

氏名	すずき ひろ お			
授与学位	鈴木 弘 朗			
学位授与年月日	博士 (工学)			
学位授与の根拠法規	平成30年3月27日			
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項			
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻			
指導教員	グラフェンナノリボンのプラズマ合成と応用			
論文審査委員	指 導 教 員 東北大学教授 金子 俊郎			
	主査 東北大学教授 金子 俊郎 東北大学教授 安藤 晃			
	東北大学教授 上原 洋一 東北大学准教授 加藤 俊顕			

論文内容要旨

第1章 序論

グラフェンナノリボン(Graphene nanoribbon: GNR)と呼ばれるナノメートル幅をもつ短冊状グラフェンは、特徴的なエッジ構造と量子閉じ込め効果に起因し、通常のグラフェンとは全く異なる電気・スピン特性をもつことから、次世代の半導体デバイス材料として近年大きな注目を集めている。本研究グループではこれまで、触媒として金属薄膜では無く、一次元バー構造に加工したNiのナノバー (Ni ナノバー) 構造を触媒としてプラズマ化学気相堆積 (Chemical vapor deposition: CVD) 法によって架橋 GNR を合成する手法を開発している(図 1(a)-(g))。架橋構造を有するグラフェンは基板からの不純物散乱が無いいため、電気伝導特性が基板に接触したグラフェンと比べて優れていることが知られている。従って本手法は、架橋 GNR 構造を絶縁基板上に直接位置制御合成できるという点でデバイス応用に向けて非常に有利である。また合成後にリソグラフィプロセスを必要とすることなく、電界効果トランジスタ (FET) として動作させることも可能である。一方で、架橋 GNR の合成反応は非常に特殊であるため、合成効率が低いという欠点が存在していた。また、その合成機構に関しても全く解明されていなかった。そこで本研究では架橋 GNR の合成機構解明と合成効率の向上を第一目的として取り組み、さらに合成した GNR を用いた光電子デバイス応用に関する研究も合わせて行った。

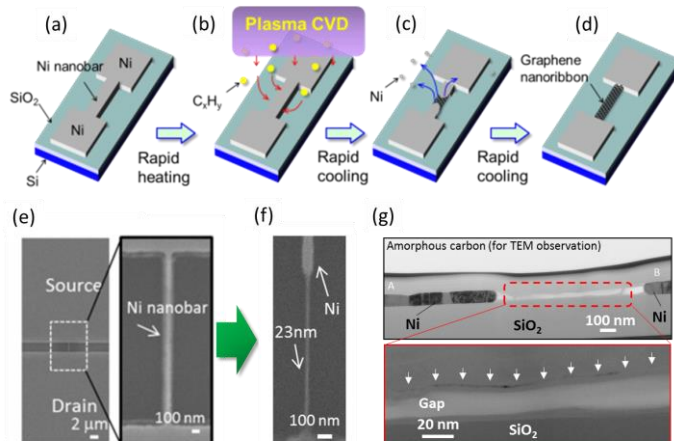


図 1: (a)-(d)急速加熱プラズマ CVD による Ni ナノバーからの GNR 合成の概略図。 (a)Ni ナノバーの模式図, (b)プラズマ CVD 中における Ni ナノバーへの炭素供給, (c)冷却過程における Ni ナノバーの消失, (d)架橋 GNR の合成。 (e)Ni ナノバーの SEM 像。 (f)合成された GNR の SEM 像。 (g)合成された GNR の断面 TEM 像。

第2章 研究方法・実験装置

第 2 章では本研究で用いている研究手法と実験装置について説明する。架橋 GNR の合成は Ni ナノバーの作製とプラズマ CVD の 2 つの工程からなる。Ni ナノバーは電子ビームリソグラフィ技術と真空蒸着法を組み合わせることで作製した。プラズマ CVD におけるプラズマ生成は、石英チャンバーの外側に設置したコイルに高周

