

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13824

研究課題名(和文) 三次元ひずみ場依存性制御グラフェンナノリボン応用多機能デバイスの試作と評価

研究課題名(英文) Development and Evaluation of Multi-Functional Thin-Film Devices Using Graphene Nanoribbon Under Three-Dimensional Strain Field

研究代表者

三浦 英生 (Miura, Hideo)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：90361112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理解析を応用し、グラフェンナノリボンの電子物性制御に不可欠な構造因子とひずみや温度など実使用環境における環境因子を定量的に解明した。また、ナノスケール転写技術を応用したグラフェンナノリボン応用多機能デバイスの製造プロセスの構築に挑戦し、金属伝導特性から半導体伝導特性の制御可能性を実証するとともに、その応用の第一歩としてグラフェンナノリボンを用いた超高感度ひずみセンサ試作に成功した。

研究成果の概要(英文)：The change of the electronic properties of grapheme nanorobbons (GNRs) under the application of uniaxial strain along their longitudinal direction was analyzed by using the first principle calculations. It was found that band gap starts to open when the width of GNR is thinner than 70 nm, and the piezoresistance effect starts to appear in the GNR. The high quality grapheme film was successfully grown on the (111) copper foil using CVD method, and it was cut into nanoscale GNR by electron beam. It was confirmed that the semi conductive properties appeared in the GNR thinner than 70 nm. The manufactured GNR was transferred to a flexible substrate. Finally, the nano-scale GNR-base strain sensor was successfully fabricated on the flexible substrate. The strain sensitivity of about 100 was obtained from the sensor as was expected. This result clearly indicates the possibility of the development very high sensitive strain sensor using GNR.

研究分野：破壊の予知と制御

キーワード：機械材料・材料力学 材料設計 プロセス 物性・評価 グラフェン ひずみセンサ フレキシブル基板 第一原理解析

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブの発見以来、その機械的電氣的に優れた性能を活かした様々な構造、機能材料開発あるいはエレクトロニクスデバイスの開発研究が世界的に展開されているが、未だに低コストで安定した性能を有する材料やデバイスの実現には至っていない。この理由として多様な材料構造(カイラリティ(Chirality)や層数)の制御が容易ではないこと、その物性に強いひずみ依存性や欠陥依存性があり、製造過程や実使用環境において生じる欠陥やひずみの変動に起因した性能ばらつきの制御が困難であることが考えられている。近年では、カーボンナノチューブの基本構造単位でもあるグラフェンが発見、製造され、その優れた電子伝導特性の応用が期待されている。グラフェンは材料単体としては極めて魅力的な材料ではあるが、実際に薄膜デバイス等への応用に向けて微細加工を施すと、構造端部におけるエッジ効果やナノスケール寸法領域における量子サイズ効果等により、その電子物性が大きく低下し、半導体的な性質まで発現することが例えば Schwierz らにより報告 (Nature nanotechnology, 5(7), (2010), pp. 487-496.) されている。このため、グラフェンにおいても安定した製造技術や性能設計・評価技術を確認することが、実用化に向けた最重要課題となっている。そこで申請者は微細加工されたグラフェンナノリボンの電子物性変動要因を、密度汎関数理論に基づく第一原理解析を用いて詳細に検討し、グラフェンナノリボンの構造(直交二軸方向の炭素原子数)とグラフェンの面内二次元ひずみ場に加え、面外ひずみ(曲率半径)の相互作用に基づき、グラフェンナノリボン内の電荷密度分布に大きな変動が生じ、結果として電子物性が変動し、金属的な電子伝導特性と半導体的な電子伝導特性が複雑に発現することを明らかにしてきた。本研究成果の一部は米国電気学会(IEEE)主催の国際会議(15th Int. Conf. on Electronic Materials and Packaging)で Outstanding Paper Award を受賞するなど、世界的にも注目されている。

2. 研究の目的

本研究においては形状制御したグラフェンナノリボンにひずみを負荷し、多様な特性を有する多機能デバイスを実現する基本設計および製造技術の開発に挑戦する。これにより同一材料(構造)において金属伝導特性から 1eV を越えるバンドギャップを有する半導体材料を実現することが可能になり、超高速のスイッチングデバイスや超高感度ひずみセンサ、あるいはナノスケールで構造の異なるグラフェンナノリボンを配列させることで電子構造の異なる二次元配列材料(複合材料)の製造が可能になり、例えば有機材料からなる幅広いバンドギャップを有する高効率太陽電池デバイスの実現などが可能

