

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790023

研究課題名(和文)乱層構造型多層グラフェンナノリボン創出とデバイス応用

研究課題名(英文) Synthesis of multi-layers graphene nanoribbon with a turbostratic structure: Toward electrical device applications

研究代表者

根岸 良太 (Negishi, Ryota)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30381586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多層グラフェンナノリボン(multi-GNR)形成技術の開拓に向けて、アンジップ法により合成した2層GNRを成長核としたグラフェン層の気相化学成長(CVD)によるGNRの多層化形成に成功した。形成したグラフェン層のラマン分光法による構造解およびこれをチャンネルとした電界効果型トランジスタによる電気伝導評価により(1)新たに形成したグラフェン層は層間相互作用の弱い乱層構造を形成していること、(2)多層化の効果によりオン電流が向上していることが観察された。この結果は、優れた電気伝導特性を有することが理論的に予測されていた多層GNRの物性を初めて実験的に明らかにした重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：The aim of our study is to develop the synthesis process of the multilayer graphene nanoribbon (multi-GNR) which is expected as excellent channel materials in the field effect transistors (FETs). In order to achieve the purpose, chemical vapor deposition (CVD) is used for synthesis of the multi-GNRs on the double-layers GNR prepared by unzipping method as a template. Structural analysis for the same GNR before/after CVD growth using Raman spectroscopy reveals that the grown graphene layers have a turbostratic structure. We also observed that the ON current (~600 nA) evaluated from the FETs with the grown GNR channel is larger than that (~100 nA) valuated from the FETs with the pristine GNR channel. This indicates that the grown graphene layers contributes to an additional channel pass including the pristine GNR as a template, and is a significant result that the electrical transport properties of the multi-GNRs are experimentally observed for the first time.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：ナノカーボン 電界効果型トランジスタ 気相化学成長 キャリア伝導

1. 研究開始当初の背景

幅のサイズが数十ナノメートルまで制御されたグラフェンナノリボン (GNR) の電子構造は、電子の閉じ込め効果とグラフェン端のエッジ効果の重畳により、バンドギャップを持つことが知られており、次世代グラフェンデバイスのチャンネル材料として高い注目が集められている。GNR では、リボン幅やエッジ構造 (アームチェア型・ジグザグ型) によりバンドギャップが大きく変調するため、GNR の電子デバイス応用に向けて、これらの構造制御が重要な課題となっている。さらに近年では、単層・多層 GNR をチャンネルとした電界効果トランジスタ (FET) の理論計算から、グラフェン層同士の相関が弱い構造、いわゆる“乱層構造を形成した多層 (~10 層) GNR” では、カーボンナノチューブ (CNT) などナノカーボン材料を用いた FET 構造において最も優れたデバイスパフォーマンスを示すことが指摘されている [Y. Ouyang et al., Nano Research (2010)]. しかしながら、この乱層構造型多層 GNR-FET のデバイス特性を明らかにした実験例はない。その理由として、量子効果が発現するナノサイズ幅 (~20 nm 以下) に規定された多層 GNR の合成や層数制御・乱層構造の形成技術が未だ確立されていないためである。現状の多層 GNR 合成法に注目すると、多層 CNT に欠陥を導入し、そこを起点にジッパーを開くように (アンジップと呼ぶ) 作製する方法が挙げられる。層数が特定されていない直径の太い多層 CNT をアンジップするため、層数制御が不可能であることに加え、得られるリボン幅 (~100 nm) は極めて太く、半導体特性は観察されていない。このように、グラフェンロジックデバイスの実用化に向けて、乱層構造を持つ幅 20nm 以下の多層 GNR 層数制御法の確立やそのデバイス特性解明が渴望されている。