波電圧を印加することにより行っている。また合成時におけるサンプルへのイオン照射ダメージを防ぐため、GNRの合成をプラズマ生成領域から40 cm離れた拡散領域で行っている。サンプルは電気炉によって加熱され、合成温度はおおよそ800 °C ~ 900 °Cである。また反応ガスとしてはメタンと水素を用いている。サンプルの測定は、走査型電子顕微鏡、ラマン分光分析装置、原子間力顕微鏡、X線光電子分光法、紫外可視分光光度計、半導体特性評価用四端子プローブを用いて行っている。さらに材料物性に関する理論解析は分子動力学 (MD) シミュレーションとフェーズダイアグラム解析により行った。

第3章 プラズマ CVD による架橋 GNR の合成機構

第3章では架橋 GNR の合成機構解明に関する実験と理論解析結果を説明する。一般にグラフェン合成に Ni 触媒を用いた場合には、冷却過程においてグラフェンが析出合成することが知られているため、本手法で GNR が成長するには、冷却前的高温下において Ni ナノバー構造が維持される必要がある。また、最終的に架橋 GNR 構造が形成されるためには、冷却中に GNR 析出と Ni ナノバーの消失反応が起きる必要がある。このモデルの正当性を証明するために冷却前の CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造の安定性と、冷却過程における GNR の架橋析出機構の2点に焦点を当て合成機構を検証した。

まずは前者の CVD 中高温下における Ni ナノバーの構造安定性を評価するために、Ni 薄膜を用いて熱 CVD とプラズマ CVD 後の膜形状の変化を比較した。その結果、プラズマ CVD では熱 CVD に比べ、より高温下まで Ni 薄膜構造が安定に存在可能であることが明らかになった。さらに、高温の CVD によって形成された Ni ナノ粒子の形状を詳細に観測したところ、プラズマ CVD では Ni ナノ粒子の基板に対する接触角が 30 ° 程度と小さいのに対し、熱 CVD では 130 ° 程度と大きな接触角を持つことが判明した。さらにこの熱 CVD の結果は、MD シミュレーションによって得られた純 Ni ナノ粒子の接触角とほぼ一致することが明らかになった。この結果はプラズマ CVD では Ni 薄膜の基板に対する濡れ性が高いこと、および熱 CVD では Ni ナノ粒子が純 Ni に近い組成を有することを示している。そこで X 線光電子分光 (XPS) を用いて Ni 薄膜の組成分析を行った。その結果、熱 CVD を行った Ni 薄膜中にはほとんど炭素が存在しなかったのに対して、プラズマ CVD ではおよそ 10 at%の炭素が固溶していることが分かった。また、Ni ナノバーに対して炭素供給をしない状態で真空加熱したところ、650°C以上でナノバー構造が崩壊することが判明した。これはナノスケール効果により融点が低下し、実際の GNR 合成を行う 800~900°C

付近では Ni ナノバーは液体状態を取ることを示唆している。これらの結果をまとめると、高温で液体状態になった Ni ナノバーに対しプラズマから多量の炭素が供給されたことによって、基板への濡れ性が変化し、Ni ナノバー構造が CVD 中高温下においても安定に維持可能であることが明らかとなった。

次に後者の冷却過程における架橋 GNR 形成機構について Ni-C 系の状態図(図 2(a))と合わせ考察した。その結果、冷却中の GNR 析出による Ni 中炭素濃度の減少に伴い、Ni ナノバーの基板への濡れ性が低下し、GNR 下部の Ni ナノバー構造が不安定になり、粒子化が促進され

