

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03892

研究課題名(和文) 先進プラズマ活用ナノカーボンアトムエンジニアリングに向けた学術基盤の構築

研究課題名(英文) Fundamental Study for Atomic Engineering of Nanocarbon Materials with Advanced Plasma Processing

研究代表者

加藤 俊顕 (KATO, Toshiaki)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20502082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノカーボン材料であるカーボンナノチューブ(SWNTs)とグラフェンナノリボン(GNR)の原子構造制御を目指して研究を行い以下の成果を得た。(1)触媒前処理制御手法という独自のプロセスを開発することで、合成が困難とされてきた(6,4)SWNTsの優先合成に世界で初めて成功した。(2)これまで解明されていなかった、ニッケルナノバーからのGNR成長機構を解明し、さらにGNRの集積化合成に成功した。(3)GNRにおいて、パーシステント光伝導(PPC)という新たな光応答特性が発現することを見出した。(4)GNR-PPCを活用して、不揮発性メモリの動作実証に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノカーボン材料の物性に直結している原子レベルでの構造制御合成は、将来の高性能デバイス応用を見据えた重要な課題である。本研究では独自に開発したプラズマプロセスと最先端触媒科学を融合することで、カーボンナノチューブのカイラリティ制御、及びグラフェンナノリボンの高度集積化合成とそのデバイス応用に成功した。この成果は、各ナノ材料の実デバイスへの応用が期待でき、社会的に重要な意義を有している。また、実験と理論両側面から原子構造制御におけるメカニズム解明にも踏み込んだ本研究は、将来のナノ材料原子構造制御指針になり得る、基礎学術的に重要な発見を含んでおり、高い学術的意義も有している。

研究成果の概要(英文)：We obtained the following important results for the structural controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) and graphene nanoribbon (GNR). (1) We have succeeded in the preferential synthesis of (6,4) SWNTs for the first time through the adjustment of surface state of catalyst nano particle. (2) The growth dynamics of suspended GNR from Ni nanobar has been revealed. Integrated synthesis of suspended GNR in wafer scale has been realized by following this growth dynamics. (3) Unique photo response, named persistent photoconductivity (PPC), has been observed in GNR. (4) Non-volatile memory operation has been demonstrated by using GNR-PPC device.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：プラズマ カーボンナノチューブ グラフェンナノリボン 原子構造制御 合成

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノスケールで材料構造を制御する技術である“ナノテクノロジー”は、1990年代初頭から主に電子デバイスの高性能化を目的として精力的な研究が世界中で展開されている。5 nm を切るナノ空間では、量子効果が発現し従来の古典的予測をはるかに凌駕する優れた基礎物性が多くの材料で理論的あるいは実験的に証明されている。このようなナノ材料の場合、原子1つの配列の違いにより、材料全体の物性が大きく異なるという特徴がある。このため、近年ではサブナノメートル、すなわち原子オーダーでの構造制御を可能とする“アトミックエンジニアリング”の技術開発が世界中で注目され始めている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノカーボン材料の代表として世界中で大きな注目を集めている SWNTs と GNRs(一次元状のグラフェン)に着目し、これまで我々が培ってきたプラズマ理工学的学術基盤に基づく先進プラズマプロセスを格段に発展させることにより、従来不可能とされてきた原子オーダー構造制御の実現を目指すものである。具体的には、SWNTs と GNRs に対して、グラフェンシートの螺旋度で定義されるカイラリティ、及び両端に存在するエッジ構造をそれぞれ原子レベルで完全に制御することを目指す。さらにこれらの課題克服におけるプラズマ効果を明確化し、最終的に先進プラズマプロセスによるナノカーボンのアトミックエンジニアリング学術基盤の構築を目指す。

### 3. 研究の方法

独自に開発したプラズマ CVD 法を発展させることで、ナノカーボン材料の原子レベルでの構造制御合成を行った。また、合成されたナノ材料の構造評価を走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、及び原子間力顕微鏡により、また光学物性をラマン分光分析、紫外可視近赤外吸収分光分析、発光分光分析によりそれぞれ精密に評価した。さらに、合成した材料の応用展開の可能性を探求するため、リソグラフィ技術を活用した実用スケールの光電子デバイスを試作しその特性も評価も合わせて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) カーボンナノチューブのカイラリティ制御合成

