業 解説

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

Bottom-Up Synthesis of Graphene Nanoribbon by Plasma CVD

加藤俊顕^{1,2)},金子俊郎¹⁾ KATO Toshiaki^{1,2)} and KANEKO Toshiro¹⁾ ¹⁾東北大学大学院工学研究科,²⁾JST さきがけ ^(原稿受付:2018年2月1日)

炭素原子1個分の厚みからなる究極の2次元材料であるグラフェンは、様々な優れた基礎物性を持つことが 既に明らかとされ、次世代電子材料として大きな注目を集めている.一方でグラフェンにはバンドギャップが存 在しないため、半導体応用に向けた研究が停滞しているのが現状である.これに対し、グラフェンがナノメート ル幅の1次元短冊状構造をとることで、バンドギャップが発現することが近年発見され、半導体グラフェンとし て世界中で研究競争が活発化している.グラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれるこの新材料は、グラフェンの 光透過性や機械的柔軟性と、半導体材料としての基礎特性を合わせ持つことから、将来の次世代超高性能フレキ シブル光電子デバイス開発に向けその貢献が大きく期待されている.本稿では、この様な GNR 研究に関する世界 的な現状と共に、我々が近年独自に開発した GNR の大規模集積化合成手法、及び液体金属中の不安定性を活用し た特異な合成機構に関する研究成果の一部を紹介する.このように大規模集積化合成が可能となった GNR は、今 後実用化に向けた応用研究への展開が大きく期待できるものである.また、液体金属を活用したプラズマナノ材 料プロセスという観点で、本稿はプラズマプロセスの新たな研究展開の可能性を示している.

Keywords:

graphene nanoribbon, plasma chemical vapor deposition, integration, growth mechanism, plateau-rayleigh instability

1. はじめに

1.1 グラフェンナノリボン

2010年のノーベル物理学賞の受賞対象となった、炭素原 子1層のみから構成されるグラフェンは[1], 究極の原子 層物質として,世界中の様々な分野で大きな注目を集めて いる. 機械的柔軟性に加え, 高いキャリア移動度と高い光 透過性を合わせ持つグラフェンは、特に次世代の超高性能 光電子デバイス開発に向けて,非常に大きな貢献が期待さ れている新材料である.この様に多くの優れた基礎物性を 持つグラフェンではあるが、グラフェンにはバンドギャッ プが存在しないため,エレクトロニクスの中でも特に重要 な半導体素子としての利用には大きな問題が残されてい る.これに対し、近年グラフェンを1次元短冊状(幅数 nm, 長さ数 µm) にすることでバンドギャップが発現する ことが理論・実験の両方で実証され大きな注目を集めてい る[2-4]. この材料はグラフェンナノリボン (Graphene nanoribbon: GNR)と呼ばれ半導体デバイス応用に向け大 きな可能性を持つ新規ナノ材料である.一方で、ナノメー トルオーダーの原子層物質であるため精密な構造制御,及 び大規模集積化合成技術の開発が非常に難しく、実用化に 向けた極めて重要な課題として世界中で認識されている.

1.2 一般的な GNR の形成手法と特長

GNR 形成に関する研究は世界中で活発に展開されてお

Department of Electric Engineering, Tohoku University, Sendai, MIYAGI 980-8579, Japan

り,大別すると主に二つのアプローチがある(表1).一つ は2次元シートのグラフェンを削り取りリボン化するトッ プダウン的手法[3-6]と、もう一つは原子・分子を組み上 げて直接合成するボトムアップ的手法[7-10]である. トッ プダウン的手法では、リソグラフィ技術を活用すること で、10 nm 程度のリボン幅を持つ GNR の形成等が報告され ている.しかしながら,エッチング過程でGNR に多くの欠 陥が導入されてしまい、期待された物性が得られないとい う欠点がある.同じトップダウンアプローチでもグラフェ ンではなく、カーボンナノチューブを初期材料として用い るユニークな方法も報告されている[5,6].もともとカー ボンナノチューブはグラフェンを丸めた構造をしているた め、カーボンナノチューブを軸方向に切り開くことで、ナ ノチューブの円周長に対応した幅をもつ GNR が形成でき る. 実際この方法で高品質の GNR が形成されているが, 初 期材料としてカーボンナノチューブを使うため、実用に向 けてまずはナノチューブを集積化する技術の開発が必要で ある. 炭化シリコン (Silicon Carbide: SiC) の熱分解によ り、グラフェンが合成可能であることを応用し、あらかじ めパターニングしたSiCを熱分解することでもGNRの合成 が可能である[7,8].しかしながら、下地のSiCとGNR の結合が強固なため、高性能なデバイスを得ることが困難 とされている.

