

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25706028

研究課題名(和文) 先進プラズマ活用グラフェンナノリボンの革新的応用開発

研究課題名(英文) Development of innovative application of graphene nanoribbon with advanced plasma processing

研究代表者

加藤 俊顕 (Kato, Toshiaki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20502082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマパラメーター等の様々な合成条件を変化させた系統的な実験結果と、分子動力学シミュレーション、及び相図の理論的解析による結果との密接な対比を通じ、本手法におけるグラフェンナノリボン合成機構の解明に成功した。また、本合成機構に基づき精密な合成条件の最適化を行った結果、センチメートルオーダーの基板全面に1,000,000本以上の架橋グラフェンナノリボンを90%以上の高効率で合成することに成功した。このような架橋グラフェンナノリボンの大面積合成を実現したのは、本成果が初めてのものであり、グラフェンナノリボンを利用した革新的応用の実現につながる非常に重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：Wafer-scale, high-yield synthesis of suspended graphene nanoribbon arrays using a bottom-up approach is demonstrated and a promising growth model of suspended graphene nanoribbons is also established through a comprehensive study that combined experiments, molecular dynamics simulations and theoretical calculations with a phase-diagram analysis. Since the suspended graphene nanoribbon includes unique electrical and mechanical structures, our results can contribute to developing a novel application of graphene nanoribbon.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：グラフェンナノリボン プラズマCVD 大面積合成 合成機構

1. 研究開始当初の背景

炭素原子1層の厚みから成るグラフェンは、安定合成が2004年にノボセロフ、ガイム等により報告されて以来、世界中で爆発的に研究が展開されている新奇ナノカーボン物質である。グラフェンの持つ特異な電子状態のため、グラフェン中を伝導する電子は質量ゼロのディラック粒子としての振る舞いが予測され基礎物理的側面から非常に大きな注目を集めている。一方で、グラフェンの持つ優れたキャリア移動性を利用したデバイス応用に関する研究も活発に行われている。しかしながら、グラフェン自体はバンドギャップを持たず金属的な振る舞いを示すため、電子デバイスの根幹であるトランジスタ応用の観点からは、“グラフェンのバンドギャップ発現”が最大の課題となっている。近年、2次元シート構造のグラフェンを短冊状疑似1次元形状へと加工したグラフェンナノリボン(GNR)において、有限のバンドギャップが発現することが理論的・実験的両側面から明らかにされた。同様の1次元炭素物質であるカーボンナノチューブの場合は、構成しているグラフェンシートの螺旋度(カイラリティ)により半導体的あるいは金属的性質を示すが、カイラリティを精密に制御する技術が確立されていないため、半導体みのカーボンナノチューブを選択的に利用することが困難であり、このことが実用化の大きな障壁になっている。これに対し、GNRはバンドギャップがリボン幅の逆数によってのみ決定される物質であるため、複雑なカイラリティ制御を必要とせず、リボン幅を制御することで簡単に半導体特性を実現できるという極めて大きな利点を有している。グラフェンは非常に高いキャリア移動度($\sim 200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、光透過性($\sim 97.7\%$)、機械的柔軟性を合わせ持つため、GNRを利用したトランジスタの精密合成が可能となれば、次世代ナノエレクトロニクス分野において大きな貢献が期待される。

現在報告されているGNRの合成方法は、次の4つである。(1)グラフェンシートをリソグラフィ技術によりエッチング加工する、(2)カーボンナノチューブを軸方向に切り開く、(3)炭化シリコン(SiC)の熱分解による合成、(4)有機分子の重合反応。(1)の場合任意形状のGNRを描画することが可能であるが、グラフェンを削るトップダウン手法のため、多くの欠陥が導入されてしまい、高性能のデバイス化が困難である。(2)に関しては、高品質なカーボンナノチューブを初期材料として利用することで、比較的高いデバイス特性が得られつつある。一方で、カーボンナノチューブ一本一本を基板上に自在に配列する手法が確立されていないため、集積化の観点から大きな課題が残されている。(3)SiCのパターンをあらかじめ作製することで程度の

