

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246063

研究課題名(和文) アミロイドをテンプレートとした固相グラフェンナノリボンの創出とデバイス応用

研究課題名(英文) Development of Solid phase graphitization of graphene nanoribbon and its device application using amyloid as carbon template

研究代表者

藤田 淳一 (Fujita, Jun-ichi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10361320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,900,000円、(間接経費) 11,070,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Ga蒸気による固液界面でのグラファイト化反応を制御し、アミロイド高分子をカーボンテンプレートとした幅サブ10ナノメートル長さ約10ミクロンのGNR 固相合成を実現して、そのFET特性を評価した。GNR-FETチャネルはp型の伝導特性を示し400%程度のコンダクタンス変調率が得られた。また、1050℃で合成したGNRの電子移動度 μ は $0.83\text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、GNRに内在する欠陥やエッジラフネスに起因するホッピング伝導が支配的である。

研究成果の概要(英文)：Single- and double-layer graphene nanoribbons (GNRs) with widths of around 10 nm were synthesized directly onto an insulating substrate by solid-phase graphitization using a gallium vapor catalyst and carbon templates made of amyloid fibrils. Subsequent investigation revealed that the crystallinity, conductance and carrier mobility were all improved by increasing the temperature of synthesis. The carrier mobility of GNRs synthesized at 1050 degree C was $0.83\text{ cm}^2/\text{Vs}$, which is lower than that of mechanically exfoliated graphene. This is considered to be most likely due to electron scattering by the defects and edges of the GNRs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・微細プロセス技術

キーワード：グラフェン ナノリボン アミロイド 触媒反応 FET 欠陥 電子移動度

1. 研究開始当初の背景

単層の炭素六員環格子グラフェン上で実現される電子の高移動度はデバイス応用上大変魅力である。さらに制御された GNR エッジでは磁性の発現が期待され次世代スピントロニクスへの応用も期待される。しかしグラフェンにおいて半導体ギャップを出現させるにはナノチューブと同様に、数ナノメートル程度のきわめて幅の狭いグラフェンナノリボンを形成し、かつ精密にその幅とエッジ状態を制御する必要がある。GNR を合成するための手法としては現在大まかに次の3通りが知られている。電子ビームリソグラフィとエッチングを用いたトップダウン的に GNR を形成する方法、多層ナノチューブ(MWNT)を局所エッチングで縦に切り開き GNR を形成する方法、有機モノマーを自己形成で直鎖状に並べ、熱処理によって GNR に変換するボトムアップ型手法、である。電子ビームリソグラフィによるレジスト解像度限界はおおよそ 10nm 程度であり、原子レベルでのエッジ制御と数ナノメートル程度の GNR 幅の制御を両立させることは大変困難である。多層ナノチューブを縦に切り裂く手法においては、電気特性評価に耐えうる長さの GNR を得ることが困難である。さらにコロネンやフェニレンなどの有機モノマーを架橋させる自己形成手法はエッジ制御の観点から非常に魅力的であるが、現時点ではまだ完全な GNR 特性の実現には至っていない。

一般に化学気相成長(CVD)法によるグラフェン合成では Cu が触媒金属膜として広く用いられている。Cu に対する炭素の固溶濃度は大変に低くせいぜい 0.01%程度である。しかしこの非常に低い固溶限界のために、表面で分解した炭素がグラフェン形成に資され、Cu 触媒中への炭素溶け込みは少ない。このために冷却過程での余剰炭素による多層グラフェンの析出が抑制される。

一方で、Ga に対して炭素は固溶しないと考えられており、相図も示されていない。しかし、Cu と同様に Ga 表面でもグラフェン化反応が起こる。また液体であるが故に Ga による被覆の均質性は良好で、シリコン酸化膜上に形成した有機レジストの FET チャネルパターンを液体 Ga との界面固相反応でグラフェン化し、FET 特性が得られる。そこで、本研究では、安定性と太さの均質性に優れた直鎖型アミロイド高分子が真にナノメートルオーダー幅の GNR を実現させるための優れたカーボンテンプレートとして機能するのではないかと発想し、サファイ

ヤ基板上的アミロイド高分子を Ga との接触界面における固相反応で単結晶 GNR を合成する新概念の半導体 GNR 合成技術の開発を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、直鎖型アミロイド高分子をサファイヤ結晶面に配置し、液体 Ga 表面でのグラファイト化触媒反応と基板結晶面による方位束縛を応用して、単結晶グラフェンナノリボン(GNR)の合成技術を開発した。従来の合成手法は、いわば GNR を削り出す形のもので、せいぜい数十ナノメートル幅の GNR の加工にとどまっている。そこで、本研究では、カーボンテンプレートとして GNR を固相合成し、真に半導体特性を持つ半導体 GNR と、GNR-電界効果トランジスタ(FET)の実現、さらにスピントロニクスに向けた GNR のエッジ制御を目指して、