corresponding author's e-mail: kato12@ecei.tohoku.ac.jp

近年はこれらの手法に加え,化学合成の進展が目覚ましい.特定の分子構造を設計し,それらを金基板上で重合させて一次元構造を組み上げる手法であり,原子レベルで構造を制御したGNRの合成が報告されている[9,10].しかしながら,合成されるリボンの長さが非常に短く,また金基板が合成に必要であるため,ナノリボンをデバイス応用する上では,合成したGNRを金基板から剥がして他の絶縁基板上へ再配置するプロセスが必要である.また,分子の重合反応が起きる場所を制御することが困難であるため,集積化に大きな課題が残されている.

1.3 着想に至った経緯

我々が研究を開始した当初,高品質なGNRを基板上に位 置選択的に合成する手法,つまり集積化手法に関しては全 く実現されていない状況であった.そこで我々は,高品質 GNR の集積化合成をめざして全く新しい合成手法の開発 に取り組んだ.触媒金属を高温(800~900℃)に加熱し炭 化水素ガスを供給することで金属表面にグラフェンが合成 されることは広く知られている.そこでシンプルな発想と して,触媒自体をナノスケール(ナノバー)化し,その表 面にグラフェンを合成することが可能であれば,必然的に GNRのボトムアップ合成が可能となり,さらにはあらかじ めナノバー構造を空間選択的に配置することで GNR の位 置選択合成が可能となるのではないかという着想に至った (図1).

2. グラフェンナノリボンの集積化合成

2.1 新規合成手法の開発

本着想を実現すべくまずは、グラフェン合成に広く用い られている熱化学気相堆積(Chemical Vapor Deposition; CVD) 法を用いた実験を行った.ナノバー触媒は電子ビー ムリソグラフィーにより絶縁膜(SiO₂:~300 nm)付きシ リコン基板上に形成した.その結果,一般的な熱CVDでは ナノバー触媒が溶解してしまい GNR の合成は確認されな かった.これは、グラフェン合成に必要な高温下(800~ 900℃)ではグラフェンが析出する前にニッケルナノバー 構造が崩壊してしまうことが原因と考えられる(メカニズ ム詳細は後述). そこで、ニッケルナノバーの構造安定性 を確保するため、合成温度の低温化に定評のあるプラズマ CVD を用いた合成を試みた. プラズマ CVD は原料ガスを 熱ではなくプラズマ中の電子が持つ運動エネルギーで解離 する手法であり、プロセス温度を低下させることが可能で ある.一方で、合成基板全面にプラズマシースと呼ばれる 電位勾配が形成され、この勾配を受けて高エネルギーイオ ンが入射すると、合成物質にダメージを与えてしまう.こ れに対しこれまで我々は、プラズマ中の高密度活性種を有 効利用しつつ、ナノ材料へのイオンダメージを抑制できる 拡散プラズマプロセスを開発しており、カーボンナノ チューブ等の他のナノ材料に対して、その有用性を実証し ている[11-16]. そこで、この拡散プラズマプロセスを用 いて GNR の合成実験を行った.

なお合成物質に関しては,結晶性をラマン分光分析で,



表1 主な GNR の形成手法とその特徴.



図1 GNR の新規合成手法概略図.

Commentary

表面形状構造を走査型電子顕微鏡 (Sccaning Electron Microscopy: SEM) と原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) で, さらに原子構造を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) によりそれぞ れ詳細な測定を行った.

