

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220904

研究課題名(和文)集積グラフェンNEMS複合機能素子によるオートノマス・超高感度センサーの開発

研究課題名(英文)Development of graphene NEMS hybrid functional devices for autonomous and ultrasensitive integrated sensors

研究代表者

水田 博(MIZUTA, HIROSHI)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：90372458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 129,300,000円

研究成果の概要(和文)：原子層材料グラフェンを用いたナノ電子機械システム(GNEMS)作製技術と原子スケールシミュレーションを構築し、グラフェン表面上に物理吸着したCO₂単分子による電気抵抗変化を室温で高速に検出するGNEMSセンサと、吸着分子による質量変化をzeptogram(10E-21 g)レベルで検出するGNEMSセンサの開発に初めて成功した。さらに、従来MEMS技術では困難であった～1 Vの低電圧でのサブサーマルスイッチング(S値～10 mV/dec)と素子微細化を同時に実現する新奇GNEMSスイッチを開発した。

研究成果の概要(英文)：We built graphene nano-electro-mechanical-system (GNEMS) fabrication technology along with atom-scale simulation and succeeded to develop a GNEMS sensor which enables high-speed and room temperature detection of electrical resistance change caused by a single CO₂ molecule physisorbed on graphene as well as a GNEMS sensor which detects zeptogram (10E-21 g) level mass change due to molecular adsorption. We also developed a novel GNEMS switch successfully and demonstrated low-voltage (~1 V) sub-thermal switching with the subthreshold slope ~10 mV/dec and downscaling of device dimensions simultaneously, which are hardly achievable with conventional MEMS technology.

研究分野：ナノエレクトロニクス、NEMS

キーワード：グラフェン NEMS センサ スイッチ 単分子検出 zeptogram サブサーマルスイッチング

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノスケールに微細化されたナノ電子機械システム (NEMS) の高度機能素子応用が大いに注目されている。RF スイッチなどの研究に加えて、NEMS の表面对体積比が大きいことを利用して、微小な電荷および質量の変化を超高感度で検出する NEMS センサの研究も盛んになっている。

2. 研究の目的

研究代表者が構築してきた複合 NEMS センサ・パワーマネジメント素子技術と、グラフェン超微細デバイス技術を融合させ、①単一分子レベルの検出感度を有するグラフェン NEMS(GNEMS)環境センサおよび、②センサ回路と電源間のリーク電流を遮断してシステムの超低消費電力化を可能とするサブサーマル(室温での S 値 < 60 mV/dec)急峻 GNEMS スイッチを世界に先駆けて開発する。併せて、マルチスケール・GNEMS 集積システムシミュレーション技術と集積化プロセス技術を構築し、オートノマス・高機能グラフェン集積センサシステム基盤技術を開発する。

3. 研究の方法

GNEMS センサでは吸着分子による電荷移動とクーロン相互作用に伴う抵抗変化検出方式と、分子吸着によるグラフェン振動子の共振周波数変化から質量変化を検出する方式を組み合わせて超高感度・高機能化を図る。GNEMS スイッチでは、GNEMS-電極界面ファンデルワールス(vdW)力を制御したヘテロ集積・3端子構造を採用して、低電圧動作・高信頼スイッチを開発する。

4. 研究成果

4.1 グラフェン NEMS センサ

抵抗変化検出方式 GNEMS センサ開発においては、図 1 (a)に示す両持ち梁型 2 層グラフェン梁チャンネルと下部金電極を有する素子構造を用いて、単一 CO₂ 分子の吸着・脱離過程の測定に世界で初めて成功した[1][2]。あらかじめグラフェン梁を下部電極にプルインさせて、引張り応力を印加した斜め梁チャンネルを形成した。非常に希薄な CO₂ ガス分子 (濃度約 30 ppb) を短時間でグラフェン梁表面に物理吸着させる (図 1 (b)) ため、基板から電界を印加して CO₂ 分子の吸着を加速する工夫を行った。その結果、チャンネル電気抵抗の時間変化に、単一 CO₂ 分子の吸着・脱離に伴う量子化した抵抗の増減が観測された (図 1(c)(d))。室温で単一 CO₂ 分子を 1~2 分の高速で電氣的に検出したのは世界で初めてであり、グラフェンの表面对体積比率が従来の MEMS 材料に比べて飛躍的に高く、vdW 力で弱く物理吸着したガス分子 1 個による僅かな電荷移動とクーロン散乱にも敏感に応答することを最大限に利用した成果である。従来の半導体ガス

