

氏名（本籍） 加^か藤^{とう}幹^{みき}大^{ひろ}（東京都）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1123 号
学位授与の日付 平成 29 年 3 月 18 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Growth, Processing and In-situ Observation
of Graphene**
(グラフェンの成長、加工とその場観察に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 趙 新為
教授 本間 芳和 教授 梅村 和夫
教授 徳永 英司 教授 坂田 英明

論文内容の要旨

本論文では有機物を炭素源としてグラフェンの作製及びグラフェンの加工、その観察に関する研究成果をまとめた。以下に、本論文の各章ごとの要旨を簡潔に記す。

第 1 章では、導入として一般的なグラフェン特有の特性や作製方法を簡潔にまとめている。また、この研究を始めるに当たっての研究背景などを記した。

第 2 章では、本実験に用いた有機物（オレンジ II: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ）に関する詳細及び実験結果を記している。実験の具体的な内容として、有機物を熱分解する温度依存性、加熱、冷却をする時間依存性、また、金属触媒を成膜するときの条件および膜厚との関係をまとめた。評価方法として、ラマン分光法によってグラフェン、グラファイトの評価、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて試料表面の観察や元素分析を行った。また、X 線回折装置から成膜したニッケルの膜の結晶性や平均粒径などの計算を行い、X 線光電子分光法によって結合状態を調べることでグラフェンにドーピングや結合の状態を調べた。金属の成膜方法としては、真空蒸着とスパッタリングを用いて比較実験を行った。

得られた結果としては、今回用いたオレンジIIでグラフェンを作製する場合、温度依存性から 850 °Cで 5 分間加熱しその後、自然冷却することで、用いた金属触媒のグレインサイズと同等なグラフェンの作製が可能である。また、金属の成膜条件によってもグラフェンの欠陥が少なくなるような傾向があった。様々な装置で評価、分析しどの装置からこの条件が最適であるという結果を得た。有機物がグラフェンへの成長メカニズムも検討し妥当なモデルを提案した。また、この作製方法を応用しフォトリソグラフィを用いてパターン化や有機物を構成している元素のドーピングなどを試した。電気特性を測るまでは至らなかったが、グラフェンのパターンニングやドーピングに期待ができる結果を示すことができた。今後の展望としては、半導体技術においてナノインプリントなどの技術と組み合わせることで技術の発展が見込める。

第 3 章では、光学顕微鏡に加熱機構を取り付けた装置を導入しその場観察することで有機物がグラフェンへと変化する様子を観察できるか検討した。検討にあたって、先行研究で電子顕微鏡を用いてグラフェンのその場観察行われている。そういったグラフェンの振る舞いが光を使って見えるのかも実験を行い明らかにした。まず、前章で述べたような最適化した条件を用いて金属触媒を成膜したサンプルを作製し、その試料に対し有機物を塗布その後光学顕微鏡でその場観察を行った。オレンジII特有の色が消えて行く様子をまずは観測し、その後、基板上に様々な色の変化する様子を観察した。これらがグラフェンによるものなのか、それ以外のものなのかを明らかにするために CVD でニッケル上に多層グラフェンを作製した試料に対して同様の観察を行った。室温から 900 °Cまで試料を加熱しこの過程を 100 °C刻みで記録した。先行研究で行われているように、790 °C付近からニッケルへグラフェンが溶解していく様子が見られた。その後場所によってはグラフェンが残っているものの金属が多く場所で現れたのを確認した。この観察から CVD 試料からグラフェンによって光学的な色の変化する部分と金属の酸化による部分があることを明らかにした。試料を室温に冷却し観察した場所をラマン分光で測定すると単層、多層、アモルファスカーボンといろいろな状態のスペクトルを観測した。単層に近いスペクトルの光学像が淡いピンクの様に見えたので、理想的な条件での光（白色光）を垂直入射させた時の計算を行った。その結果として、赤色の波長の反射率がわずかであるが多く観測される結果を得た。同様の実験を別のサンプルでも行い、実際に光学顕微鏡で光学像を見ると、表面の凹凸などの影響があるもののピンクや赤系の色が確かに観測された。また、真空中で観察するために用いている石英を通して金属だけでは特に変化する部分はないがグラ