Ni ナノバーを用いて拡散プラズマ CVD により合成実験 を行ったところ,当初の予測に反し,合成温度の低温化に 関しては大きな変化は得られなかった.一方で,熱 CVD と同程度の合成温度で実験を行ったところ,ニッケルナノ バーを配置した箇所に1次元短冊状物質が合成されること を発見した(図2).さらに,詳細な構造解析の結果,合成 された物質が幅 6.9 nm~100 nm 程度,長さ 100 nm~1 µm 程度の単層グラフェンであることが判明した(図2,3) [17].これはナノメール幅をもつ一次元状グラフェンであ り,つまり GNR の合成に成功したことを意味している.

本手法では、合成に用いるニッケルナノバーの幅を変化 させることで、GNR の幅をある程度制御可能である (図2). GNR に発現するバンドギャップはGNR 幅の逆数 に比例するため、GNR 幅制御が可能な点は、本手法の非常 に重要な特徴の一つである.また、あらかじめナノバー構 造をデザインすることで基板上のどの位置にでも自在に



図2 SEM により観測したプラズマ CVD 前のニッケルナノバー の(a)低倍率,及び(b)高倍率像.(c-j)異なる幅を持つ ニッケルナノバーから合成された GNR の SEM 像.GNR 中における最小幅を各 SEM 像に示す.

GNRを合成できる利点も供えている.ナノバー構造のデザ インは既存の半導体微細加工プロセスで容易に行えるた め、本手法を用いることで、ナノスケール炭素1次元物質 である GNRを集積化可能であることが実証できたことに なる.また、興味深いことに GNRの表面あるいは下部に触 媒のニッケルが残留せず、GNRが両端の電極間を架橋した 構造をとることが明らかとなった[17].

2.2 グラフェンナノリボンの電気伝導特性

前述の通り, GNRを基板上の任意の場所に合成する技術 の開発に成功した.そこで,次に本手法で合成した GNR の電気伝導特性評価を行った.なお,我々の手法で合成し たGNRは合成したままの状態で既に,両端のニッケル電極 とGNRが電気的に接合し,かつ絶縁膜付きシリコン基板上 に配置されている構造をとっている(図1).このため,電 極形成等のポストプロセス無しで,合成したままの状態で 電界効果トランジスタの電気伝導特性評価が可能である (図4(a)).このようにポストプロセスを必要としないデ バイスは,欠陥や不純物混入が無いため材料本来の優れた 物性を得られる大きな利点がある.

GNR 軸方向に流れる電流 (Drain-Source Current: I_{ds})の バックゲート電圧 (Gate-Source Bias Voltage: V_{gs}) 依存性 を測定したところ, V_{gs} による I_{ds} の明確なスイッチングが 確認され, 10⁴ 以上の電流オンオフ比を有することが判明



 図3 合成したGNRの(a)AFM像,(b)SEM像,及び(c-f)ラマン 強度空間マッピング像(c:Siピーク,d:D-バンド,e:G-バ ンド,f:2Dバンド).(g)GNRの典型的なラマンスペクト ル (c-f中のXで測定).挿入図は2Dピークの拡大図と フィッテイング曲線(破線)を示す.



図 4 合成した GNR デバイス構造とその典型的な電気伝導特性. (a) GNR デバイス構造模式図. (b) 室温(300 K)及び低温(13 K)で測定した *I*_{ds}-*V*_{gs} 特性. (c) 低温(13 K) で測定した *I*_{ds} のソースードレイン電圧(Soource-Drain Bias Voltage: *V*_{ds}), *V*_{gs} 依存性.

した(図4(b)).また,より詳細な伝導機構を解明するため低温下による,電流電圧特性を評価したところ,クーロンダイヤモンド特性が観測され,伝導ギャップが58 meV 程度であることが判明した(図4(c)).これらの結果から,本手法で合成したGNRが良好な半導体デバイスとして動作していることが明らかとなった[17].