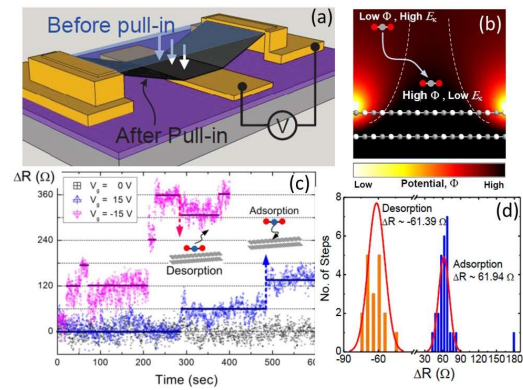


図 1 (a)GNEMS センサ構造, (b)基板電界印加による CO₂ 分子閉込めポテンシャル分布, (c)分子吸着・脱離に伴うチャンネル抵抗時間変化, (d)抵抗変化の統計分布 [1]

センサでは、ガス検出濃度限界が ppm レベルにとどまり、また多くのガス分子を固体表面に化学吸着させるために通常 100 °C 以上に高温化する必要があるという大きな課題があるが、これらを解決する新しい検出原理である。さらに、基板電界をオフにすると、CO₂ 分子はその運動エネルギーでグラフェン表面から容易に脱離する。すなわち、検出後に基板電界をオフにするだけで吸着分子をリリースことができ、リフレッシュプロセス無しでセンサを再利用できる、という実用的にも重要な技術である。

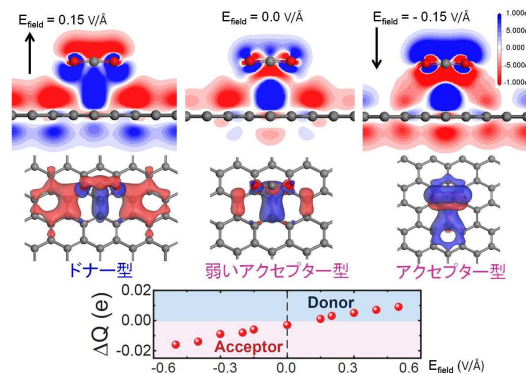


図 2 物理吸着した CO₂ 分子-グラフェン間電荷移動の電界依存性[3] (左: 外部電界 0.15 V/Å, 中央: 0 V/Å, 右: -0.15 V/Å)。電荷分布の青・赤は電子過剰と不足を表す。

グラフェン上に物理吸着した CO₂ 分子とグラフェン間の電荷移動の外部電界による変調メカニズムを詳細に調べるため、長距離力である vdW 力を取り入れた密度汎関数(vdW-DF)理論に基づく高精度第一原理計算を行った。ここで、第一原理計算に導入する外部電界の値は、実験で用いた素子構造に対する 3 次元有限要素シミュレーションを実施し、グラフェンチャンネル近傍に発生する電界を計算することで求めた。グラフェン上の単一 CO₂ 分子の距離と配置については、結合エネルギーが最小となる安定状態を求めることで決定した。その結果、外部電界印加時における CO₂ 分子-グラフェン間の電荷移動 (図 2)、およ

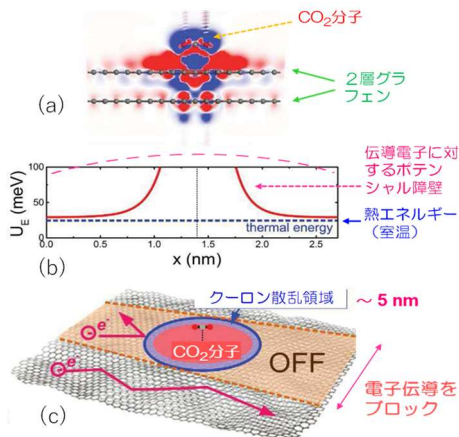


図3 (a) 2層グラフェン梁上に物理吸着した単一 CO₂ 分子周辺の電荷分布と、(b) 静電ポテンシャル分布、(c) 単一 CO₂ 分子のクーロンポテンシャルによる伝導キャリア散乱の模式図[1]。