本研究では、カーボンナノチューブの原子構造を決定する上で極めて大きな影響を与える触媒ナノ粒子に着目し、その表面状態を制御する新たな手法を開発しカイラリティ制御合成に取り組んだ。触媒表面状態制御は、ナノチューブ合成を行う前段階において触媒を高真空下で加熱処理する前処理プロセスにより行った。放射光を用いた精密な構造解析等を行った結果、この触媒前処理プロセスにおいて、微量の反応性ガス( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ )を導入することで、触媒表面の酸化度が精密に制御可能であることが判明した。そこで、この手法を用いて触媒前処理により表面状態を制御した触媒を用いてナノチューブ合成を行い、合成されるカイラリティと触媒表面状態との関係を明らかにする実験を行った。酸化コバルトが支配的な前処理無し触媒と、前処理により 50%程度を還元したコバルト触媒を用い、それぞれの触媒に対して同条件でナノチューブ合成を行ったところ、前処理無しの触媒では(6,5)ナノチューブが支配的であったのに対し、前処理により 50%程度の還元を行うことで、(6,4)ナノチューブの成長が著しく促進されることを見出した(図1)。この様に同じ種類の触媒を用いた場合でも、表面酸化状態により合成されるカイラリティの種類が変化することを明らかにしたのは世界で初めての結果である。さらに、触媒の表面酸化度とカイラリティ選択性発現の起源を明らかにするため、第一原理計算と理論モデルによる詳細な検討を行った。その結果、表面酸化度を低下させることによりナノチューブと触媒との結合エネルギーが増加し、これにより最も効率よく合成されるナノチューブの直径(d)、及びアームチェア端からのカイラル角(x)がそれぞれ小直径側、及び高カイラル角側へ変化することが理論計算により明らかになった(図1)。この直径とカイラル角のシフト方向は、実験的に得られた(6,5)から(6,4)へのシフト方向と非常に良い一致を示したことから、本研究において得られた前処理によるカイラリティ選択性が、触媒表面におけるナノチューブとの結合エネルギーの違いにより発現するものであることが明らかとなった。

触媒表面状態は結晶方位と比べ自由度が高いため、本手法を活用することで、選択合成が可能なカイラリティの種類を著しく増大できる可能性を秘めている。実際に本手法

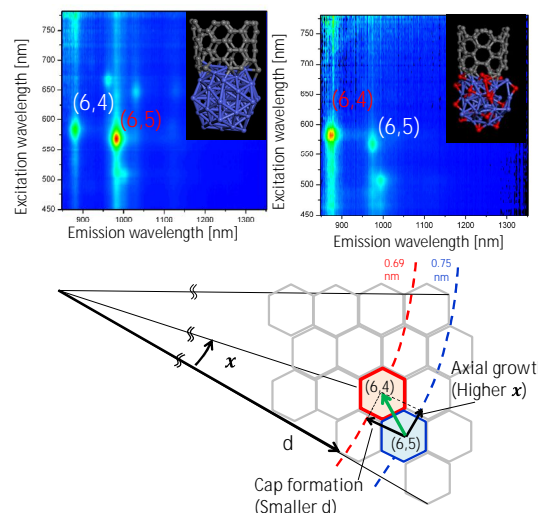


図1. 上段: 触媒表面状態制御無(左)有(右)で合成した SWNTs の蛍光励起マッピング像。挿入図は各構造模式図を示す。下段: カイラリティ制御モデル図。

を活用することで(6,4)ナノチューブという従来手法では選択合成が実現できなかったカイラリティの合成に成功している。(6,4)ナノチューブはこれまで選択合成が報告されている他のカイラリティに比べ最も直径が細く、バンドギャップが広い半導体特性を示す。また最も高い量子効率を持つことが理論的に予測されている構造であるため、カイラリティ制御法の開発のみならず(6,4)ナノチューブの優先合成に成功した結果自体も非常に重要な成果である。