集積化が可能であるが、デバイス特性は著しく低い(オンオフ比30以下)。(4)に関しては、電気伝導特性評価が実現されていない。このような背景にある通り、GNRの構造制御合成及び基板上への自在配列技術は全く確立されていないのが現状であった。これに対して極最近、申請者等はこの課題に対する革新的解決法を見出した。独自に開発した、急速加熱拡散プラズマ化学気相堆積(CVD)法を用いることで、GNRを基板上の任意の場所に任意の形状で合成することに世界で初めて成功した[T. Kato and R. Hatakeyama, *Nature Nanotechnology* 7, 651-656 (2012)]. さらに、本手法で合成されたGNRが非常に高性能のデバイス特性(オンオフ比10,000以上)を示すことを明らかとした。このため、本手法を用いることによりGNRの高集積化が可能となり、産業応用に非常に大きな貢献が期待できると言える。

一方で、これまでの成果は、原理実証段階であり、GNRを利用した半導体デバイスの産業応用を実現するにはいくつかの大きな課題が残されているのが現状である。そこで、本研究ではプラズマ理工学に基づく精密プラズマ制御技術を駆使し、我々がこれまで開発した手法を格段に進化させることにより、産業デバイスに向けたGNRの合成手法確立とその応用を目指し研究を行った。

2. 研究の目的

GNRを利用した産業デバイスの実現に向けては大きく分けて二つの大きな課題がある。まず一つは合成効率の向上である。これまでの結果から、本手法でGNRが合成可能であることは実証済みであるが、その合成効率は非常に低いものであった。産業デバイスの実現には、合成効率を向上しGNRが基板上に均一に配列合成する技術が必要不可欠である。そこで、本研究ではGNRの合成効率向上と大面積化に取り組む。また、本目的を達成する上では、合成機構を正確に理解することが最優先課題であるとの認識から、まずは合成機構の解明に取り組み、その知見をもとに高効率合成及び大面積化を実現する。更には、プラズマパラメータの制御によりGNRの電気伝導特性を決定している構造因子である幅とエッジ構造の詳細な制御を目指す。これらの成果に基づき最終的には、構造制御GNRを大面積に集積化合成し、GNR利用次世代超高性能大規模集積回路を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

GNRの合成は、既に従来研究により開発した急速加熱プラズマCVD法を用いる(図1(a))。また触媒としては、電子線リソグラフィ装置で形成した、幅50nm、長さ500nm程度のニッケル(ニッケルナノバー)を用いる。

合成した GNR の構造は、ラマン分光分析、走査型電子顕微鏡 (SEM), 原子間力顕微鏡 (AFM)等を用いて、また電気伝導特性は真空プローバと半導体パラメータアナライザを用いてそれぞれ行う。

4. 研究成果

(1)プラズマ CVD 中 GNR 合成機構解明

本研究では、プラズマ CVD によりニッケルナノバーから GNR が架橋した構造で形成されることを特徴としている(図 1(a)). しかしながら、このような特異な反応を記述するモデルはこれまでいずれの材料においても提唱されていない。そこで、まずは本手法において合成される GNR の成長機構解明に関する研究を行った。

本手法では、プラズマ生成用高周波電力のオンオフを切り替えることにより、プラズマ CVD(オン)と熱 CVD(オフ)を同一実験装置において使い分けることが可能である。これまでの研究からプラズマ CVD においてのみ、本手法による GNR の合成が実現できていることから、熱 CVD とプラズマ CVD の系統的な比較対象実験を行い、本手法における GNR の合成機構解明に取り組んだ。一般に、ニッケルを用いたグラフェン合成の場合、グラフェンの析出が冷却過程において生じることが知られている。従って、ニッケルナノバーから GNR が析出するには、冷却直後の GNR が析出可能な高い温度(900 度)領域においてもニッケルナノバー構造を維持することが必要である。そこで、まずはニッケルナノバーの高温安定性に焦点を当てて実験を行った。熱 CVD とプラズマ CVD の比較により、プラズマ CVD の場合でのみニッケルナノバーが比較的高温下でも安定に形状を保