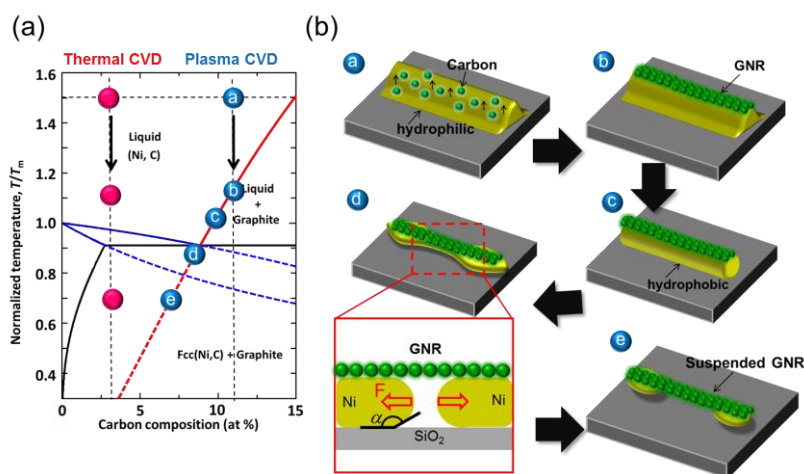


図 2: (a) Ni-C の状態図. 赤点と青点はそれぞれ熱 CVD 後とプラズマ CVD 後の冷却過程を示している。また図上の赤線は固液線を表しており、赤点線はナノスケール効果によって延長された固液線である。(b)冷却過程における GNR 析出と Ni ナノバー構造の変化の模式図。

ること GNR の架橋構造が形成されることが明らかになった(図 2(b)). さらに Ni ナノバー構造の不安定化機構に関して, 理論計算との比較からナノバー幅が狭い場合はレイリー・プラトー不安定性, 幅が広い場合はエンドピンチングによって不安定化し粒子化していることが明らかになった.

第 4 章 架橋 GNR のウェハスケール集積化合成

第 4 章では GNR の高効率大面積合成とその構造解析, 集積デバイス動作について説明する. 架橋 GNR の高効率合成に向けて合成条件の最適化を行った. 前述の合成機構から Ni ナノバーへの炭素供給量が非常に重要であることが明らかになっている. そこで本プロセスにおいて炭素供給量を制御しているプラズマ照射時間を変化させ実験を行った. その結果, プラズマの照射時間には最適値が存在し, 最適条件下においては 90% 以上の高い合成効率で GNR が合成されることが明らかになった. プラズマの照射時間が最適値よりも短い場合は Ni ナノバーへの炭素供給量が少なく, CVD 中高温下においてナノバー構造が不安定化し容易に粒子化してしまうことで, GNR の合成効率が低い値であったのに対して, プラズマの照射時間が長い場合は Ni ナノバーへ過剰な炭素が供給されることで, 冷却過程における架橋構造が形成されなかったと考えられる. これらの結果は, 高温下における Ni ナノバーの安定化と冷却過程における不安化がバラ

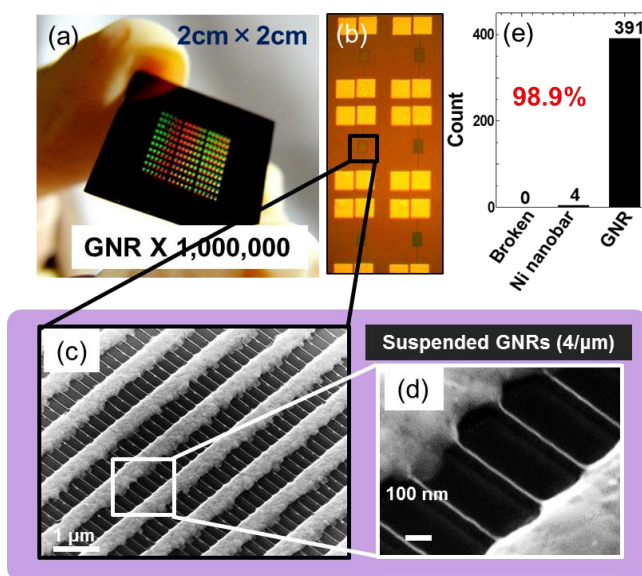


図 3: ウェハスケールで高集積された GNR アレイの(a)光学写真, (b)光学顕微鏡像, (c)低倍率, (d)高倍率 SEM 像. (e)GNR 合成効率のヒストグラム.

ンスする非常に限られた条件でのみ架橋 GNR の高効率合成が可能であるという, 前述の合成モデルとよく一致している. 次に, このような合成条件の最適化を元に, GNR の応用に向けウェハスケールで GNR の合成が可能かどうかを検証した. その結果, 2 cm x 2 cm サイズのウェハ上に 100 万本もの GNR を 98.9% の高効率で集積化合成することに成功した (図 3(a)-(d)). この結果はこれまで単一デバイス動作の原理実証に留まっていた GNR 研究を実際のデバイス応用フェーズに押し上げる非常に重要な結果であるといえる. さらに GNR の物性に非常に重要な GNR のエッジ構造を偏光ラマン分光分析を用いて解析した. その結果, 本手法で作製した GNR アレイは大面積領域で均一なジグザグエッジに近いエッジ構造を有していることが明らかになった. さらに, GNR 集積デバイス応用に向けて GNR-FET のサイドゲート電極によるローカルゲート動作を試みた. サイドゲート電極を Ni ナノバーの両脇にあらかじめ配置し, 合成を行うことで, ポストプロセス無しで架橋 GNR の両脇にサイドゲートを設置することに成功した. さらにサイドゲート電極に電圧を印加することによる FET 動作の実証に成功した.