になる。本技術を確認することで、グラフェン素子の安定製造動作や安定動作制御が可能となり、省エネルギー社会の実現への大きな貢献が期待できる。

3. 研究の方法

具体的な各種薄膜デバイスの構造を想定し、多様なグラフェンナノリボンの構造と電子物性及びその電子物性の変動要因として想定される、温度や三次元ひずみ場等の複雑環境・構造負荷因子を第一原理解析と分子動力学解析を統合して定量的に明らかにする。また、その知見として得られる特徴的な代表構造を試作して物性測定結果との比較から解析結果の妥当性を実証するとともに、グラフェンナノリボンの形状制御とひずみ制御を両立可能な低コストデバイス製造プロセスの開発を目指す。本研究においては自己整合型のグラフェン成長プロセスと転写プロセスを応用した低コストデバイス製造方法の確立が主要目標である。その実用性の実証例として、超高感度ひずみセンサの試作評価を行う。

4. 研究成果

グラフェンは基本的には金属伝導性を示すが、グラフェン薄膜から幅 70 nm 以下の細長いリボン状に切り出したグラフェンナノリボン(GNR)ではバンドギャップが生じ、半導体の性質を示すことを第一原理解析により明らかにした。図 1 に GNR の幅とバンドギャップの関係の解析結果を示す。幅が狭くなるにつれてバンドギャップが大きくなっていることがわかる。幅 70 nm におけるバンドギャップが約 0.026 eV であるが、この値は室温の熱エネルギーに等しい。したがって、バンドギャップがこの値を超えると、つまり幅が 70 nm 以下のときに GNR は室温において半導体の性質を示すと考えられる。

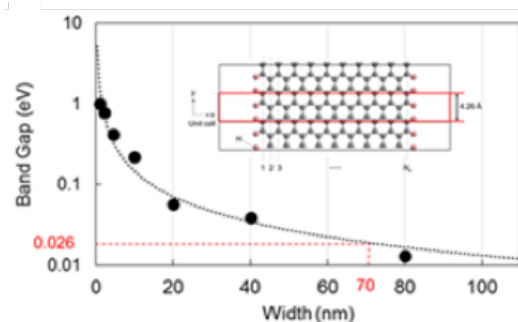


図1 グラフェンナノリボン(GNR)のバンドギャップの幅寸法依存性

π 軌道タイトバインディング近似グリーン関数法を用いて、GNRの電気特性のひずみ依存性を解析し、図2に示すように、一定電圧下で負荷ひずみを増加させるとGNRの電流値は大きく変化し、ゲージ率が金属ひずみゲージの数万倍の高感度(最大約 50,000)ひずみセンサの実現の可能性

が示された．そこで本研究では，GNR を応用した超高感度ひずみセンサ開発を目標として，グラフェン薄膜ひずみセンサデバイスを作製し，フレキシブル基板上へ転写可能性と，ひずみゲージ特性の評価を行った．

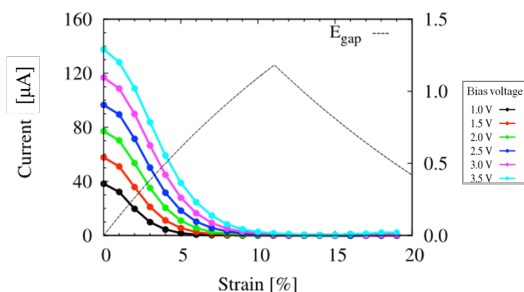


図2 GNR 貫通電流のひずみ依存性解析例

グラフェンナノリボンひずみセンサの作製には高品質・単層グラフェン薄膜の成膜，さらに成膜されたグラフェン薄膜を SiO_2/Si 基板上へ転写する必要がある．そのため本研究では高品質・単層グラフェン薄膜の成膜，成膜されたグラフェン薄膜の SiO_2/Si 基板上への転写プロセスをまず開発した．グラフェン薄膜成膜には大面積・低コストで作製可能な熱 CVD 法を用いた．また，反応ガスとしてアセチレンを用いた．アセチレンはグラフェン薄膜成膜速度が速く低コストで成膜可能であるが，一方でその急速な成膜のために低品質・層数不均一グラフェン薄膜の要因となっていた．そこで本研究では，反応基板である Cu 箔(Alfa Aesar 46365)の表面性状を制御することで，アセチレンを用いた高品質・単層グラフェン薄膜の成膜法の開発を行った．グラフェン薄膜成膜プロセスの概略図を図3に示す．