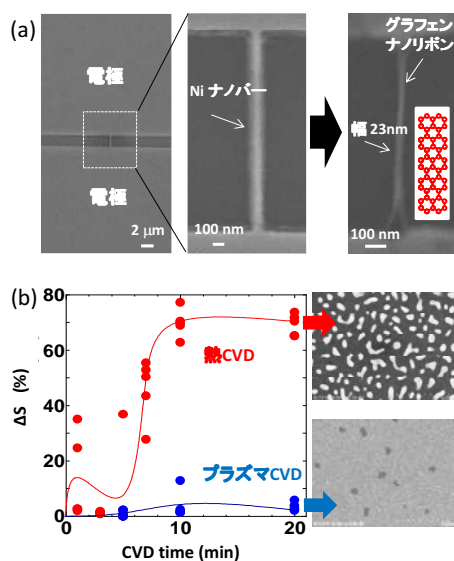


図 1: (a) ニッケルナノバーを用いた GNR 合成手法の模式図。(b) 熱 CVD とプラズマ CVD におけるニッケルの ΔS の CVD 時間依存性とその典型的な SEM 像。

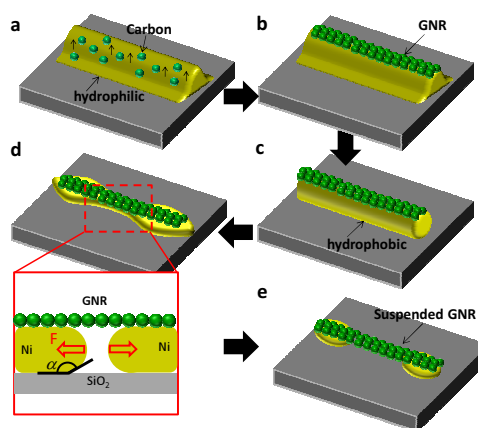


図 2: 本手法における架橋 GNR の合成モデル図。(a-e)はニッケルナノバーの状態変化を表す。(a)冷却直前、(b)冷却直後に GNR が析出、(c)疎水性に変化、(d)液滴に分裂、(e)液滴が GNR 両端へ移動。

持可能であることが判明した(図 1(b)). さらに、光電子分光測定から、プラズマ CVD 後のニッケルにおいてのみ、10%近い高濃度の炭素が含有されていることが判明した。つまり、ニッケル薄膜の安定性に炭素含有量が大きく影響を与えている可能性が明らかとなった。この理由を説明するために、材料の相図解析を専門とする共同研究者と共に、ニッケル-炭素のバイメタル系に対する相図解析を行った。その結果、ニッケルナノバーは 900 度前後では炭素の含有量によらず液体状態をとることが分かった。一方で、炭素含有量の低い(高い)ニッケル液滴は基板上で疎水性(親水性)化することが明らかとなった。この結果は別途共同研究で行った分子動力学計算による結果と一致するものである。つまり、ニッケルナノバーが高温状態となった際に、プラズマ CVD による高効率炭素供給によって疎水性から親水性へと変化しニッケルナノバーの構造が安定に保たれることが分かった。

次に、冷却時における GNR の析出と架橋構造の形成機構に関する解明を行った。上述の通り、炭素が十分含有したニッケル液滴は親水性となり安定である(図 2(a)). 一方で冷却開始と同時にニッケル液滴表面に GNR が析出するため、ニッケル中の炭素濃度が急激に低下する(図 2(b)). これにより、ニッケル液滴が安定な親水性から不安定な疎水性へと変化する(図 2(c)). この際、プラトーレイリ不安定性により、ニッケルナノバーが粒子状に分裂する(図 2(d)). さらに表面エネルギーの安定性から液滴が粒子化する効果と、毛细管現象により液滴を GNR の端方向へ押し出す効果が加わり、GNR 下部のニッケルナノバーが GNR 両端へ粒子として移動し、結果として架橋 GNR が合成されたと考えられる(図 2(e)).