フェンが乗っていると思われる部分は色が変わった。しかしながら、光学像でグラフェンの層数の判定は難しく光学系の調整等、改善の余地が残されているが光学顕微鏡観察でも金属への溶解と析出つまりグラフェンの再成長を観察できることを示した。また、有機物もスペクトルと光学像で成長モデルと対応した変化を観察することができたが、単層のグラフェンを観察するまでは至らなかった。

第4章では、多層・単層グラフェン上に AFM による陽極酸化を行い、微細加工に適した走査速度、電圧、湿度等の条件を検討した。また、酸化過程についてのモデルを考え、活性化電圧を計算し、実験結果と比較し考察を行った。

本研究室での先行研究から HOPG での湿度依存性を確認し低湿度（20%程度）でも陽極酸化が可能であり、陽極酸化における湿度は反応の安定性を確保する補助的なパラメータである。陽極酸化による反応は電圧に依存することが解っていた。この条件から、SiO₂上の単層、多層グラフェンに陽極酸化をした。印加電圧を変化させることでグラフェンを酸化グラフェン（隆起）または二酸化炭素（陥没）と酸化させ基板上的グラフェンの微細加工を電圧変化のみで可能にした。また、印加電圧はグラフェンの膜厚によってシフトすることが実験によって明らかになった。理論分解電圧、活性化エネルギーや活性化電圧などの計算も同時に行い、実験結果とほぼ対応する結果を示すことができた。酸化のモデルの細かい修正や改良の余地が残されているが、他の研究グループの先行研究では隆起または陥没のどちらかに言及する報告が多く、混沌としていたデータを統一するような研究結果となった。従来の FIB などの大型でかつ真空下でなくてもサブナノオーダーの加工が様々な条件下ででき、グラフェンの応用に必要な基礎データを示すことができた。

第5章では、これらの総括としてまとめを記し、それ以降はリファレンスや学会発表などのまとめを残した。

以上が、本論文の要旨である。

論文審査の結果の要旨

本論文では有機物を炭素源としてグラフェンの作製及びグラフェンの加工、その観察に関する研究成果をまとめたものである。主に以下の内容からなる。

まず、序章では、この研究を始めるに当たっての研究背景、本研究で明らかにしたい目標、今までの先行研究について述べている。

続いて第2章では、本実験に用いた有機物（オレンジII: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ）に関する詳細及び実験結果を記している。実験の具体的な内容として、有機物を熱分解する温度依存性、加熱、冷却をする時間依存性、また、金属触媒を成膜するときの条件および膜厚との関係をまとめた。評価方法として、ラマン分光法によってグラフェン、グラファイトの評価、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて試料表面の観察や元素分析を行った。また、X線回折装置から成膜したニッケルの膜の結晶性や平均粒径などの計算を行い、X線光電子分光法によって結合状態を調べることでグラフェンにドーピングや結合の状態を調べた。金属の成膜方法としては、真空蒸着とスパッタリングを用いて比較実験を行った。

その研究結果として、オレンジIIを用いてグラフェンを作製する場合、まずNi基板上で450℃において有機物を分化させ、850℃で5分間加熱しその後、自然冷却することにより、グラフェンを作成できた。この方法では同じ金属触媒を用いたCVD法と同等なグレインサイズのグラフェンの作製が可能であり、温度はおおよそ200℃減らすことができた。また、金属の成膜条件によってもグラフェンの欠陥が少なくなるような傾向があった。本研究では種々の実験からほぼ最適な成長条件を得た。また本研究では、有機物からグラフェンへ成長するメカニズムも検討し妥当なモデルを提案した。また、この作製方法を応用しフォトリソグラフィを用いてグラフェンのパターン化や有機物を構成している元素のドーピングなども試した。電気特性を測るまでは至らなかったが、グラフェンのパターンニングやドーピングに期待ができる結果を示すことができた。今後の展望としては、半導体技術に用いられるナノインプリントなどの技術と組み合わせることでさらなる技術の発展が見込める。