び CO₂ 分子内微小分極に起因する伝導キャリアのリモートクーロン散乱 (図3) による抵抗変化が、観測された量子化抵抗変化値と良く一致することを見出した[1][3]。また、同様の第一原理解析をアンモニア、ベンゼンなど他の分子吸着に対しても行った結果、外部電界を正負に変化させた際の電荷移動スペクトルは、分子種によって顕著に異なり、この違いを上手く利用することで吸着した分子種を同定できる可能性も見出した[3]。さらに、この抵抗変化検出方式センサを、大気圧窒素雰囲気中に導入した希薄アセトンガス検出に応用し、アセトン分子とグラフェン間の電荷移動量が大きなことを利用した選択的検出が可能であることも見出した。

質量検出方式 GNEMS センサ開発においては、単層 CVD グラフェン膜を用いて、上部アクチュエーション電極を備えた両持ち梁振動子 (長さ 900 nm, 幅 500 nm) を作製し、共振周波数の変化から質量変化を検出する高感度質量検出センサを開発した[4] (図4参照)。分子吸着によるグラフェン振動子の質量変化 Δm と共振周波数のシフト Δf_0 の関係は $\Delta f_0 = \Delta m / 2m_0 \times f_0$ で与えられる。ここで m_0 と f_0 はそれぞれグラフェン振動子の質量と (真空中での) 共振周波数である。

図4 (b) に示すようなコプレーナウェーブガイドプローブを用いた RF 測定系を構築し、共振特性を評価した結果、室温で共振周波数 92 MHz、Q 値 22.5 の明瞭な共振ピークを観測した。この GNEM センサに、極薄 H₂/Ar 混合ガス (H₂ 分子の個数濃度で数 ppb レベル) を導入して共振特性を測定し、水素分子の吸着に伴う約 400 ゼプトグラム (400x10⁻²¹ g) の質量変化を室温で安定に検出することに成功した。また、同時に共振ピークの Q 値がガス濃度増加とともに顕著に変化することも観測された。これは表面分子吸着に伴うグラフェン振動子の内部ダンピング増大、および振動子周辺の分子との摩擦によるダンピング

の増大などが要因と考えられるが、共振周波数シフトに加えて Q 値の変化をモニターすることでより精度の高い検出が可能となることを示している。

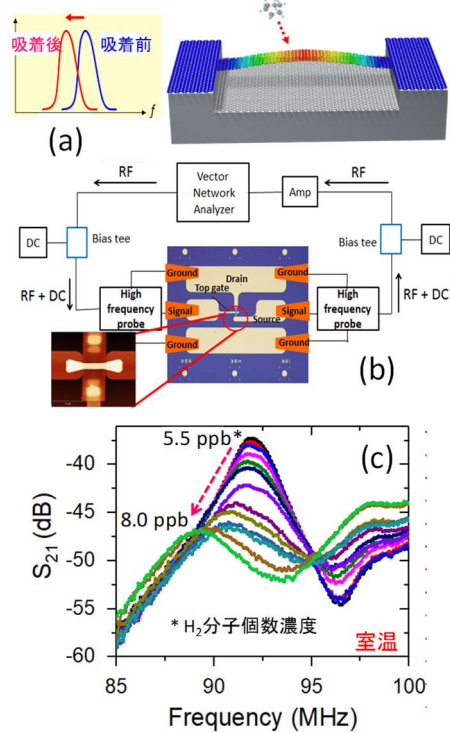


図4 グラフェン振動子を用いた質量検出型センサ[4]の模式図(a)、RF 測定系の構成(b)と水素分子吸着に伴う共振ピークのシフト(c)

4.2 グラフェン NEMS スイッチ

GNEMS 集積センサシステムのパワーマネジメント素子として、GNEMS 急峻スイッチの開発を行った。図5に開発のロードマップを示す。フェーズ1では、2層グラフェン両持ち梁の下部に金の制御電極を有する2端子型 GNEMS スイッチを作製し、下部制御電極への印加電圧わずか 1.8 V でグラフェン両持ち梁をプルイン動作することに成功した[5]。しかしこのスイッチでは、プルイン動作を繰り返すうちに、グラフェンの炭素原子と金原子間に化学結合が形成されるため、最終的にはプルアウトできなくなる問題が存在した。そ