3. グラフェンナノリボンの合成機構

3.1 合成モデルの導出

ニッケルナノバーから GNR を合成する手法は我々が開発した独自の手法であり、またニッケルナノバーが GNR に置き換わるという極めて特異な合成反応を有している. 更なる構造制御性と合成効率の向上を実現する上では、本 手法における GNR の合成機構を明らかにすることが重要 であると考え、合成機構解明に取り組んだ[18].

系統的実験,及びフェーズダイアグラムによる理論解析 の結果から、ニッケルナノバーは、GNR 合成に必要な800 ~900℃程度では液体状態をとることが判明した.また、 ニッケル中に溶け込む炭素量が熱 CVD に比ベプラズマ CVD では3倍以上の濃度に達することが明らかになっ た.さらにこの液体状のニッケルナノバーの構造安定性 が、ニッケル中に溶け込む炭素量で大きく変化することが 判明した.熱CVDの様に炭素量で大きく変化することが 判明した.熱CVDの様に炭素量が極めて少ない場合、液体 状ニッケルナノバーは下地のSiO₂と接触した際に、高い接 触角(α)をもつ、つまり疎水性的な振る舞いを示すのに対 し(図5(a, c))、プラズマCVDの様な炭素濃度が高い場 合は低接触角となり親水性的に変化した(図5(b, d)). この結果は、図5(e, f)に示す分子動力学計算で解析した ニッケル液滴のSiO₂表面での安定性に関する計算結果と良 い一致を示した.



図 5 ニッケルナノ粒子の SiO₂ 上における濡れ性に関する (a-d) 実験と (e,f) 分子動力学計算結果の比較. (a,c)熱 CVD と (b,d) プラズマ CVD により形成したニッケルナノ粒子の (a,b) SEM 像と (c,d) 接触角の分布. (e)熱 CVD を模 擬した条件 (ニッケル中の炭素固溶は無し) 下において、5回の分子動力学計算を行ったうちの、典型的な Ni 粒子と SiO₂の状態に関する計算結果と、(f)各計算毎に算 出した Ni 粒子の接触角の分布.

図6にNiナノバー液体の安定性と濡れ性(親水性,疎水 性)の関係をまとめたモデル図を示す.液滴に働く界面張 力Fの向きはcosaに比例するため,親水性と疎水性では液 滴に作用する力の向きが逆向きとなる.疎水性の場合,液 滴界面から両端の電極に移動させる向きに働くのに対し (図6(a-c)),親水性の場合は,液滴の分裂を修復する向 きに力が働く(図6(a,d,e)).このことが,熱CVD中で は不安定で分裂してしまったニッケルナノバーが,高濃度 の炭素供給が可能なプラズマ CVD中では高温下でもナノ バー構造が安定に維持されたことの理由であると考えられ る.

次に,架橋 GNR 構造形成機構に関しても,同様のフェー ズダイアグラム解析に基付いた検討を行った(図7(a)). ニッケル触媒を用いた際,グラフェンの析出は冷却過程で 生じることが一般に知られている.ニッケルナノバーの場 合も同様と考えると,冷却初期段階でGNRがニッケルナノ バー液体表面に析出することになる.この場合,ニッケル ナノバー液体中の炭素濃度が急激に低下し,上記の説明の 通り,親水性から疎水性への変化が生じる(図7(b)(iiii)).このため,GNR析出後の下部に残されたニッケルナ ノバー液体は不安定となり分裂して,両端の電極側に移動 する(図7(b)(iv)).その結果架橋したGNRが合成(図7 (b)(v))されると説明できる.



図 6 (a-c)親水性的,及び(a,d,e)疎水性的接触角を持つニッケ ルナノバー液体の安定性に関する模式図.



図7 (a)理論的に計算した,Ni-C 二元系金属の相図.Ni 中の C 濃度(横軸)と規格化温度(縦軸)に依存した Ni と C の状 態(液体,個体)を表す.なお縦軸は温度(T)を融点(Tm) で規格化した値.(b)架橋GNR合成モデル.(i)冷却開始直 前のニッケルナノバー液体.高濃度の炭素原子が溶解. (ii)冷却開始と共にGNR がニッケルナノバー液体表面に析 出.(iii)ニッケルナノバー中炭素濃度の減少によりナノ バーが疎水性に変化.(iv)プラトー・レイリー不安定性に より,ニッケルナノバー液体が分裂し,界面張力により ニッケル液滴が両端に拡散.(v)架橋GNR が合成.