第 5 章 架橋 GNR の光電子デバイス応用

第 5 章では架橋 GNR の光電子デバイス応用に向けて, 架橋 GNR デバイスに発現した特異な光応答特性結果に関して説明する (図 4(a)). 長期間大気放置したあるいは酸素プラズマを照射した GNR-FET デバイスに対して, 光照射有無の環境下で電流測定を行ったところ, 光照射時に電流が変化し, さらに光照射後もその電流変化が維持される PPC (Persistent photo conductivity) が発現することを見出した (図 4(b)). この PPC 発現機構を系統的な実験によって詳細に調べた結果, 光励起により生じたキャリアが捕捉されることによって架橋

GNR が持続的な電子ドーピングを受け、電流値の変化として現れたことが明らかになった。また光吸収・捕捉サイトの同定に向け、PPCの波長依存性を測定したところ、短波長領域で明確に光応答が発現することが確認され、光エネルギーとバンドギャップの関係から、Ni電極表面に形成されたNi化合物が光吸収に支配的に寄与していることが示唆された。またAFMを用いてNi電極表面構造を測定した結果、電極表面に層状の高さ1 nm程度のナノ構造が形成されていることが明らかになった。XPSの測定結果と他の文献による報告を合わせて考えると、Ni電極表面に二次元シート構造のNi(OH)₂が形成されている可能性が高いことが判明した。このNi(OH)₂とGNR接合部における光励起に伴うキャリア移動に着目し架橋GNRにおけるPPC発現機構を提案した。さらにPPCを原理としたGNRデバイスの光メモリ応用を検討した。光メモリの動作は光照射によるメモリ書き込みとパルスゲートバイアス印加によるメモリ消去によって実現できることを示した。また書き込み-消去動作を繰り返し行うことで、光メモリの繰り返し動作を実証した(図4(c))。

第6章 結論

本研究ではプラズマCVDによる架橋GNRの合成とその応用について研究を行った。まず初めに、これまで不明であった架橋GNRのNiナノバーからの合成機構について詳細に調べ、架橋GNR合成効率向上を試みた。系統的な実験と理論計算を合わせることによって、架橋GNRの合成機構をプラズマCVD中におけるNiナノバーの構造安定化と、冷却過程でのGNR析出に伴う構造不安定化によって説明した。さらに上記の合成機構に基づき合成条件を最適化した結果、ウェアスケールでの架橋GNRの高効率集積化合成に世界で初めて成功した。またGNR-FETの集積デバイスの実現に必要なローカルゲート動作をサイドゲート構造によって実現した。さらに架橋GNRのエッジ構造を偏光ラマン分光分析によって解析した結果、ジグザグエッジに近い構造を有することが明らかになった。最後に架橋GNRアレイの光電子デバイス応用に向け研究を行った。その結果、架橋GNRデバイスにおいて光照射後の電流の変化が長時間維持されるPPCを観測した。またPPCのメカニズムを詳細に調べた結果、Ni電極表面に、二次元シート構造のNi(OH)₂が形成されることで、電極表面での光吸収とキャリアトラッピングが引き起こされ、PPCが発現することが明らかになった。またPPCを用いて架橋GNRを高集積可能な光メモリデバイスとして動作させることに成功した。