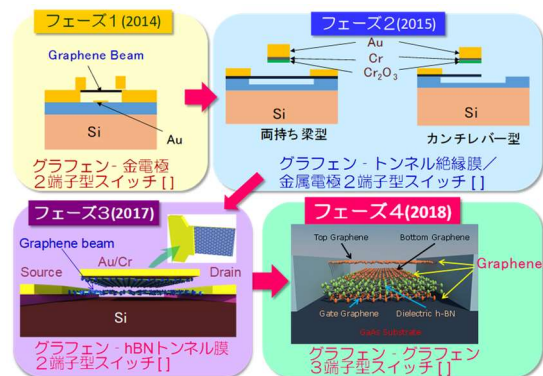


図5 本研究におけるグラフェン NEMS スイッチ開発のロードマップ

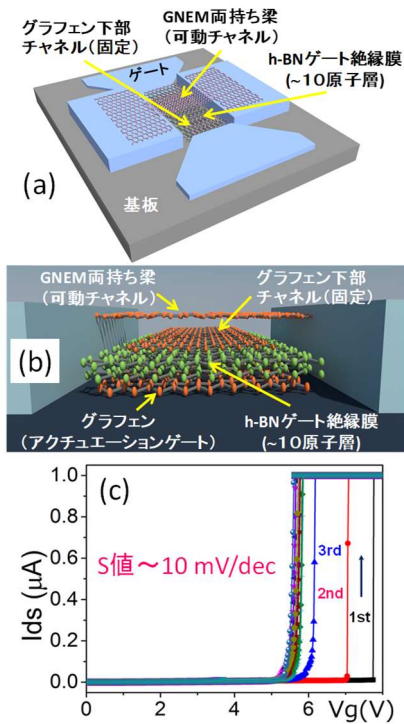


図6 グラフェン-グラフェン vdW コンタクト 3 端子スイッチ構造の模式図(a)(b)とそのスイッチング特性(c) [7]

のため、フェーズ 2 では、Au/Cr 制御電極をグラフェン梁上部に備え、その下面を Cr_2O_3 自然酸化膜として化学結合形成を防いだグラフェン-絶縁膜コンタクト型 GNEMS スイッチを開発し[6]、数百回のオン・オフ繰り返しが可能であることを観測した。しかし同時に、この素子では酸化膜とグラフェン間の vdW 力が酸化膜表面のモフォロジーに依存して変化するため、プルアウト電圧が安定しない問題が見出された。これらの結果を踏まえ、フェーズ 3・4 では、グラフェン-グラフェンコンタクト型、およびグラフェン-hBN (六方晶窒化ホウ素原子層膜) コンタク

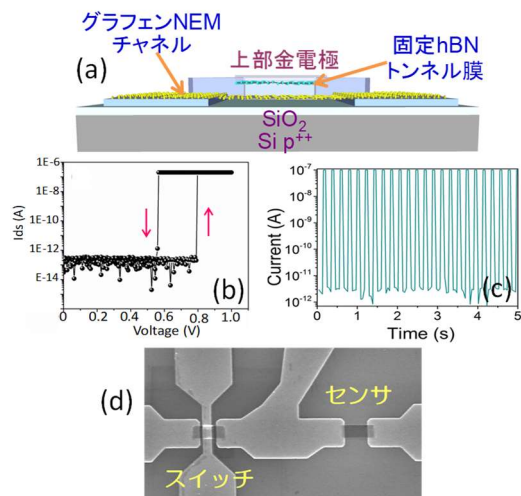


図7 グラフェン-hBN vdW コンタクトスイッチ構造の模式図(a)、サブ 1 V 電圧動作(b)、繰り返しスイッチング動作特性(c)、およびグラフェンセンサ・スイッチ集積化の例(d)

ト型スイッチを開発した。グラフェン-グラフェン vdW コンタクト型 GNEM スイッチ (図 6 参照) においては、基板側からグラフェン (制御ゲート) / hBN (ゲート絶縁膜) / グラフェン (ドレイン) / エアギャップ / グラフェン (ソース) ヘテロ集積構造素子を開発し、室温で S 値 10.4 mV/dec の急峻スイッチングを達成した (図 6(c)) [7]。また、グラフェン-hBN vdW スイッチ (図 7 参照) においては、サブ 1 V の低電圧動作と 3 万回を超える安定な繰り返しスイッチング動作の観測に成功した (図 7(b)(c)) (論文投稿中)。これらの成果は、従来のバルク材料を用いた MEMS 技術では不可能であった $\sim 1 \text{ V}$ レンジの低電圧でのサブサーマル急峻スイッチングと、ナノメータ領域へのダウンスケーリングを初めて同時に実現した集積化 NEMS に対する革新的技術である。