2. 研究の目的

そこで本課題では、次世代電子デバイス材料として期待される GNR を実用化する基盤技術として、(1) 乱層構造を形成した (乱層構造型) GNR 層数制御法の確立、及び (2) 層数制御した多層 GNR をチャンネルとした電界効果トランジスタ (FET) を構築する。この研究は、最近我々が確立した機械剥離グラフェン上のグラフェン層状成長技術に立脚している。従来法では実現困難な乱層構造を形成した多層 GNR の層数を自在に制御できる技術により、ナノカーボン材料において最も優れたデバイス特性を示すことが理論予測されている乱層構造型多層 GNR-FET を創出する。これにより、実用的ナノカーボンエレクトロニクスの発展を著しく加速させる。

3. 研究の方法

これまでの研究で我々は、独自に開発した多温度ゾーン気相化学成長 (CVD) 成長装置を用いて、機械剥離グラフェンをテンプレート

とすることで、その上に新たなグラフェン層成長が可能であることを見出してきた。そこで本研究課題では、① GNR と同じナノカーボン材料である酸化グラフェン (GO) 薄膜の還元プロセスに CVD 法による構造修復を導入することにより本手法の有効性を明らかにし、② 2 層カーボンナノチューブのアンジップ法により合成した 2 層 GNR をテンプレートとした GNR の多層化成長へと展開する。

4. 研究成果

① 図 1 に、(a) 不活性ガスである Ar/H₂ および (b) エタノール CVD 処理により作製した rGO 薄膜のシート抵抗におけるチャンネル長依存性を示す。ここで、平均的な単層 GO フレークのサイズは、~1 μm である。したがって、チャンネル長が 1 μm 以下の領域では単一 GO フレーク、1 μm 以上の領域では複数のフレークからなる GO 薄膜のシート抵抗値を反映している。単一 GO フレーク領域に注目すると、エタノール CVD 処理により還元した GO 薄膜のシート抵抗値 (図 1(b)) は Ar/H₂ 処理 (図 1(a)) と比較して、2 桁近くの低減が観察されている。この結果は、エタノール内の炭素源種が GO の構造修復を促進し、π 電子系の回復が起こることでシート抵抗値が減少しているものと考えられる。さらに注目すべきは、エタノール CVD 処理により還元した GO 薄膜のシート抵抗値が、単一 GO フレークから薄膜領域にかけてほとんど変化しない点である。炭素源を含まないヒドラジン雰囲気下で還元処理した GO 薄膜チャンネルでは、フレーク間の散乱の影響により、単一フレークと比較してシート抵抗が増加する傾向にあることが報告されている。実際、図 1 で観察された Ar/H₂ 処理による GO 薄膜のシート抵抗値は同様の傾向を示している。しかしながら、エタノール CVD 処理ではシート抵抗値の増加が観察されないことから、エタノール内の炭素源により促進した π 電子系の回復・形成が GO フレーク間のキャリア散乱を抑制しているものと考えられる。このように、本手法 (エタノール CVD 還元処理) は、ナノカーボン材料の物性改質や微細な構造制御 (欠陥の修復等) に向けた重要な効果を有することを見出した。

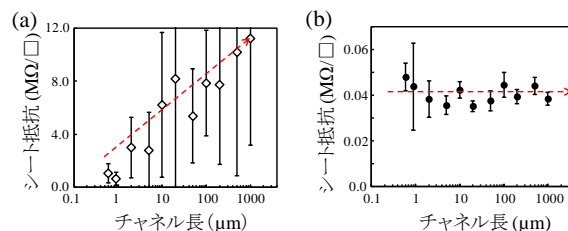


図 1 (a) 不活性ガス雰囲気加熱還元処理により得られた GO 薄膜と (b) エタノール気相雰囲気処理により得られた GO 薄膜のシート抵抗値におけるチャンネル長依存性。

② 同一 GNR に対するエタノール CVD 成長前・後の原子間力顕微鏡 (AFM) 像と、L-L'