(1)直径数ナノメートルのアミロイド高分子の確率、(2)Ga による触媒反応機構を解明、(3)グラフェンと基板との相互作用解明、(3)アミロイド GNR の合成方法の確立、(5)GNR-FET の動作実証の5点を目標として研究を推進した。

3. 研究の方法

本研究では、直鎖型アミロイド高分子を設計・合成してサブ 10 ナノメートル幅のカーボンテンプレートとする。このアミロイド高分子に対してマイクロ流体技術を応用してサファイヤ基板上に配置し、Ga との固液界面での固相反応によってグラフェン化を行う。固相グラフェン化反応の詳細を STM、TEM 技術を駆使して GNR の生成メカニズムを解明するとともにエッジ制御、欠陥修復技術を開発する。得られた固相合成 GNR に対して、トップゲート型 FET を構築し、半導体 FET 特性を実証していく。この研究計画を実施するためにアミロイド高分子の設計と合成、STM 技術を駆使した結晶表面分析、およびデバイス合成評価技術を専門とする研究者が相互に協力し合いながら研究を推進した。

4. 研究成果

(1) 長尺直鎖アミロイドの合成

リゾチームのアミロイド線維を形成させるために、pH・温度・溶液添加剤の溶液条件をパラメータとして、均質で長いアミロイド線維の合成条件を最適化した。特に、アミロイドの伸長化においては、一度形成させたアミロイド線維に 1.0 mg/ml リゾチームを添加

した再成長が効果的であり、線維幅が 3 nm から 5 nm で、長さ 10 マイクロメートルに達する長尺のアミロイド線維の合成に成功した(図 1)。リゾチームによる酸加水分解反応の進行が、細くて長い均質なアミロイド線維の形成に有効であると考えられるが、一方で、線維の長さに大きなばらつきが生じる事も判明した。この線維の長さのばらつきを抑制し、均一な長さのアミロイドを得るために、アミノ酸エチルエステルやアミノ酸アミド、ジアミンやポリアミンなどのタンパク質凝集抑制剤となる化合物を添加して、伸張の停止効果についても調査した。その結果、システインおよびその誘導体が、アミロイド線維の伸張を効率よく抑制できることが判明し、線幅、長さの揃ったアミロイド線維の形成制御法を確立させることができた。

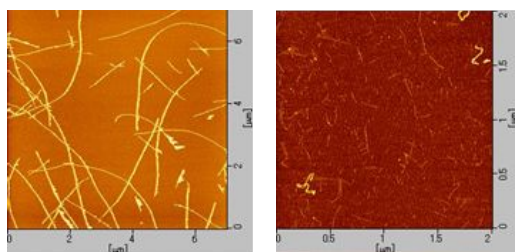


図 1 アミロイド線維の AFM 像と TEM 像

(2) Ga 触媒作用の解明

In-situ の TEM 環境下で動作するマニピュレーション機構を開発し、Joule 加熱に伴う Ga 微粒子の蒸発過程の解析から Ga 微粒子表面での炭素固溶状態を調べた。炭素ナノチューブの表面に付着したアモルファスカーボンに炭素原料として、Joule 加熱を行うと、アモルファスカーボン上を動き回る Ga 微粒子は徐々に蒸発してそのサイズが小さくなる。この蒸発過程を詳しく調べて見ると Ga の蒸発とともに収縮する Ga 微粒子と、その周りにグラフェン層が幾層にも形成されることが観測された(図 2)。Joule 加熱の初期に形成される最外周のグラフェン層は Ga 微粒子全体を包み込むような、いわゆるグラフェンケージ(籠)の形態である(a)。さらに Joule 加熱が進行すると Ga の蒸発とともに微粒子のサイズは小さくなっていくが、ある段階でその収縮は停滞し、内部にもう一層のグラフェンケージが形成される(b)。この試料ではさらにもう一段階のグラフェンケージの形成が観測され(c)、最終的にすべての Ga は蒸発する(d)。同様の Ga 微粒子の蒸発過程は図 3 に示すように多数観測され、多くの場合で単

