain enhanced chemical reactivity of graphene", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Session C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013/9/20, Kyoto</p> <p>[27] Y. Ogawa, T. Niu, S. L. Wong, M. Tsuji, C. Wei, H. Ago, "Self-assembly of phthalocyanine molecules on CVD graphene", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Session C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013/9/19, Kyoto</p> <p>[28] R. B. M. Yunus, M. Miyashita, M. Tsuji, H. Hibino, H. Ago, "CVD growth of graphene nanoribbons on heteroepitaxial metal films", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Session C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013/9/18, Kyoto</p> <p>[29] S. Tanoue, K. Kawahara, M. Tsuji, H. Ago, "CVD Growth of bernal stacked bilayer graphene on heteroepitaxial Cu(111) film", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Session C: Advanced Nano Carbon Devices and Materials, 2013/9/18, Kyoto</p> <p>[30] 竹崎悠一郎, 辻正治, 吾郷浩樹, "二成分金属触媒を用いたグラフェンの層数制御", 2013年秋季 第74回 応用物理学会学術講演会, 2013/9/17, 京都</p> <p>[31] M. A. Bissett, 小鍋哲, 岡田晋, 辻正治, 吾郷浩樹, "Effect of strain on chemical reactions on flexible graphene substrates", 2013年秋季 第74回 応用物理学会学術講演会, 2013/9/16, 京都, 奨励賞受賞講演</p> <p>[32] Y. Ogawa, T. Niu, S. L. Wong, M. Tsuji, C. Wei, H. Ago, "Self-assembly of polar phthalocyanine molecules on CVD graphene", Recent Progress on Graphene Research (PGR2013), 2013/9/12, Tokyo</p> <p>[33] P. S. Fernandez, K. Yoshida, Y. Ogawa, M. Tsuji, H. Ago, "Densely packed and highly aligned graphene nanoribbons produced by substrate-controlled metal-assisted etching of graphene", Recent Progress on Graphene Research (PGR2013), 2013/9/12, Tokyo</p> <p>[34] H. Sugiyama, T. Watanabe, Y. Kurita, A. Satou, K. Kawahara, H. Ago, V. Ryzhii, T. Otsuji, "Observation of spontaneous terahertz emission from optically pumped graphene", Recent Progress on Graphene Research (PGR2013), 2013/9/12, Tokyo</p> <p>[35] M. A. Bissett, S. Konabe, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago, "Modifying of chemical reactivity of graphene by mechanical strain", Recent Progress on Graphene Research (PGR2013), 2013/9/13, Tokyo</p> <p>[36] M. A. Bissett, S. Konabe, S. Okada, M. Tsuji, H. Ago, "Tuning the chemical reactivity of graphene by mechanical strain", 第45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, 2013/8/7, 大阪</p> <p>[37] 竹崎悠一郎, 辻正治, 吾郷浩樹, "二成分金属触媒によるグラフェンの層数制御", 第45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, 2013/8/6, 大阪</p> <p>[38] Y. Ogawa, K. Kawahara, M. Miyashita, M. Tsuji, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, H. Ago, "Study on Domain Boundaries of Merged Hexagonal Domains in CVD Graphene", International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2013), 2013/7/3, Singapore</p> <p>[39] P. S. Fernandez, Y. Kayo, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, "Synthesis of densely aligned graphene nanoribbons produced by metal-assisted etching", International Symposium on Compound Semiconductors 2013 (ISCS2013), 2013/5/21, Kobe</p> <p>[40] H. Ago, K. Kawahara, Y. Ogawa, M. Tsuji, K. Komatsu, K. Tsukagoshi, "Epitaxial growth and transport study of large hexagonal graphene domains grown on heteroepitaxial Cu films", International Symposium on Compound Semiconductors 2013 (ISCS2013), 2013/5/20, Kobe</p> <p>一般向け 計2件</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", 島根県産業技術センター 第27回先端科</p>
--	--

様式19 別紙1

	学技術講演会、2014/1/24、島根 [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」、「グリーン／センシングテクノロジーの現状と将来展望」、2013/12/17、東京
図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状 況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	研究グループ HP <a href="http://ago.cm.kyushu-u.ac.jp/">http://ago.cm.kyushu-u.ac.jp/</a> 最先端・次世代 HP <a href="http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/index-next.html">http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/ago/index-next.html</a>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	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(2013/5/11、九州大学筑紫キャンパス、対象者：一般の参加者、参加人数：約50人)。
新聞・一般雑 誌等掲載 計1件	日経エレクトロニクス(2014年2月17日号 p.21)の特集記事(炭素から新産業)において、当グループがインタビューを受け、グラフェンに関する研究内容が同雑誌で紹介された。
その他	特になし

4. その他特記事項

特になし

## 実施状況報告書(平成25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	93,240,000	33,760,000	0	0
間接経費	38,100,000	27,972,000	10,128,000	0	0
合計	165,100,000	121,212,000	43,888,000	0	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	3,924,729	33,760,000	0	37,684,729	37,684,729	0	0
間接経費	8,800,000	10,128,000	0	18,928,000	18,928,000	0	0
合計	12,724,729	43,888,000	0	56,612,729	56,612,729	0	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	20,267,677	QUANTAX Flat QUADシステム Xflash 5060FQ等
旅費	1,142,645	研究成果発表及び情報収集旅費等
謝金・人件費等	13,086,424	有期契約職員人件費
その他	3,187,983	学会参加費、修繕費等
直接経費計	37,684,729	
間接経費計	18,928,000	
合計	56,612,729	

## 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
Nanofinder30用グ リーンレーザー	レーザーヘッド (532nm,50mW)	1	1,018,500	1,018,500	H25/ 7/ 1	九州大学
QUANTAX Flat QUADシステム Xflash 5060FQ	ブルカー・エイ エックスエス社製	1	12,746,160	12,746,160	H25/ 8/27	九州大学