第3章では、光学顕微鏡に加熱機構を取り付けた装置を導入しその場観察することで有機物がグラフェンへと変化する様子を観察できるか検討した。検討にあたって、先行研究で電子顕微鏡を用いてグラフェンのその場観察行われている。そういったグラフェンの振る舞いが可視光を用いても可能であることを明らかにした。観測では、金属触媒を成膜したサンプルを作製し、その試料に対し有機物を塗布し、その後光学顕微鏡によるその場観察を行った。オレンジII特有の色が消えて行く様子をまずは観測し、その後、基板上に様々な色の変化する様子を観察した。これらがグラフェンによるものなのか、それ以外のものなのかを明らかにするため、CVD法でニッケル上に多層グラフェンを作製した試料に対して同様の観察を行った。室温から900℃まで試料を加熱しこの過程を100℃刻みで記録した。790℃付近からニッケルへグラフェンが溶解していく様子が見られた。900℃では、グラフェンが完全に

Ni に溶解込み、その後の冷却で再びグラフェンが成長する過程をリアルタイムで観測できた。可視光によるグラフェン成長のその場観察は本研究が初めてである。

また、本研究では加熱しながらグラフェンのラマン振動を測定し、グラフェンの安定性をも評価した。不可性ガスやエッチングガスを用いた観測では、違う基板上で作成したグラフェンの安定性や触媒への溶解込み、エッチングによる表明の再構成とグラフェンの再成長がリアルタイムで観測できたことは、グラフェンの成長の素過程や加工に関する示唆が得られた。

従来、ごく薄いグラフェンが金属基板(例えば Ni や Cu) に製膜された場合、可視光に対して屈折率変化が小さいため識別することが困難だと思われたが、本研究ではその存在をはっきり見ることができた。このことは、光学顕微鏡を用いたグラフェン成長のその場観察が可能であり、有効であることを示している。本観測法は簡単で安価であり、グラフェンの成長にとどまらず、いろんな半導体の成長過程を研究することに応用できる。なお、有機物もスペクトルと光学像で成長モデルと対応した変化を観察することができたが、単層のグラフェンを観察するまでは至らなかった。

そして研究の三番目の目標として、グラフェンの加工に関して研究を行った。グラフェンは酸化すれば参加グラフェン (GO) ができ、さらに酸化が進むと二酸化炭素になり膜がなくなる。本研究では AFM を用いた陽極酸化でその過程を評価し、酸化過程についてのモデルを考案した。

実験手法としては、AFM のカンチレバーに電圧をかけ、空気中にある水分を針先で電解させ、その酸素でグラフェンを酸化させる。ある印加電圧で GO ができグラフェンがかすかに隆起し、さらに電圧を上げると CO₂ ができグラフェンがエッチングされ、陥没する。しかし、この隆起も陥没もグラフェンの層数に依存する。単層の場合は各々大きな印加電圧が必要となる。本研究ではこの実験事実を電気化学的に分析し、酸化モデルを提示した。グラフェンの理論分解電圧、酸化活性化エネルギーすなわち酸化活性化電圧などの計算を行い、実験結果とほぼ対応する結果を示すことができた。酸化のモデルの細かい修正や改良の余地が残されているが、実験結果を応用してグラフェンを加工し、単電子デバイスの作製に役立つことができている。この方法でグラフェンを加工する研究は他グループも報告しているが、GO と CO₂ をはっきり区別して形成できたことは本研究だけである。この AFM 陽極酸化加工法は従来の FIB を用いた方法より、高価な装置と真空環境が必要なく、手軽で精度の高い加工ができることが大きな特徴である。

本研究はまだ研究途中であるが、得られた結果をこれからの応用や技術開発に役立つものである。よって本論文は学位 (博士) 論文として十分に価値があるものと認める。