3.2 液体不安定性と GNR 析出

導出した合成モデルの中で特に重要な点として、

ニッケ ルナノバー液体がなぜ分裂するかという疑問が挙げられ る.この点は古典的に知られている,一次元流体の不安定 性であるプラトー・レイリー不安定で説明できると考えて いる.一次元流体の分裂はプラトー・レイリー不安定性の 他にもエンドピンチングという現象でも生じることが知ら れているが、この両者は液体の粘性や密度で表される Ohnesorge 数 (Oh_R) の大小関係で分類できることが報告され ている[19]. 我々のニッケルナノバー液体のアスペクト比 と Ohnesorge 数を算出し, 理論的に予測されている液体安 定/不安定相に関する境界(アスペクト比-Ohnesorge 数)曲線に照らし合わせると、本実験で確認されたニッケ ルナノバー液体の分裂がエンドピンチではなく、プラ トー・レイリー不安定性が発現する領域に当てはまること が明らかとなった(図8).さらに、ニッケルナノバー液体 におけるプラトー・レイリー不安定性の波長をOhnesorge 数を用いて計算すると90~100 nm程度となり、本手法を用







これらの結果から、本合成手法でGNRの長さを決定して いる物理機構を次のように説明することができる. ニッケ ルナノバーの初期分裂がプラトー・レイリー不安定性によ り生じ、その後界面張力により両端にニッケル液滴が移動 することで,最終的な架橋構造が得られたと考えられる (図10). つまり、プラトー・レイリー不安定性波長で最短 GNR 長が、分裂後の液滴の移動長で GNR の最大長がそれ ぞれ決定されていると考えられる. 分裂したニッケル液滴 が GNR 軸方向へ拡散する直接的証拠が得られているわけ ではないが、液体ニッケルの蒸発を無視すると、分裂した 液滴が界面張力により拡散する過程で、液滴径が増加する ことが簡単な計算から推測される(図10).この液滴径の 増加は,GNR-Ni 接合部での膜厚増加として実験的に観測 されており、本モデルの妥当性を示している. 今後プラ トー・レイリー不安定性波長、及び液滴の拡散長をより長 くすることで、最終的に得られる GNR 長の制御(長尺化)





図10 Ni ナノバー液体の分裂と拡散に伴う液滴粒径変化の概念図.(a)安定時、(b)プラトー・レイリー不安定性による分裂直後、及び(c) 液滴拡散後のNi ナノバーの様子.(d-g)ニッケル液滴の拡散に伴う粒径変化の模式図.(h)分裂後Ni ナノバーの比表面積、膜厚(H)、 及びナノバー長(L_{Ni})の相関関係.

が期待できる.このように,古典的な流体不安定性を利用 したナノ材料合成の展開も今後学術的に興味深い点であ る.

4. グラフェンナノリボンの大規模集積化

導出した合成モデルによると、液体状のニッケルナノ バー中の炭素濃度を適切に制御することが、本手法により 高効率でGNRを合成させるのに重要であると言える. そこ で、プラズマ照射時間を精密に制御してニッケルナノバー への炭素供給量を最適化した. 短いプラズマ照射時間の場 合は、GNR 析出の無いニッケルナノバー構造が分裂した様 子が頻繁に観測された.この結果は、炭素供給不足により、 GNR 析出前にニッケルナノバー液滴が不安定化したと考 えられる.一方で長時間照射した場合は、ニッケルナノ バーの残留が主に観測された. これは炭素の過剰供給によ りGNR析出後の下部ニッケル中に多量の炭素が残り、結果 としてNiナノバーの疎水性化,プラトー・レイリー不安定 性による分裂、及び液滴拡散という一連の反応が起こらな かった結果と説明できる.この様に、前述のモデルにより 実験結果が適切に説明可能であることも、本研究により導 出した合成モデルの妥当性を示している.