層から 3 層程度のグラフェンケージが形成される。

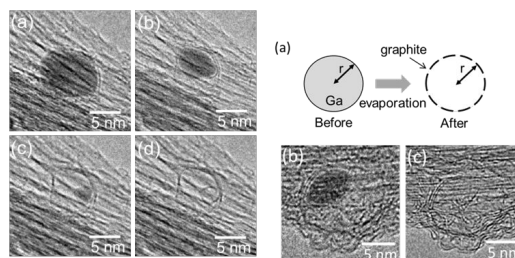


図 2 Ga 粒子の蒸発過程 図 3 多層ケージの形成

ここで図 3 のように形成されたケージの大きさと殻の枚数から Ga 中に固溶していた炭素濃度を算出することが可能である。図 4 に示すように、Ga 微粒子が小さいほど炭素固溶度が高く、およそ 50 at% にも達する事が分かる。このグラフ曲線に対するモデルフィッティングから、Ga 微粒子の表面約 5nm 範囲で約 50 at% の炭素固溶が実現していると想定される。

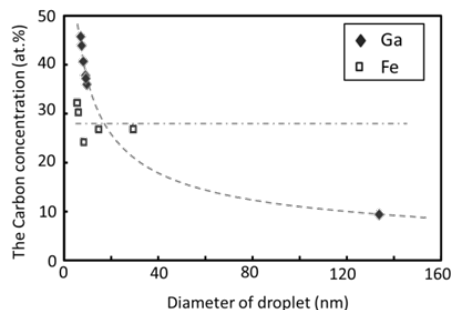


図 4 Ga 微粒子の粒径と炭素固溶度

(3) グラフェン-基板表面の相互作用

graphene に対して異なる反応性を示す Ru(0001)及び Pt(111)面上に単層 graphene を作製し、表面振動状態に敏感な 65 meV の He 原子線散乱によりその振動特性を評価した。

He 原子線回折計測において、図 5 に示すように gr/Ru(0001)および gr/Pt(111)ともに同様のスペクトルを示すものの、gr/Ru(0001)は HOPG からの He 原子線の鏡面反射強度は、gr/Pt(111)に比べて約 10 倍高いことがわかった。一方で、gr/Ru(0001)からの回折の Debye-Waller 減衰は、gr/Pt(111)の場合より顕著に緩やかになっていることがわかった。この減衰率から gr/Ru(0001)と gr/Pt(111)の表面デバイ温度(D)はそれぞれ 1130 ± 50 K、 580 ± 70 K と見積もられた。これは Pt と graphene

の層間相互作用が van der Waals 的であることを示一方で、Ru と graphene 間の層間結合は共有結合性である事が示唆された。さらに gr/Ru(0001)の STM 計測では、図 6 に示すように基板との格子不整合によるモアレ凹凸の振幅が約 1 と非常に顕著であるのに対し、gr/Pt(111)のモアレ凹凸は約 0.1 であることがわかった。これより、Ru 上の graphene では層間距離が最小で約 2 となっていることがわかった。以上から、基板表面種により graphene との相互作用が大きく異なることが明らかになった。

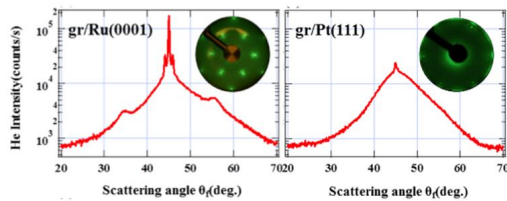


図5 gr/Ru(0001)およびgr/Pt(111)のHe原子線回折スペクトル

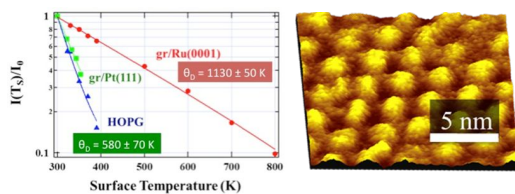


図6 Pt、Ru 上の graphene からの He 原子線回折強度と graphene/Ru の STM 像

(4) Ga 触媒によるアミロイド GNR の合成

図 7 に Ga 蒸気によるアミロイドタンパク線維のグラファイト化反応プロセスの模式図を示す。当初は、Ga を用いたグラファイト化反応では、基板上的塗布したアミロイド線維に対して基板表面を Ga の液滴で覆い、Ga とアモルファス炭素の固液界面でのグラファイト化反応を中心に研究を進めていたが、Ga 液滴でアミロイドを被覆する代わりに、Ga 蒸気を満たしたサブセルの中でグラファイト化反応を起こす方法がアミロイド GNR 合成で極めて有効であることを見いだした。本手法における、Ga 蒸気による GNR 形成では、Ga を満たしたアルミナポートにアミロイド塗布基板を浮かべ、HOPG 板で蓋をしたものをサブセルとした。このアルミナポートサブセルを、グラフェン合成用の石英反応管の中で真空加熱することで、局所的に Ga 蒸気圧を高めた触媒反応空間を作り出すことが