上記の通り、ニッケルナノバーから架橋 GNR が合成される詳細な合成モデルの提唱に成功した[1]. このモデルは、本実験における様々な実験結果と非常に良い一致を示す

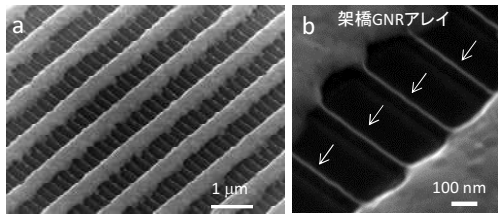


図 3: 大面積合成した架橋 GNR の(a)低倍率と(b)高倍率の SEM 像。

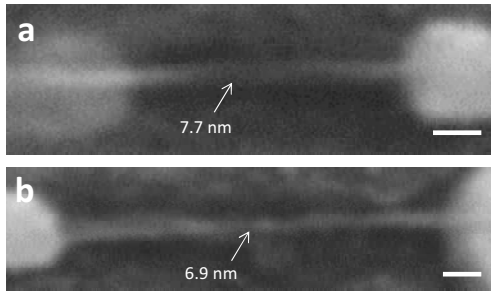


図 4: (a,b) 典型的な合成したサブ 10 nm の幅を持つ GNR の SEM 像。

ものである。また、GNR 合成に限らず、一般的な液体状態のナノスケール触媒反応を理解する上でも非常に重要な成果と言える。

(2)高効率合成

上記で明らかにした合成機構に倣って、GNR 合成条件の最適化を行った。具体的には、プラズマ生成用の高周波電力、プラズマ生成時間、合成温度、昇温・冷却速度、ガス混合比、ガス圧力等の最適化を行った。その結果、最適条件下において、GNR の合成効率(400 本のニッケルナノバーアレーの内 GNR が析出した割合)が 98%を超える非常に高い値を実現した(図 3)。さらに、2x2 cm の基板の上に 1,000,000 本以上の GNR を集積化合成することに成功した。この様なウェハースケールで架橋 GNR を集積化合成した結果は本成果が世界で初めてのものである[1]。本成果は、GNR を用いた様々な半導体デバイス応用に向けて非常に大きな貢献が期待できるものである。

(3)GNR 幅制御

前述のモデルで明らかにした通り、GNR の成長には高効率での炭素供給が重要であることが判明した。この知見を活用して炭素供給量を精密に制御することで、より細かいニッケルナノバーからも GNR の合成が可能となり、結果として 10 nm を切る非常に狭い幅の GNR 合成に成功した(図 4)。GNR の幅が 10 nm を切る領域では、電子の閉じ込め状態が変化し、明確なバンドギャップが発現することが理論的に予測されている。従って、サブ 10 nm オーダー幅の GNR を構造制御合成することは、GNR のバンドギャップ制御につながる非常に重要な成果である。

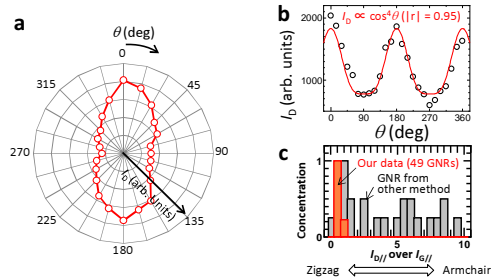


図 5: 合成した架橋 GNR の偏光ラマン特性。(a) D-バンド強度(I_D)のポーラプロット、(b) I_D の θ 依存性とそのフィッティング曲線、(c) 本手法で合成した GNR と他の手法で合成した GNR の I_D/I_G ヒストグラム。

(4)エッジ構造制御

GNR の特徴の一つにエッジ構造がある。GNR の幅方向の両端に現れるこのエッジ構造には、アームチェア型、ジグザグ型、カイラル型が存在し、アームチェア型の場合に半導体特性を示すことが知られている。また、ジグザグ型においてはエッジに局在したスピン状態が発現することが理論的に予測されている。一方でこのように完全にエッジ構造を制御した GNR 合成は実現されておらず重要な課題となっている。そこで、エッジ構造制御に取り組む前段階として、合成された GNR のエッジ構造を明らかにする実験を行った。偏光ラマン測定により、エッジ構造をある程度特定できることが知られている。そこで、偏光ラマンの空間マッピング測定を行い、軸方向平行方向の G-バンド (I_G)と D-バンド(I_D)の比 (I_D/I_G)の空間分布を測定した。 I_D/I_G が小さい(大きい)ほどジグザグエッジ(アームチェアエッジ)構造が支配的になることが知られている。測定の結果、本手法で合成した GNR の I_D/I_G が GNR アレー全面において非常に狭い分布をとることが分かった。このことは、基板面内の GNR アレーにおけるエッジ構造のばらつきが非常に小さいことを意味している。さらにその中心値が 0.9 程度と他の手法で合成された GNR に比べ非常に低い値をとることが分かった(図 5)。これらの結果から、本手法で合成した GNR がジグザグエッジに近い構造を有し、かつ面内で一様なエッジ構造を有することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, and T. Kato, "Wafer scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon arrays", Nature Communications, 査読有, 2016 印