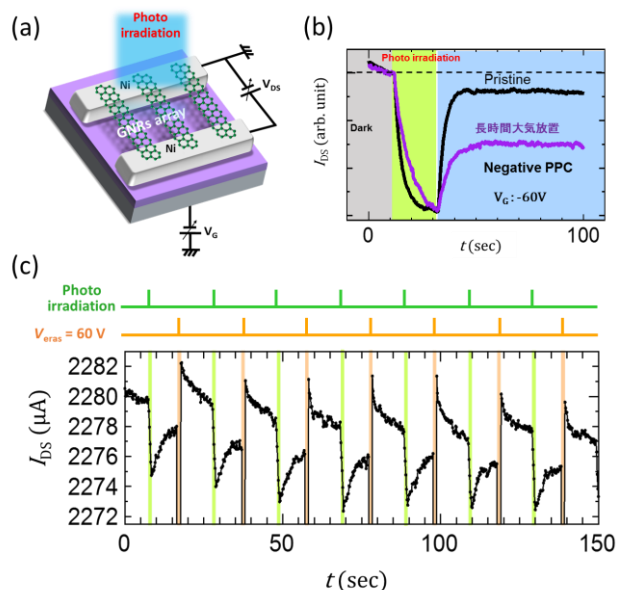


図 4: (a)架橋 GNR アレイ-FET を用いた光照射実験の模式図. (b)合成直後と長時間大気放置した架橋 GNR アレイ-FET における光応答の比較. (c)光メモリの繰り返し動作.

論文審査結果の要旨

グラフェンナノリボン (GNR) と呼ばれるナノメートル幅をもつ短冊状グラフェンは、特徴的なエッジ構造と量子閉じ込め効果に起因する、通常のグラフェンとは全く異なる電気・スピン特性をもつことから、次世代の半導体デバイス材料として近年大きな注目を集めている。これまで、プラズマ化学気相堆積 (CVD) 法と Ni の一次元構造 (Ni ナノバー) 触媒を組み合わせることで Ni 電極に架橋した GNR が合成されていたが、合成効率の向上が課題であった。本研究では、この課題を解決するために、体系的な実験と材料科学計算を並行して行い、液体 Ni ナノ構造から GNR が合成される機構を解明した。機構に基づき最適化した合成手法により架橋 GNR アレイの高効率合成に成功し、ウェハスケール集積化合成に世界で初めて成功した。また、合成した GNR デバイスが持続光伝導性 (PPC) と呼ばれる、特異な光応答特性を示すことを明らかにし、この PPC を動作原理とする不揮発性メモリの動作実証に成功した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたものであり、全 6 章から構成される。

第 1 章は序論であり、研究背景、目的、及び研究の意義に関して述べている。

第 2 章では、本研究で使用した実験装置、及び実験原理について述べている。

第 3 章では、本研究で解明した GNR の合成機構について述べている。ナノスケール効果により、Ni ナノバーが CVD 中に高温下で液体状態をとること、及び熱 CVD に比べプラズマ CVD 中では Ni ナノバー構造が高温環境下でも安定化することを見出した。さらに相図計算と実験結果を組み合わせることで、冷却過程において液体 Ni ナノバーの表面に GNR が析出し、その後液体不安定性によって Ni ナノバー構造が分裂・拡散することによって、最終的に架橋 GNR 構造が形成されることを明らかにした。

第 4 章では、GNR のウェハスケール集積化合成について述べている。第 3 章の結果より、Ni ナノバーへの炭素供給量が架橋 GNR の合成に非常に重要であることが判明していることから、炭素供給量を決定するプラズマ照射時間を詳細に制御した結果、架橋 GNR を 98% 以上の高効率で合成することに成功し、さらにウェハスケール集積化合成を世界で初めて実現した。

第 5 章では、GNR デバイスで観測された特異な光応答特性について述べている。GNR デバイスを酸素プラズマにより機能化することで、光照射により一時的に変化した電流値が光照射後も維持される PPC が発現することを見出した。さらに、GNR デバイスへのパルスゲート電圧と光照射を組み合わせることによって、不揮発性メモリとしての繰り返し動作に成功した。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、次世代デバイス材料として期待される GNR の新規プラズマ合成手法とその応用について研究し、液体 Ni からの特異な GNR 析出反応の解明、本機構を活用した架橋 GNR のウェハスケール集積化合成、さらに PPC による GNR 不揮発性メモリ動作をそれぞれ実現した成果をとりまとめたものであり、電子工学、プラズマ理工学、およびナノカーボン科学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。