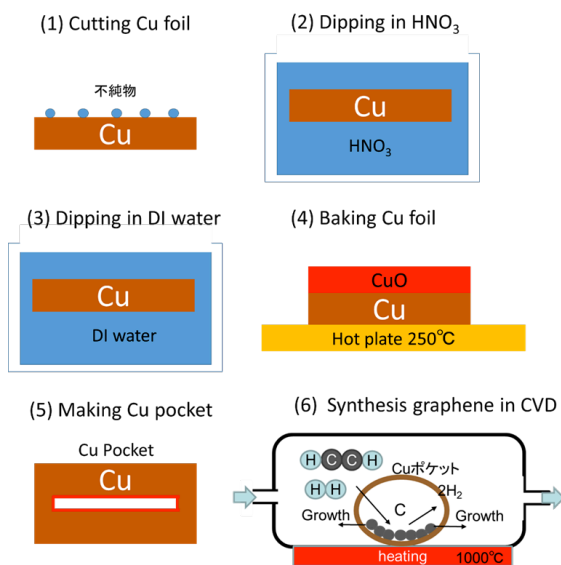


図3 高品質グラフェン薄膜成膜プロセスの概要

まず Cu 箔表面の不純物を除去するために HNO_3 を用いて 60 s 洗浄した．その後，純水を用いて表面の HNO_3 を除去した．洗浄後，反応基板である Cu 箔の表面平坦性を向上させるため，ホットプレートを用いて Cu 箔表面に 250°C ，60 min の酸化処理を行った．酸化処理後，反応ガスであるアセチレンの濃度を低下させるために Cu 薄膜をポケット状に加工した．その後，熱 CVD 装置を用いてグラフェン薄膜を成膜した．図4に CVD 成膜プロセス履歴を示す．

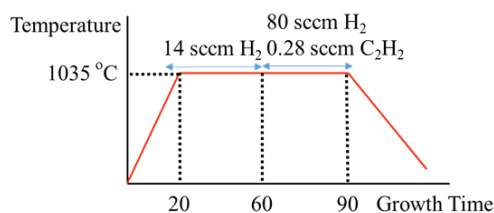


図4 CVD 成膜プロセス条件

Cu 薄膜上へグラフェン薄膜を成膜した後， SiO_2/Si 基板転写プロセスの検討を行った．図5に転写プロセスを示す．まずグラフェン薄膜の保護膜として PMMA (Polymethyl methacrylate) を塗布した．その後 Cu 薄膜を FeCl_3 を用いてエッチングを行い，PMMA/Graphene を HCl ・純水を用いて洗浄を行った．次に SiO_2/Si 基板上に PMMA/Graphene を転写し，アセトンを用いて PMMA のエッチングを行った．顕微鏡を用いて転写されたグラフェン薄膜を図5中に示す．

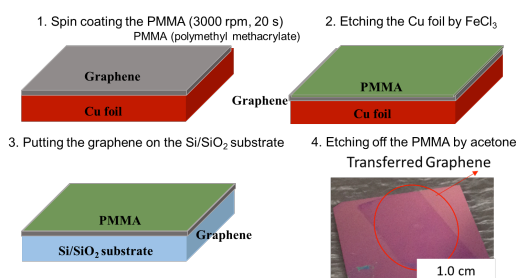


図5 グラフェン薄膜転写プロセスの概要

転写後，ラマン分光法を用いて転写されたグラフェン薄膜の結晶構造の評価を行った．グラフェンのラマンスペクトルには，グラフアイト構造に起因する G-band (1590 cm^{-1})，欠陥量に起因する D-band (1350 cm^{-1})，層数に起因する 2D-band (2700 cm^{-1}) の3つのピークが現れる．この G-band と D-band のピーク強度比 (I_D/I_G) を用いて欠陥量を，2 D-band と G-band のピーク強度比 (I_{2D}/I_G) により，グラフェンの層数を評価することができる．また，従来の研究から $I_{2D}/I_G > 2.5$ であれば1層， $I_{2D}/I_G > 1$ であれば2層以下であることが知られている．ラマン分光法の結果を，図6(a) (転写したグラフェンの

層数), 図 6(b) (欠陥の面内分布) にそれぞれ示す. 測定範囲は $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ での計測を行い評価した. 図 6 (a)の結果からグラフェンの層数は 1 層程度であることを確認した. また, 図 6 (b)のマッピング結果より, I_D/I_G 比が 0.09 以下であることが分かる. この結果から高品質・単層グラフェン薄膜の成膜・転写に成功したことを確認した.