## (2) グラフェンナノリボンの集積化合成

これまで我々は、グラフェンナノリボン合成に関して、急速加熱拡散プラズマ化学気相堆積法とニッケルナノバーを反応触媒として利用するという独創的な手法を開発してきた。この合成反応において、ニッケルナノバーという特殊な触媒から架橋した構造のグラフェンナノリボンが合成される機構が全く解明されておらず、このことが合成効率を向上できない一つの要因となっていた。そこで本研究では、様々な合成条件を系統的に変化させ実験を行い、さらにこれらの結果をニッケル液滴の安定性に関する分子動力学シミュレーション、及びニッケル-炭素2元系合金に関する相図を用いた理論解析と組み合わせることで、実験と理論の両側面からの合成機構解明に向けた研究を行った。その結果、ニッケルナノバーから架橋グラフェンナノリボンが合成される反応が、ニッケルナノバーの構造安定性に大きく関連していることが分かった。具体的には、グラフェンナノリボンの合成に必要な900度近い高温状態ではニッケルナノバーが液体状態で存在すること、液体状ニッケルナノバーの安定性がSiO<sub>2</sub>基板との界面で決まる濡れ性(親水性、疎水性)により決定すること、さらにその濡れ性がニッケルナノバー中に溶け込んでいる炭素濃度に依存していることが明らかとなった。これらの結果から、本手法における架橋グラフェンナノリボン合成が次の合成モデルにより説明可能であることを実証した(図2)。急速加熱によるニッケルナノバーの液体化、プラズマからニッケルナノバーへの高効率炭素供給によるニッケルナノバー液体の安定(親水性)化、冷却初期におけるニッケルナノバー液体からのグラフェンナノリボンの析出、グラフェンナノリボン析出に伴うニッケルナノバー液体の不安定(疎水性)化、プラトーレイリー不安定性によるニッケルナノバー液体の構造破壊、界面張力によるニッケルナノバー液滴のグラフェンナノリボン両端への移動。これらの反応により最終的にグラフェンナノリボンが基板から浮いた(架橋)構造で合成されることが判明した。

さらにこれらの合成機構をもとに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の上に100万本以上の架橋グラフェンナノリボンを90%以上の高効率で集積化合成することに成功した(図3)。また、偏光ラマン分光測定の結果から本手法で合成したグラフェンナノリボンのエッジは、ジグザグ型に近い構造を支配的にとることも明らかになった。このような架橋グラフェンナノリボンをウェアスケールで合成した結果は、本成果が世界で初めてのものである。

## (3) GNRの特異な光電流応答の観測

上記の手法で合成したGNRに関して、デバイスを試作し光電気特性評価を行った。GNRの両端に電圧を印加し電流を計測した状態で光照射を行った結果、光照射によって電流が著しく減少することが判明した。また、光照射を停止すると速やかに電流値は光照射前の値に戻る光応答を示した。このような変化は光照射によりGNRが加熱され一時的に抵抗値が増加したことによる一般的なポロメトリック応答として理解できる。これに対して、大気中に長時間放置したGNRデバイスや酸素プラズマ照射を施したGNRに対して同様の測定を行ったところ、合成直後のGNRデバイスと比較して大きな違いが現れた。光照射後電流値が減少することは同じであったが、光照射を停止した後も電流値が初期値から大きく低下した値で保持されることが判明した(図