に沿った高さ分布を図2に示す。成長前のGNRの高さは ~ 1.0 nmであり、基板との相互作用を考えると1~2層であると考えられる。一方、成長後においてGNRの高さは ~ 2.4 nmと3~4層分増加している。図3に成長前・後のGNRの高さ及び幅の分布を示す。本研究では二層CNTのアンジップによりGNRを合成しているため、高さ分布図で ~ 2 nm以上の構造には、アンジップされなかったCNTが含まれている。これを除いたGNRの高さ分布(図3(a))の中央値は、成長前・後で1.2から1.6 nmに増加しており、平均して ~ 1 層分のグラフェンが成長していることが分かる。一方、GNR幅(図3(b))に着目すると、成長前・後で中央値は25 nmから50 nmへと大幅に増加している。用いた探針の曲率(約10 nm)や成長による高さ変化(~ 1 nm)を踏まえると、観察された成長前・後における幅の違いは有意な差であると言える。つまり、成長種となるカーボンの取り込みが、GNR表面よりもエッジでより早く進むことが示唆されている。これまで機械剥離グラフェンを核としたグラフェン層の成長では、エッジ形状の変化は観察されなかったが、これは光学顕微鏡による評価では微細な形状変化を検出できなかったためと考えられる。また、GNRの表面ラフネスを4 nm間隔で観察したAFM像においてGNR上の長軸方向で解析したところ、成長前・後で大きな変化が観察されなかった。この結果から機械剥離グラフェン上のグラフェン層成長と同様に、グラフェンテラス上での核形成が律速過程となり、単一核からlayer-by-layerモードにより新しいグラフェン層が形成されていると考えられる。

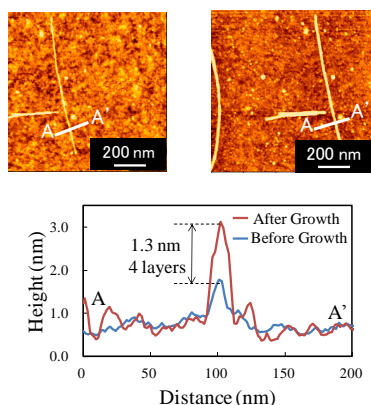


図2 成長前後の同一のGNRに対するAFM像とA-A'に沿った高さ分布。

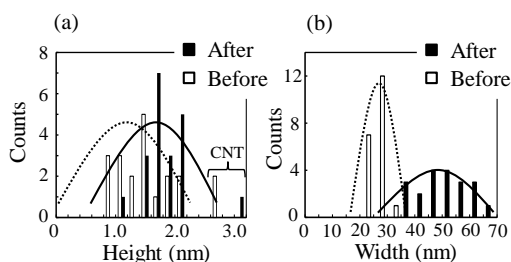


図3 AFM観察による成長前後のGNR高さ・幅の分布

図4に同一GNRの成長前後(成長前:2層、成長後:6層)および比較のための機械剥離グラフェン(6層)に対する2Dバンド領域(~ 2700 cm^{-1})のラマンスペクトル(励起波長:532 nm)を示す。2Dバンド領域のピーク形状は、グラフェンの層数に敏感であり、積層構造や層数の決定に広く利用されている。成長後のGNRの2Dバンドは機械剥離グラフェンと層数が同数であるにもかかわらず、2Dバンドの形状と明らかに異なることが分かる。成長前後のGNRの2Dバンドについてピーク分離をした結果、成長後のGNRの2Dバンドは成長前のGNRの2Dピークに新たな1つのローレンツ型ピークを加えることによりフィッティングできる(緑線)。このことは、成長したグラフェン層が乱層構造を形成していることを示している。