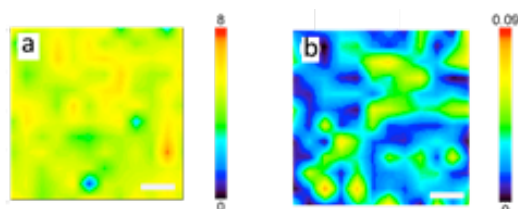


図 6 ラマン分光法によるグラフェン膜質の評価: (a) 2 D-band と G-band のピーク強度比 (I_{2D}/I_G) 分布, (b) G-band と D-band のピーク強度比 (I_D/I_G) 分布

SiO_2/Si 基板へグラフェン薄膜を転写した後, EB リソグラフィ技術を用いてグラフェンナノリボンを作製した. 図 7 にグラフェンナノリボン作製プロセスの概略図を示す. 図に示すようにグラフェン薄膜上へ金属電極を作製した後 HSQ(XR1541-002)を塗布した. 塗布した後, EB 描画装置 (ELS-G125S)を用いてグラフェンナノリボンのパターンニングを行った. その後, パターンニングされていない部分の HSQ を TMAH(2.38%)を用いてエッチングした. HSQ を除去した後にパターンニングされていない部分のグラフェン薄膜を O_2 プラズマを用いてエッチングした.

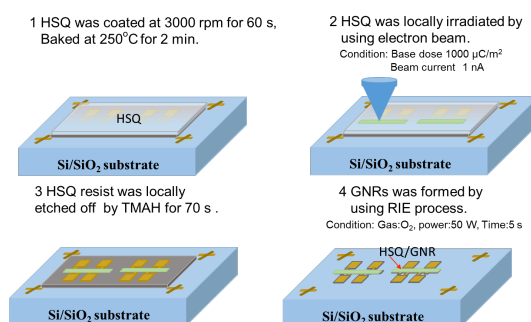


図 7 グラフェンナノリボンの作製プロセスの概要

SEM を用いて観察された HSQ/GNR 層を図 8 に示す. 図に示すように幅約 37 nm から約 120 nm の HSQ/GNR を作製することに成功した. さらに HSQ 層下にグラフェンナノリボンが形成されていることを前述に述べたラマン分光法を用いて確認した. 図にラマンスペクトル測定結果を示す. グラフェン特有の 3 つのピークを確認できた. この結果から HSQ 層下にグラフェンナノリボンが形成されていることを明らかにした.

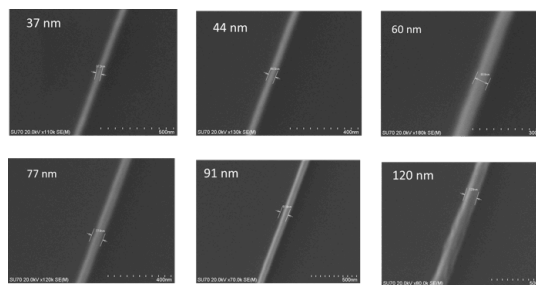


図 8 試作 GNR の観察例

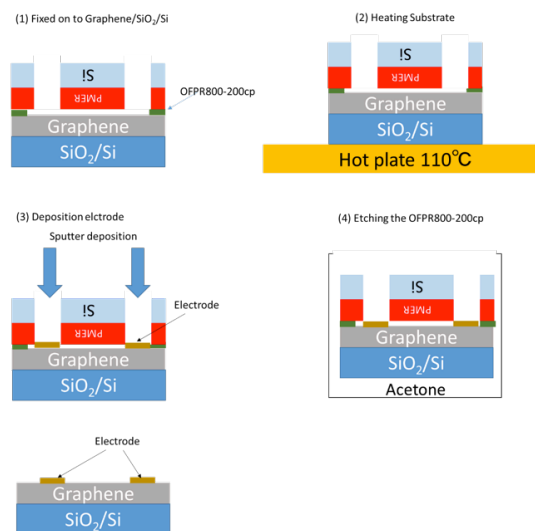


図 9 ひずみゲージ用電極作製プロセスの概要

試作した幅 37 nm の GNR の両端に金属電極を図 9 のプロセスで接合し, ひずみゲージ構造を完成させた. このひずみゲージに四点曲げ法を用いゲージの長手方向に一軸ひずみを負荷し, その電気抵抗変化を四探針法で測定した. その結果, ゲージの電気抵抗は負荷ひずみに比例して線形的に変化することが確認され, ゲージ率として約 160 と従来の半導体ひずみゲージと同等以上の感度を達成することができた. 本結果から, さらに細かい GNR を実現することで, 第一原理解析から予測できる超高感度ひずみゲージの実現可能性を実証することに成功した.