素子集積化技術については、上記の GNEMS センサ素子と GNEMS スイッチ素子を同一グラフェン膜上に集積化するプロセス技術を開発した (図 7(d))。さらに英国サザンプトン大学と共同で開発した PECVD 成長ナノ結晶グラフェン(NCG)薄膜を用いて、大面積 NCG 薄膜上にトップゲート型 GNEMS スイッチ素子 2 次元アレイを作製し (図 8 参照)、高歩留まりで安定したスイッチング特性を得ることに成功した[8]。

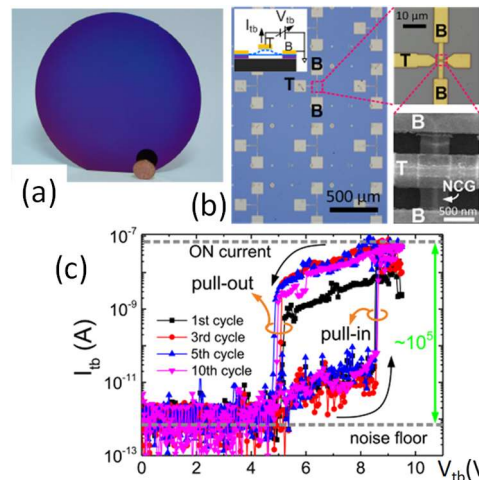


図8 6 インチナノ結晶グラフェン(NCG)膜上に作製した GNEMS スイッチアレイ(b)とそのスイッチング特性(c) [8]

<引用文献>

- [1] J. Sun, M. Muruganathan, and H. Mizuta, 'Room Temperature Detection of Individual Molecular Physisorption using Suspended Bilayer Graphene', *Science Advances*, vol.2, no.4, e1501518 (2016)
- [2] 水田 博, ジアン スン, マノハラン ムルガナタン'グラフェンを用いたナノセンサ素子による二酸化炭素分子一個の検出', *応用物理* **87**, 193-197 (2018)
- [3] M. Muruganathan, J. Sun, T. Imamura and H. Mizuta, 'Electrically Tunable van der Waals Interaction in Graphene-Molecule Complex', *NANO Letters* **15**, 8176- 8180 (2015)

- [4] M. Muruganathan, F. Seto and H. Mizuta, 'Graphene Nanomechanical Resonator Mass Sensing of Mixed H₂/Ar Gas', *Int. J. of Automation Technology* **12**, 24-28 (2018)
- [5] J. Sun, W. Wang, M. Muruganathan and H. Mizuta, 'Low pull-in voltage graphene electromechanical switch fabricated with a polymer sacrificial layer', *Appl. Phys. Lett.* **105**, 033103 (4 pages) (2014)
- [6] J. Sun, M. Muruganathan, N. Kanetake and H. Mizuta, 'Locally Actuated Graphene-Based Nano-Electro-Mechanical Switch', *Micromachines* **7**(7), 124 (2016)
- [7] N. H. Van, M. Muruganathan, J. Kulothungan and H. Mizuta, 'Fabrication of a three-terminal graphene nanoelectromechanical switch using two-dimensional materials', in press for *Nanoscale* (2018) : DOI:10.1039/C7NR08439K
- [8] J. Sun, M. E. Schmidt, H. M. H. Chong, M. Muruganathan, and H. Mizuta, 'Large-Scale Nanoelectromechanical Switches Based on Directly Deposited Nanocrystalline Graphene on Insulating Substrates', *Nanoscale* **8**, 6659-6665 (2016)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 39 件)