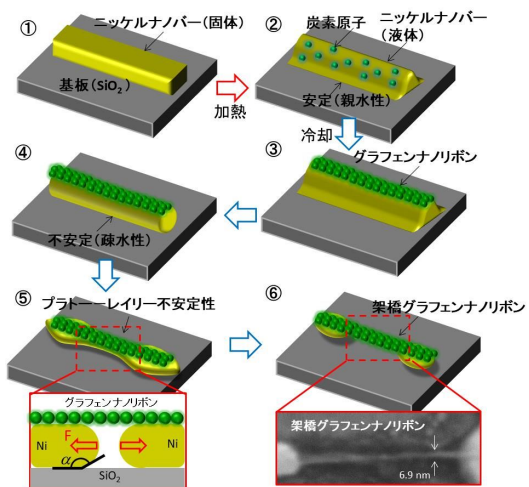


図2. 本研究で明らかにした架橋グラフェンナノリボンの合成モデル。

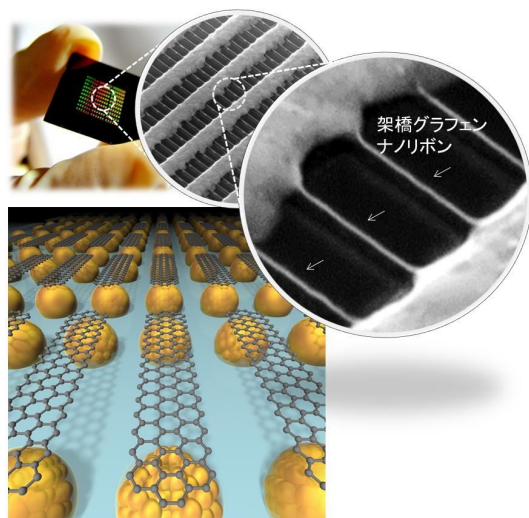


図3. 集積化した架橋グラフェンナノリボン。

4)。このような状態は72 h以上経過しても安定に保持されることが分かった。この様に光照射後もその変調された電流状態が維持する現象は、パーシステント光伝導 (PPC) として知られており、GNR でこの PPC 現象が確認されたのは本研究が初めてのものである。PPC は光により電流情報を変調し、その情報が長時間保持できることから不揮発性メモリとしての応用が期待できる。さらにこのGNRにおけるPPC特性は、真空中はもちろん、大気中あるいは水中でも安定に発現することが確認され、GNRが耐環境性に非常に優れたフレキシブル不揮発性メモリ開発に極めて有望な材料であることが判明した。

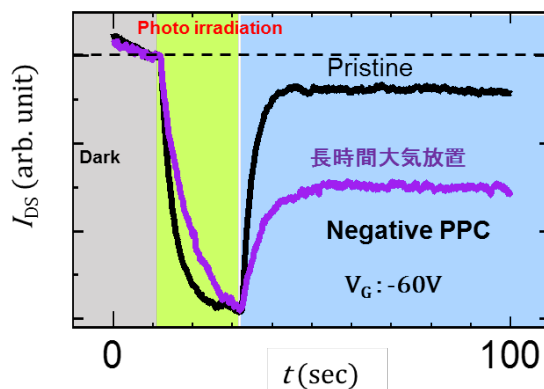


図4. 合成直後のGNRデバイス(黒線)と大気中で長時間放置したGNRデバイス(紫線)の光応答ドレインソース電流 ( $I_{DS}$ ) 特性。

#### (4) GNR を活用した不揮発性メモリ開発

上述の通り、酸素プラズマにより表面修飾したGNRにおいて特異な光電流応答であるPPCが発現することが明らかとなった。そこでこのGNR中のPPCを活用した不揮発性メモリの開発を試みた。不揮発性メモリとして動作させるには、“書き込み”、“読み出し”、“消去”という三つの基本動作を実現する必要がある。この中の“書き込み”は光照射で、“読み出し”は電流値の計測でそれぞれ実現できるため、もう一つの必須要素である“消去”の動作実証を試みた。その結果、GNRの下部に設置したゲート電極にパルス的に高電圧を印加することで、光照射により変調した電流値がもとの光照射前に戻ることで、“消去”動作が可能であることが明らかとなった。さらに、この三つの基本動作を繰り返し行った結果、“書き込み”、“読み出し”、“消去”動作がいずれも繰り返し安定に動作可能であることを確認し、不揮発性メモリとしての動作実証に成功した。また、本手法の最大の利点であるGNRの集積化を活用することで、約4000本のGNRを集積化したGNR-PPC不揮発性メモリの開発に成功した。

さらなる動作性能の向上を目指し、動作原理の解明にも試みた。光照射による書き込み動作を異なるゲート電圧 ( $V_G$ ) 電圧下で行ったところ、 $V_G = -60$  Vの時には負のPPCが、一方  $V_G = 0$  Vの時には正のPPCが現れることが判明した。このPPC極性が  $V_G$  の値により反転する現象は、光照射によりGNRの電荷中性点となる  $V_G$  の値が負方向にシフトしたと解釈することで説明できる。このような光照射により  $V_G$  電圧のシフトが生じる現象は、フォトゲーティング効果として知られている。フォトゲーティング効果が生じるには、光照射によりGNR近傍にキャリアがトラップされる必要がある。そこで、GNRと直接接触している唯一の材料であるNi電極表面の効果を検証した。その結果、酸素プラズマ照射によりNi表面がナノスケールの凹凸を持つ構造へと変化することが判明し(図5(a-d))、さらに光電子分光(XPS)スペクトルより、Ni表面に形成された物質が水酸化Ni ( $Ni(OH)_2$ )であることが判明した(図5(e,f))。また様々な電極種とGNR接合構造に対して系統的に同様の実験を進めた結果、このようなPPCは酸素プラズマを照射したGNR/Niデバイスにおいてのみ発現することが確認された。つまり、PPCの発現はGNR/Ni界面に形成されたキャリアトラップサイトにより誘発されている可能性が高いことが判明した。