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 4 件)

1) Meng Yang, Shinichirou Sasaki, Masato Ohnishi, Ken Suzuki, and Hideo Miura, “Control of the nucleation and quality of graphene grown by low-pressure chemical vapor deposition with acetylene”, Applied Surface Science, vol. 366(15), (2016), pp. 219–226. (査読有)

2) Shinichirou Sasaki, Ken Suzuki, Meng Yang, Hideo Miura, “Highly-sensitive Graphene Nano-Ribbon-Base Strain Sensor”, ASME2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2016, Proceedings,

IMECE2016-67602, (2016), pp. 1-7. (査読有)
3) Meng Yang, Shinichirou Sasaki, Masato Ohnishi, Ken Suzuki, and Hideo Miura, "Electronic properties and strain sensitivity of CVD-grown graphene with acetylene", Japanese Journal of Applied Physics vol. 55, 04EP05, (2016), pp.04EP05-1~04EP05-8. (査読有)
4) Meng Yang, Masato Ohnishi, Ken Suzuki and Hideo Miura, "EFFECT OF THREE DIMENSIONAL STRAIN ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHENE NANORIBBONS", ASME 2015 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems and ASME 2015 13th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (InterPACKICNMM2015), Proceedings, No.48239, (2015), pp.1-9. (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1) Meng Yang, Shin-ichiro Sasaki, Ken Suzuki, and Hideo Miura, "Flexible Strain Sensor Using Graphene Nano-Ribbon", International Conference on Innovative and Smart Materials, (Singapore, Dec. 26-28, 2016)
2) Shinichirou Sasaki, Ken Suzuki, Meng Yang, Hideo Miura, "Highly-sensitive Graphene Nano-Ribbon-Base Strain Sensor", ASME2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, (Phoenix, Arizona, USA, November 11-17, 2016)
3) Hideo Miura, "Graphene Nano-Ribbon-base Highly Sensitive Strain Sensor", Herald's International Conference and Exhibition on Nanomedicine & Nanotechnology, (Baltimore, USA, October 12-14, 2016).
4) Shinichirou Sasaki, Meng Yang, Ken Suzuki, and Hideo Miura, "Graphene Nano-Ribbon-base Strain Sensor on a Flexible Substrate", Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength, (Toyama, September 19-22).
5) Hideo Miura, Meng Yang, and Ken Suzuki, "Graphene Nano-ribbon for a Smart Strain Sensor", 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016", (Singapore, March 4-6, 2016).
6) Meng Yang, Masato Ohnishi, Ken Suzuki and Hideo Miura, "CHARACTERIZATION OF THE ELECTRONIC PROPERTIES AND STRAIN SENSITIVITY OF GRAPHENE FORMED BY C₂H₂ CHEMICAL VAPOR DEPOSITON", International Mechanical Engineering Congress and Exposition 2015, (Houston, Texas, USA, November 13-19, 2015).
7) Meng Yang, Shinichiro Sasaki, Masato Ohnishi, Ken Suzuki and Hideo Miura, "Study of the Electronic Properties and Strain sensitivity of Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene from C₂H₂", Int. Conf. on Solid State Devices

and Materials, (Sapporo, September 27-30, 2015)
8) Shinichirou Sasaki, Meng Yang, Ken Suzuki, Hideo Miura "Development of Highly-sensitive Strain Sensor using Graphene", The 17th Electronic Materials and Packaging Conference, (Portland, OR, USA, September 1-4, 2015).

9) Meng Yang, Masato Ohnishi, Ken Suzuki and Hideo Miura, "EFFECT OF THREE DIMENSIONAL STRAIN ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHENE NANORIBBONS", ASME 2015 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems San Francisco, California, USA, July 6-9, 2015).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 英生

(東北大学院工学研究科, 教授)

Hideo Miura

(Tohoku Univ., Grad. School of Eng., Professor))

研究者番号 : 90361112

(2) 研究協力者

鈴木 研 (東北大)

Ken Suzuki (Tohoku Univ.)

(Tohoku Univ., Grad. School of Eng., Associate Professor))

研究者番号 : 40396461

大西 正人 (東北大院)

Masato Ohnishi

(Graduate Student, Tohoku Univ.)

楊 猛 (東北大院)

Meng Yang

(Graduate Student, Tohoku Univ.)

笹木 真一郎 (東北大院)

Shin-ichiro Sasaki

(Graduate Student, Tohoku Univ.)