1. N. V. Huynh, M. Muruganathan, J. Kulothungan and H. Mizuta, 'Fabrication of a three-terminal graphene nanoelectromechanical switch using two-dimensional materials' (査読有), in press for *Nanoscale*, 2018, DOI:10.1039/C7NR08439K
2. M. Muruganathan, F. Seto and H. Mizuta, 'Graphene Nanomechanical Resonator Mass Sensing of Mixed H₂/Ar Gas' (査読有), *Int. J. of Automation Technology* **12**, 24-28, 2018, DOI: 10.20965/ijat.2018.p0024 c
3. 水田 博, ジアン スン, マノハラシ ムルガ ナタン, 'グラフェンを用いたナノセンサ素子による二酸化炭素分子一個の検出' (査読有), *応用物理* **87**, 193-197, 2018, <http://jsap.or.jp/ap/2018/03/ob870193.html>
4. M. E. Schmidt, A. M. M. Hammam, T. Iwasaki, T. Kanzaki, M. Muruganathan, S. Ogawa, and H. Mizuta, 'Controlled Fabrication of Electrically Contacted Carbon Nanoscrolls' (査読有), in press for *Nanotechnology*, 2018, DOI: 10.1088/1361-6528/aab82c
5. W. Wang, M. Muruganathan, J. Kulothungan and H. Mizuta, 'Study of dynamic contacts for graphene nano-electro-mechanical switches' (査読無), *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 04CK02(4 pages), 2017, DOI: 10.7567/JJAP.56.04CK05
6. J. Kulothungan, M. Muruganathan, and H. Mizuta, '3D Finite Element Simulation of Graphene Nano-Electro-Mechanical Switches' (査読有), *Micromachines* **7**(8), 143, 2016, DOI: 10.3390/mi7080143
7. J. Sun, M. Muruganathan, N. Kanetake and H. Mizuta, 'Locally Actuated Graphene-Based Nano-Electro-Mechanical Switch' (査読有), *Micromachines* **7**(7), 124, 2016, DOI: 10.3390/mi7070124
8. H. Mizuta, J. Sun, M. E. Schmidt and M. Muruganathan, 'Highly Functional Graphene Nano-Electromechanical (GNEM) Devices for Advanced Switch and Sensor Applications' (査読有), the Emerging Nanomaterials and Devices issue of *ECS Transactions* **75**(13), 3-9, 2016, doi:10.1149/07513.0003ecst
9. J. Sun, M. Muruganathan, and H. Mizuta, 'Room Temperature Detection of Individual Molecular Physisorption using Suspended Bilayer Graphene' (査読有), *Science Advances* **2**(4), e1501518, 2016, DOI: 10.1126/sciadv.1501518
10. J. Sun, M. E. Schmidt, H. M. H. Chong, M. Muruganathan, and H. Mizuta, 'Large-Scale Nanoelectromechanical Switches Based on Directly Deposited Nanocrystalline Graphene on Insulating Substrates' (査読有), *Nanoscale* **8**, 6659-6665, 2016, DOI: 10.1039/C6NR00253F
11. M. Muruganathan, J. Sun, T. Imamura and H. Mizuta, 'Electrically Tunable van der Waals Interaction in Graphene-Molecule Complex' (査読有), *NANO Letters* **15**, 8176-8180, 2015, DOI:10.1021/acs.nanolett.5b03653
12. J. Sun, W. Wang, M. Muruganathan and H. Mizuta, 'Low pull-in voltage graphene electromechanical switch fabricated with a polymer sacrificial layer', (査読有) *Appl. Phys. Lett.* **105**, 033103 (4 pages), 2014, <https://doi.org/10.1063/1.4891055>
13. F. A. Hassani, Y. Tsuchiya, and H. Mizuta, 'In-plane resonant nano-electro-mechanical sensors: A comprehensive study on design, fabrication and characterization challenges (招待論文)' (査読有), Special issue "State-of-the-Art Sensors Technology in the UK 2013" *Sensors* **13**(7), 9364-9387, 2013, DOI: 10.3390/s130709364

[学会発表] (計 137 件)

1. H. Mizuta 'Downscaled graphene nano-electro-mechanical (NEM) devices for extreme sensing and phonon engineering applications (基調講演)' 2nd Int. Carbon Materials Conf. & Exhibition (Carbontech2017), 2017
2. H. Mizuta 'Graphene nano-electro-mechanical (NEM) devices for extreme sensing applications (招待講演)' Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD 2017) Workshop 2 "Simulation of Advanced Sensors", 2017
3. H. Mizuta 'Highly Functional Graphene Nano-Electromechanical (GNEM) Devices for Advanced Switch and Sensor Applications (招

待講演) The Symp. on Emerging Nanomaterials and Devices, PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016

4. H. Mizuta 'Novel suspended graphene devices for extreme sensing (招待講演) The ESSCIRC - ESSDERC 2016, 2016
5. H. Mizuta 'Recent progress of graphene-based nanoelectronic and NEM device technologies for advanced applications (基調講演) The 2th IEEE Int. Conf. on Semiconductor Electronics (IEEE-ICSE2016), 2016