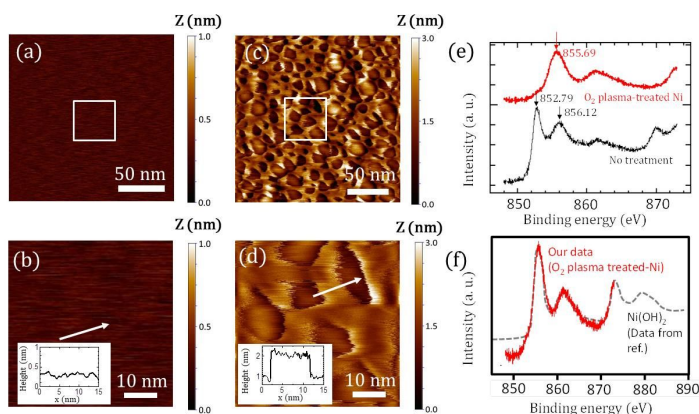


図5. (a-d) 酸素プラズマ照射(a,b)前(c,d)後のNi薄膜表面の(a,c)低倍率と(b,d)高倍率のAFM像。(e)酸素プラズマ照射前後のNi薄膜のXPSスペクトル。(f)酸素プラズマ照射後のNi薄膜とNi(OH)<sub>2</sub>のXPSスペクトルの比較。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8件)

B. Xu, T. Kaneko, and T. Kato, “Improvement in growth yield of single-walled carbon nanotubes with narrow chirality distribution by pulse plasma CVD”, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* (Invited), 査読有, 2019, 印刷中。

H. Suzuki, N. Ogura, T. Kaneko, T. Kato, “Highly stable persistent photoconductivity with suspended graphene nanoribbons”, *Scientific Reports*, 査読有, 8, 2018, 11819-1-9. DOI: 10.1038/s41598-018-30278-z.

T. Akama, W. Okita, R. Nagai, C. Li, T. Kaneko, T. Kato, "Schottky solar cell using few-layered transition metal dichalcogenides toward large-scale fabrication of semitransparent and flexible power generator", Scientific Reports, 査読有, 7, 2017, 11967-1-10. DOI: 10.1038/s41598-017-12287-6.

B. Xu, T. Kaneko, Y. Shibuta, T. Kato, "Preferential synthesis of (6,4) single-walled carbon nanotubes by controlling oxidation degree of Co catalyst", Scientific Reports, 査読有, 7, 2017, 11149-1-9. DOI: 10.1038/s41598-017-11712-0.

C. Li, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, and T. Kato, "Large single-domain growth of monolayer WS<sub>2</sub> by rapid-cooling chemical vapor deposition", Applied Physics Express, 査読有, 10, 2017, 075201-1-4. DOI: 10.7567/APEX.10.075201.

U. Khalilov, A. Bogaerts, B. Xu, T. Kato, T. Kaneko, and E. C. Neyts, "How the alignment of adsorbed ortho H pairs determines the onset of selective carbon nanotube etching", Nanoscale, 査読有, 9, 2017, 1653-1661. DOI: 10.1039/C6NR08005G.

T. Kato and T. Kaneko, "Transport Dynamics of Neutral Excitons and Trions in Monolayer WS<sub>2</sub>", ACS Nano, 査読有, 10, 2016, 9687-9694. DOI: 10.1021/acsnano.6b05580.

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, 7, 2016, 11797-1-10. DOI: 10.1038/ncomms11797.

〔学会発表〕(計 80 件)

T. Kato, Nanoscale plasma processing for synthesis and applications of graphene nanoribbon, ISPlasma 2019/IC-PLANTS2019, Nagoya Institute of Technology (Invited), 2019.

T. Kato, グラフェンナノリボンの集積化合成と不揮発性メモリ応用に向けたプラズマプロセス, 第 66 回 応用物理学会春季学術講演会(Invited), 2019.

T. Kato, Bottom up Synthesis and Optoelectrical Application of Suspended Graphene Nanoribbon Arrays in Wafer Scale, 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (Invited), 2018.

T. Kato, Schottky solar cell using few-layered TMDs, 3rd EU-Japan Workshop on Graphene and Related 2D Materials (Invited), 2018.

T. Kato, Highly-Integrated Synthesis and Optoelectrical Applications of Suspended Graphene Nanoribbons, 1st International Workshop on 2D Materials (Invited), 2018.

T. Kato, Wafer-scale Fabrication of Suspended Graphene Nanoribbon Arrays -from Growth Dynamics to Optoelectrical Applications-, The AVS 65th International Symposium & Exhibition (Invited), 2018.

T. Kato, Wafer-Scale Synthesis and Optoelectrical Applications of Bottom-up Graphene Nanoribbons, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会(Invited), 2018.