- 刷中.
2. T. Kato, E. Neyts, Y. Abiko, T. Akama, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Kinetics of Energy Selective Cs Encapsulation in Single-walled Carbon Nanotubes for Damage-free and Position-selective Doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 119, 2015, 11903. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00300.
 3. T. Kato and T. Kaneko, "Optical Detection of a Highly Localized Impurity State in Monolayer Tungsten Disulfide", *ACS Nano*, 査読有, 8, 2014, 12777. DOI: 10.1021/nm5059858.
 4. Y. Abiko, T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Fabrication of stable pn junction single-walled carbon nanotube thin films by position selective Cs plasma irradiation method", *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 518, 2014, 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/518/1/012013.
 5. H. Suzuki, T. Kato, and T. Kaneko, "Improvement of Electrical Device Performances for Graphene Directly Grown on a SiO₂ Substrate by Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*, 査読有, 9, 2014, 1206079. DOI: 10.1585/pfr.9.1206079.
 6. B. Xu, T. Kato, K. Murakoshi, and T. Kaneko, "Effect of Ion Impact on Incubation Time of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*, 査読有, 9, 2014, 1206075. DOI: 10.1585/pfr.9.1206075.
 7. T. Kato, M. Morikawa, H. Suzuki, B. Xu, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Catalyst-Free Growth of High-Quality Graphene by High-Temperature Plasma Reaction", *Nanoscience & Technology*, 査読有, 1, 2013, 01. <http://www.symbiosisonlinepublishing.com/nanoscience-technology/nanoscience-technology01.php>
 8. T. Kato, B. Xu, H. Suzuki, and T. Kaneko, "Fabrication of Au Nanoparticle-Decorated Standing Graphene/Carbon Paper Composite", *JSM Nanotechnology & Nanomedicine*, 査読有, 1, 2013, 1018. <http://www.jscimedcentral.com/Nanotechnology/nanotechnology-2-1018.php>

[学会発表] (計 113 件)

1. T. Kato and T. Kaneko, Plasma nanoscience toward atomic structure control of nanocarbon materials (keynote), *The 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma*

Technology, 28th Symposium on Plasma Science for Materials (9th APSPT / 28th SPSM), 2015/12/13, Nagasaki University (Nagasaki, Japan)

2. T. Kato and T. Kaneko, Synthesis and Optoelectrical Applications of Atomically-Thin Semiconductor Nanomaterials (invited), 6th RIEC-RLE Meeting on Research Collaboration in Photonics, 2015/10/26, 東北大学 (宮城県)
3. T. Kato and T. Kaneko, Growth mechanism of graphene nanoribbon under plasma CVD (invited), Workshop of carbon nanotubes and graphene at Utokyo, 2015/5/13, 東京大学 (東京都)
4. T. Kato and T. Kaneko, Advanced Plasma Processing for Controlled Synthesis of Atomically-Thin Semiconductor Nanomaterials (invited), 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma 2015/IC-PLANTS2015), 2015/3/28, Nagoya University (Nagoya, Japan)
5. 加藤俊顕, 金子俊郎, 2次元半導体薄膜の構造制御合成と光物性 (招待講演), 「東北大学電気通信研究所平成26年度共同プロジェクト研究発表会」, 2015/2/23, 東北大学 (宮城県)
6. 加藤俊顕, 金子俊郎, 単層二硫化タンゲステンにおける強局在不純物準位の光学的観測 (招待講演), 第3回ナノカーボン研究会, 2015/2/9, 高湯温泉旅館玉子湯 (福島県)
7. T. Kato and T. Kaneko, Plasma Synthesis and Functionalization of Semiconductor Graphene (invited), プラズマ材料科学第153委員会第119回研究会「機能化ナノカーボンの実用化プラズマ技術戦略」, 2015/1/30, 秋保リゾート・ホテルクレセント(宮城県)
8. T. Kato and T. Kaneko, Advanced plasma processing for atomic scale layered-semiconductor materials (invited), 第24回日本MRS年次大会, 2014/12/11, 横浜市開港記念会館 (神奈川県)
9. 加藤俊顕, 金子俊郎, 非平衡マイルドプラズマプロセスによるグラフェンの構造制御合成とデバイス応用 (招待講演), PLASMA CONFERENCE 2014, 2014/11/20, 朱鷺メッセ (新潟県)
10. 加藤俊顕, 金子俊郎, 半導体原子層物質のプラズマ合成 (招待講演), 平成26年度東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「微粒子プラズマ物理に基づいた新規ナノ材料創成」, 2014/9/25, 東北大学 (宮城県)