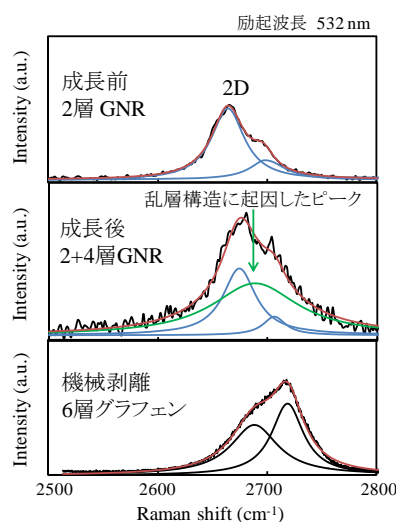


図4 成長前後の同一のGNRおよび機械剥離グラフェン(6層)に対する2Dバンド領域のラマンスペクトル

図5(a), (b)にPristine GNRおよび成長後の多層GNRをチャンネルとしたFETのAFM像を示す。基板へのGNR分散濃度を適宜調整することにより単一のGNRが架橋したチャンネル構造の形成に成功している。図5(c)に、これらのFETから観察されたゲート特性を示す。チャンネルがオン状態になるようにゲート電圧を印加した場合、成長後のGNR-FETではpristineに対して数倍程度の電流値が観測されており、多層化によりGNR-FETのオン電流値(I_{on})が向上している。一方 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 比に着目すると、成長前のGNRでは $\sim 10^5$ であるのに対し、成長後では ~ 3 と大きく減少している。ここで、 I_{off} は掃引したゲート電圧の範囲内で観察された最小の電流値と定義している。AFMから見積もられたGNRの幅とバンドギャップエネルギー(E_g)の関係を考慮すると、成長前では室温での熱励起エネルギーに比べて十分大きな E_g を有しているが、成長後では幅の増加により E_g が減少し室温では I_{off} が増加しているものと考えられる。以

上の結果は、エタノール CVD 成長により形成したグラフェン層が電流パスとして寄与することを示しており、優れた電気特性が理論的に予測されている多層 GNR の電気伝導特性を実験的に検証した重要な結果である。

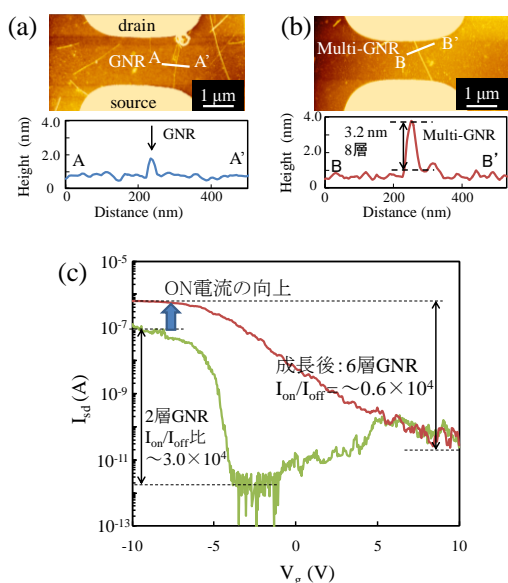


図 5 (a) Pristine GNR および (b) 成長後の multi GNR-FET の AFM 像. (c) Pristine GNR-FET と multi GNR-FET のゲート特性.

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 1 件)

- ① R. Negishi and Y. Kobayashi, “Extraordinary suppression of carrier scattering in large area graphene oxide films” *Applied Physics Letters* Vol. **105** 253502 (2014). Doi:10.1063/1.4905087 査読あり

[学会発表] (計 15 件)

[招待講演]

- ① 根岸良太: 応用物理学会関西支部講演会 “Restoration of graphitic structure in reduced graphene oxide films: Toward biosensor applications” 2014 年 2 月 28 日.
- ② 根岸良太: 日本物理学会北陸支部特別講演会 “エタノール気相化学成長法による酸化グラフェン薄膜の構造改質とバイオセンサー応用” 北陸先端科学技術大学院大学 2013 年 12 月 25 日.