[図書] (計3件)

1. 水田博, マレク シュミット, 小川真一, マノハラ ムルガナタン, 'NEMS技術とフォノンエンジニアリング', 『マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術 フォノンエンジニアリング』, pp.105 - 113, NTS 出版, 2017
2. Y. Tsuchiya and H. Mizuta, 'NEMS devices', Nanoscale Silicon Devices, S. Oda and D. Ferry ed., Taylor and Francis, pp. 123-154, CRD Press, 2015
3. F. Arab Hassani, Y. Tsuchiya, A. Ionescu and H. Mizuta, 'Ultrasensitive in-plane resonant nanoelectromechanical sensors', Nanoscale Sensors (Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology), S. Li, J. Wu, Z. M. Wang, Y. Jiang ed., ISBN 978-3319027715, pp.245-276, Springer, 2014

[その他]

- (1) [雑誌論文] リスト1番の論文の図面が Nanoscale 誌の表紙イラストに採用予定
 - (2) 専門誌での研究紹介:平成30年5月7日、日経 XTECH「グラフェンナノ電子機械による二酸化炭素分子1個の検出」
<http://tech.nikkeibp.co.jp/atcl/nxt/column/18/00051/00004/>
 - (3) 受賞:平成30年4月10日、平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞 業績名「ナノメートルスケールにおける電子-機械複合機能素子の研究」
<https://www.jaist.ac.jp/whatsnew/press/2018/04/11-1.html>
 - (4) プレスリリース:平成28年4月18日発表【原子層材料グラフェンを用いたナノセンサー素子で二酸化炭素分子1個の検出に成功- 超高感度・超小型パーソナル環境センシング応用に期待 -】(サウサンプトン大学共同で日英同時リリース)
<https://www.jaist.ac.jp/whatsnew/press/2016/04/18-1.html>
<https://www.southampton.ac.uk/news/2016/04/graphene-air-pollution-sensor.page>
- ・日経産業新聞 平成28年5月9日(8面)「ガス分子1個単位で測定」
 - ・日刊工業新聞電子版 平成28年4月19日「北陸先端大、CO₂分子1個を炭素原子シートで検出するセンサー素子を開発」
 - ・英 Daily Mail 平成28年4月16日「The tiny sensor that could stop your

home making you SICK」

(他、76件の記事が掲載され、リリースから10日間でニュース記事へのアクセス総数>1億回:サウサンプトン大広報調査)

- (5) 専門誌での研究ハイライト紹介:平成28年1月発刊、Nature Materials 誌, Vol.1, p3, 「Van Der Waals Complexes Tunable Charge Transfer」
- (6) プレスリリース:平成26年8月6日発表【わずか炭素2原子層厚のグラフェン膜を使った電子機械スイッチの動作原理検証に成功- 究極の低消費電力エレクトロニクス応用に期待 -】
 - ・日刊工業新聞(朝刊)平成26年8月7日(24面)「グラフェン梁でオン・オフ電子機械スイッチ開発」
 - ・北國新聞(朝刊)平成26年8月7日(34面)「シックハウス症候群の原因物質測定センサー開発へ 電力半減スイッチ応用」
 - ・北陸中日新聞(朝刊)平成26年8月8日(16面)「省エネスイッチ開発 炭素素材で漏電遮断」
 - ・マイナビニュースのテクノロジー:次世代半導体技術において、デイリーランキングおよび週刊ランキング1位に選出(平成26年8月) (他3件)
- (7) テレビ金沢「未来へのスイッチ!!!~極小の装置で世界を拓く」平成27年12月19日(土)11:45-12:00 放映

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水田 博 (MIZUTA, Hiroshi)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授
研究者番号: 90372458

(3) 連携研究者

ムルガナタン マノハラ
(MURUGANATHAN, Manoharan)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師
研究者番号: 20639322

(4) 研究協力者

スン ジアン (SUN, Jian)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士研究員

フィン ヴァン・ゴク (HUYNH, Van Ngoc)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士研究員

シュミット エドワード・マレク
(SCHMIDT, Edward Marek)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士研究員

チョン ハロルド (CHONG, Harold)
サザンプトン大学・物理科学工学部・准教授

土屋 良重 (TSUCHIYA, Yoshishige)
サザンプトン大学・物理科学工学部・講師