11. 加藤俊顕, 鈴木弘朗, 畠山力三, 金子俊郎, プラズマ CVD 中グラフェンナノリボンの合成機構 (招待講演), 第 75 回応用物理学学会秋季学術講演会, 2014/9/18, 北海道大学 (北海道)
12. 加藤俊顕, 畠山力三, 金子俊郎, グラフェンナノリボンのプラズマ CVD 合成と応用 (招待講演), 第 61 回応用物理学学会春季学術講演会, 2014/03/18, 青山学院大学 (東京都)
13. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Plasma-Assisted Non-Equilibrium Reaction for Growth of High Quality Graphene and Graphene Nanoribbon (invited), 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8), 31st Symposium on Plasma Processing (SPP-31), 2014/02/04, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka)
14. 加藤俊顕, 畠山力三, 金子俊郎, プラズマプロセスによるグラフェンナノリボンの位置選択形成と集積化 (招待講演), 応用電子物性分科会研究例会 「グラフェンの基礎物性とデバイス応用の新展開」, 2013/12/09, 東京工業大学 (東京都)
15. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Bottom-Up Growth of Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Processing (invited), International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), 2013/11/18, Busan (Korea)
16. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Novel Plasma Catalytic Reaction for Structural-Controlled Growth of Graphene and Graphene Nanoribbon (invited), 66th Annual Gaseous Electronics Conference, 2013/10/04, Princeton (New Jersey, USA)
17. T. Kato, T. Kaneko and R. Hatakeyama, Plasma-Processed Growth of Structure-Controlled Functional Graphene, (invited), The Japan Society of Applied Physics (JSAP) and the Materials Research Society (MRS) Joint Symposia, 2013/09/18, 同志社大学 (京都府)
18. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Advanced Plasma Processing for Controlled Growth of Graphene Nanoribbon (invited), The 4th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasma Nano-IV), 2013/8/26, Asilomar (California, USA)
19. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Growth of Highly-Integrated Graphene Nanoribbon Toward High Performance Device Applications (invited), The 45th Fullerenes-Nanotube-Graphene General symposium, 2013/08/07, Osaka University (Osaka)

〔図書〕 (計 2 件)

1. Toshiaki Kato, Rikizo Hatakeyama, and Toshiro Kaneko, "Direct growth of Graphene and Graphene Nanoribbon on an Insulating Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD", Springer, 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, 2015, 全 289 頁, pp. 37-52.
2. Rikizo Hatakeyama, Toshiaki Kato, Yongfeng Li, and Toshiro Kaneko, "Plasma Doping Processes for CNT Devices", Springer, 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, 2015, 全 289 頁, pp. 143-164.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: ショットキー型デバイス
 発明者: 加藤俊顕, 金子俊郎
 権利者: 同上
 種類: 特許権
 番号: 特願 2016-30492
 出願年月日: 2016 年 2 月 19 日
 国内外の別: 国内

名称: 遷移金属ダイカルコゲナイドの合成方法
 発明者: 加藤俊顕, 金子俊郎
 権利者: 同上
 種類: 特許権
 番号: 特願 2016-30493
 出願年月日: 2016 年 2 月 19 日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.plasma.ecei.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 俊顕 (KATO TOSHIAKI)
 東北大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号: 20502082

(2)研究分担者

なし