[国際会議]

- ③ R. Negishi, M. Matsuzaki, M. Akabori, S. Yamada and Y. Kobayashi “Improvement of electrical performance in the reduced graphene oxide films prepared by thermal treatment in ethanol vapor toward sensor applications” 27th International

Microprocesses and Nanotechnology conference, Fukuoka Japan, (November 4-7, 2014). 口頭発表

- ④ R. Negishi, M. Matsuzaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto and Y. Kobayashi “Efficient suppression of carrier scattering at the interface between reduced graphene oxide flakes”, JSAP-MRS Joint Symposia Kyoto, Japan (Sep. 16-20, 2013). 口頭発表
- ⑤ M. Matsuzaki, R. Negishi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, Y. Kobayashi “Improving electrical performance of graphene oxide thin films by alcohol vapor treatment” The 40th international symposium on compound semiconductors, Kobe, Japan, (May 19-23, 2013). ポスター発表

[国内会議]

- ⑥ 北川 治樹、根岸良太、田中 啓文、福森 稔、小川 琢治、小林 慶裕 “グラフェン層成長により形成した多層グラフェンナノリボンの電気伝導特性” 第 62 回応用物理学会関係連合講演会 (東海大学、2015 年 3 月 11-14 日). 口頭発表
- ⑦ R. Negishi, M. Akabori, S. Yamada, T. Ito, Y. Watanabe and Y. Kobayashi “Band-like transport in reduced graphene oxide films” The 48th Fulleren-Nanotubes- graphene General Symposium, Tokyo, Japan, (February 21-23, 2015). 口頭発表
- ⑧ 根岸良太、赤堀 誠志、山田 省二、小林 慶裕 “還元・構造修復に伴う酸化グラフェン薄膜のキャリア伝導機構変化” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌 北海道大学、2014 年 9 月 17 - 20 日). 口頭発表
- ⑨ 松崎 通弘、根岸良太、大野 恭秀、前橋 兼三、松本和彦、小林 慶裕 “酸化グラフェン薄膜トランジスタを用いたフラグメント抗体によるタンパク質の選択的検出” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌 北海道大学、2014 年 9 月 17 - 20 日). 口頭発表
- ⑩ 福森 稔、田中 啓文、根岸良太、小林 慶裕、田中 大輔、小川 琢治 “単層カーボンナノチューブアンジップの構造依存性” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌 北海道大学、2014 年 9 月 17 - 20 日). 口頭発表
- ⑪ H. Kitakawa, R. Negishi, H. Tanaka, M. Fukumori, T. Ogawa and Y. Kobayashi

“Synthesis of graphene layers over multilayer graphene nanoribbon templates likely to that on graphene” The 47th Fulleren-Nanotubes- graphene General Symposium, Nagoya, Japan, (September 3-5, 2014). ポスター発表

- ⑫ **R. Negishi**, M. Matsuzaki and Y. Kobayashi
“Development of field effect transistors based biosensor using reduced graphene oxide films as a channel material” The 47th Fulleren-Nanotubes- graphene Satellite Symposium, Nagoya, Japan, (September 2, 2014). ポスター発表
- ⑬ **根岸良太**、赤堀誠志、村上達也、山田省二、小林慶裕 “エタノール気相化学成長法により還元・構造修復させた酸化グラフェン薄膜のバンドライク伝導” 第 61 回応用物理学会関係連合講演会(青山学院大学、2014 年 3 月 17-20 日). 口頭発表
- ⑭ 北川治樹、**根岸良太**、田中啓文、福森稔、小川琢治、小林慶裕 “グラフェンナノリボンを成長核としたグラフェン層の成長” 第 61 回応用物理学会関係連合講演会(青山学院大学、2014 年 3 月 17-20 日). 口頭発表
- ⑮ H. Kitakawa, **R. Negishi**, H. Tanaka, M. Fukumori, T. Ogawa, Y. Kobayashi
“Preparation of multilayer graphene nanoribbons on very narrow graphene templates of unzipped DWCNTs”, The 46th Fulleren-Nanotubes- graphene General Symposium, Tokyo, Japan, (March 3-5, 2014). ポスター発表

[図書] (計 0 件)

[その他]

<http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomaterial/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 良太 (Negishi, Ryota)

研究者番号 : 30381586