T. Kato, Bottom-up synthesis of atomically-precise low-dimensional nanocarbon materials by nanoscale plasma processing, The 7th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP 2018) (Invited), 2018.

T. Kato, Integrated synthesis of graphene nanoribbons toward high performance optoelectrical devices, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2018) (Invited), 2018.

加藤 俊顕, 遷移金属ダイカルコゲナイドの成長とデバイス応用, 第 148 回結晶工学分科会研究会(Invited), 2018.

加藤 俊顕, Atomic Engineering of Nanocarbon Materials with Nanoscale Plasma Processing, 最先端プラズマプロセス: 未来への挑戦ー産官学連携による新たなイノベーションー(Invited), 2018.

T. Kato, Large Scale Integration of Suspended Graphene Nanoribbons with Nanobar-Catalyzed Advanced Plasma Processing, The 3rd International Conference on Two-Dimensional Layered Materials (ICON-2DMAT 2017) (Invited), 2017.

T. Kato, Atomic-Structure-Controlled Synthesis of Nanocarbon Materials with Nanoscale Plasma Processing, The 2017 International Conference on Functional Carbons (ICFC), National Taiwan University of Science and Technology (NTUST) (Invited), 2017.

加藤 俊顕, プラズマアトミックエンジニアリングによる低次元ナノカーボン材料の構造制御合成と応用, H29 年度 東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究会 微粒子ー流体混成系がもたらす多様な機能性(Invited), 2017.

T. Kato, Atomic-Structure-Controlled Synthesis of Atomically-Thin Layered Materials with Nanoscale Plasma Processing, International union of materials research society-International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM) (Invited), 2017.

T. Kato, Nanoscale Plasma Processing for Atomic Engineering of Nano Carbon Materials (Plenary), 2017.

加藤 俊顕, マイルドプラズマ反応を用いたグラフェンナノリボンの大規模集積化合成, 第 25 回プラズマ新領域研究会 『フレキシブルデバイスのためのプラズマプロセス』(Invited),

2017.

加藤 俊顕, 単層 WS<sub>2</sub> における原子・分子の局所・選択的付加による局在励起子の観測, 物性研究所短期研究会「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」(Invited), 2016.

加藤 俊顕, グラフェンナノリボンウェハースケール集積化合成手法の開発, 平成 28 年度第 2 回カーボンナノ材料研究会(Invited), 2016.

加藤 俊顕, 2 次元原子層物質の構造制御合成とプラズマ機能化, 電子情報通信学会 シリコン材料デバイス研究会(SDM)「MOS デバイス・メモリ高性能化 - 材料・プロセス技術」(Invited), 2016.

〔図書〕(計 2 件)

加藤 俊顕, 鈴木 弘朗, 金子 俊郎, 『プラズマ CVD における成膜条件の最適化に向けた反応機構の理解とプロセス制御・成膜事例』, Science & Technology, 2018, 328 (199-210).

加藤 俊顕, 金子 俊郎, 『カルコゲナイド系層状物質の最新研究』, シーエムシー出版, 2016, 286 (129-139).

〔その他〕

学会誌等

加藤 俊顕, 金子 俊郎, “プラズマ CVD によるグラフェンナノリボンのボトムアップ合成”, 『プラズマ・核融合学会誌』, プラズマ・核融合学会, Vol. 94, No. 5, pp. 235-241, 2018.

加藤 俊顕, 金子 俊郎, “原子層シートを利用した透明フレキシブル太陽電池の開発”, 『クリーンエネルギー』, 日本工業出版株式会社, Vol. 27, No. 4, pp. 21-26, 2018.

加藤 俊顕, 金子 俊郎, “2 次元シートを使った透明で曲がる太陽電池”, 『Web Journal - 次世代エネルギー太陽電池・二次電池・燃料電池-』, アクトライ・エム, Vol. 23, No. 9, pp. 6-9, 2018.

加藤 俊顕, 金子 俊郎, “グラフェンナノリボンの革新的集積化合成法の開発”, 『応用物理』, 応用物理学会, Vol. 86, No. 7, pp. 581-585, 2017.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 金子 俊郎

ローマ字氏名: (KANEKO, toshiro)

所属研究機関名: 東北大学

部局名: 工学研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 30312599

研究分担者氏名: 高島 圭介

ローマ字氏名: (TAKASHIMA, keisuke)

所属研究機関名: 東北大学

部局名: 工学研究科

職名: 助教

研究者番号(8桁): 70733161