さらに、プラズマ照射時間を最適化することで、ニッケ ルナノバーから GNR を合成する効率を98%まで向上する ことが判明した.最適条件では、2センチメートル四方の 基板に100万本以上の架橋 GNR を大規模集積化合成するこ とに世界で初めて成功した(図11)[18].架橋構造をとる GNR アレーは、従来の電気・光学的自由度に加え機械振動



図11 2 cm 四方の基板上に集積化合成された100万本以上の架橋 GNR アレーの実際の写真, SEM 像,及びその概略図[18].

という新たな自由度が付加された新しい構造である.した がって,我々が合成した架橋GNRアレーを用いることで機 械振動と電気・光応答を融合させた新たな応用展開が期待 できる.また,近年注目されている他の原子層材料[20-22]との融合デバイスに関しても大きな可能性を有してい る.

5. まとめと展望

本稿では、近年我々が取り組んでいるGNRの集積化合成 に関する最新の研究成果を紹介した.ニッケルナノバーと プラズマ CVD を組み合わせる独自の合成手法により、 GNR を空間選択的に集積化合成することに成功した.ま た、理論との比較により、我々の反応系で生じている特異 なGNR合成機構モデルの提唱を行った.さらにこのモデル に基づき合成条件を最適化した結果、架橋GNRの大規模集 積化合成に世界で初めて成功した.今後GNRを利用した革 新的なデバイス開発を進めていく予定である.

謝 辞

今回紹介した成果の一部は,東北大学大学院工学研究科博士課程鈴木弘郎君(現:日本学術振興会海外特別研究員),東京大学澁田靖准教授,北海道大学大野宗一准教授との共同研究で行った.また,本研究の一部は科学研究費補助金 若手研究(A)(25706028),新学術領域研究(原子層科学)(26107502),及び基盤研究(B)(16H03892)の支援により行った.

参考文献

- [1] K.S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [2] K. Nakada et al., Phys. Rev. B 54, 17954 (1996).
- [3] M.Y. Han et al., Phys. Rev. Lett. 98, 206805 (2007).
- [4] X.L. Li et al., Science 319, 1229 (2008).
- [5] L.Y. Jiao et al., Nature 458, 877 (2009).
- [6] D.V. Kosynkin et al., Nature 458, 872 (2009).
- [7] M. Sprinkle et al., Nat. Nanotechnol. 5, 727 (2010).
- [8] J. Baringhaus et al., Nature 506, 349 (2014).
- [9] J. Cai et al., Nature 466, 470 (2010).
- [10] P. Ruffieux et al., Nature 531, 489 (2016).
- [11] T. Kato and R. Hatakeyama, J. Am. Chem. Soc. 130, 8101 (2008).
- [12] T. Kato and R. Hatakeyama, ACS Nano 4, 7395 (2010).
- [13] Z. Ghorannevis et al., J. Am. Chem. Soc. 132, 9570 (2010).
- [14] T. Kato et al., Small 7, 574 (2011).
- [15] T. Kato and R. Hatakeyama, ACS Nano 6, 8508 (2012).
- [16] B. Xu et al., Sci. Rep. 7, 11149 (2017).
- [17] T. Kato and R. Hatakeyama, Nat. Nanotechnol. 7, 651 (2012).
- [18] H. Suzuki et al., Nat. Commun. 7, 11797 (2012).
- [19] T. Driessen et al., Phys. Fluids 25, 062109 (2013).
- [20] T. Kato and T. Kaneko, ACS Nano 8, 12777 (2014).
- [21] T. Kato and T. Kaneko, ACS Nano 10, 9687 (2016).
- [22] T. Akama et al., Sci. Rep. 7, 11967 (2017).



か とう とし あき加藤俊顕

東北大学大学院工学研究科准教授.2007年 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修 了.博士(工学).学振特別研究員(DC1), スタンフォード大学客員研究員,東北大学

大学院工学研究科助教,同講師を経て,2016年より現職.2017年より京都大学客員准教授,JST さきがけ領域研究 者を兼任.プラズマ CVD によるナノ材料の構造制御合成と デバイス応用に従事.