できる。具体的な実験手法は以下のとおりである。

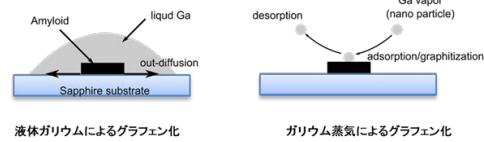


図7 Ga 固液界面と Ga 蒸気によるグラフェン化の模式

タンパク質溶液 (5 g/L Hen egg white lysozyme, pH 1.0) を 84 ~ 93 °C で 9 h 攪拌することで平均幅 6.5 nm、長さ数ミクロンのアミロイド繊維を合成した。GNR 合成のための基板として 0.2 度オフの C 面サファイヤ基板を用い、大気中 800 °C の熱処理によって基板表面の清浄化とステップの形成を行っている。アミロイド線維を C 面サファイヤステップ上に分散させ、加熱用アルミナポートに満たした液体ガリウム上に浮かべた。またポート上面をグラファイトで蓋をして、石英真空炉管内で 3.0×10^{-4} Pa の真空度において 800 ~ 1000 °C で加熱処理を行った。加熱によってポート内部はガリウム蒸気で満たされ、ガリウム蒸気に触れたアミロイド繊維は分散時の形状を保ったままグラファイト化する。

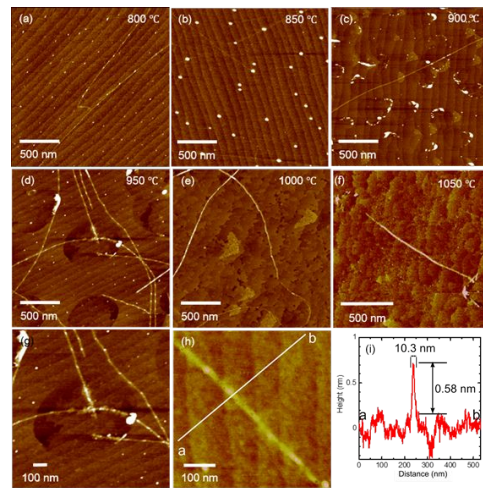


図8 炭化処理後のアミロイド GNR の AFM 像

図 8 に Ga 蒸気を触媒としたアミロイド GNR の AFM 像を示す。これらの AFM 像には、明らかに基板表面と GNR 表面には数ナノ ~ 10 メートル程度の Ga の粒が残っている。さらに、例えば 900 °C での熱処理基板では、直径 200~300nm 程度の Ga 液滴による腐食痕の形成が見られる。つまり、基板表面に付着した Ga 蒸気は Ga 液滴を形成し、Ga 液滴と

直接に接触したサファイヤ面は Ga と反応し腐食痕を形成する。熱処理温度の上昇とともに、この腐食痕は大きくなり、950 °C では 500nm のサイズに拡大する。さらに 1000 °C では元のサファイヤステップ構造は大きく乱れ、Ga によるステップの浸食が基板全面に及んでいることが判る。ただし、基板全面のステップが腐食されていても、GNR が残っている。つまり、Ga 蒸気の凝集によって生じたサファイヤ基板上的液滴は、一度に基板全面を覆うのではなく、熱処理の進行とともに、ランダムに液滴の凝集が起こり、結果として基板全面を腐食していると考えられる。図 8 に示した GNR の AFM 像から、反応温度 800 から 1000 まで各温度に於いてアミロイド線維が、元の形状を保ったまま、グラフェンナノリボンに構造変換していることが判る。

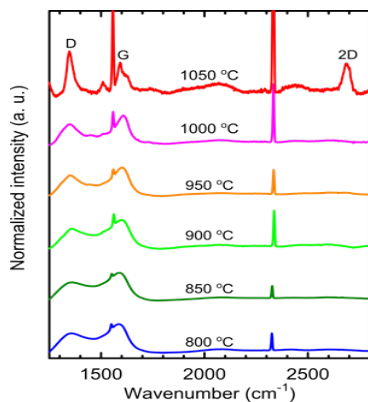


図 9 GNR のラマンスペクトル

各合成温度で得られた GNR のラマンスペクトルを図 9 に示す。800 °C から D と G ピークの分離が見られ、950 °C 近辺からピーク分離が明確になる。また 1050 °C でのラマンスペクトルでは、明確な 2D ピークも現れ、ほぼ単層のグラフェンが形成されていることが判る。実際に、これらの GNR の厚さは、AFM 計測から 0.3~0.7 nm 程度とほぼ単層グラフェン隣っていることが示されている。

(5) アミロイド GNR の FET 特性

作成したナノリボンに電子ビームリソグラフィによるリフトオフプロセスを用いて櫛形の Ti/Au 電極アレーを作製し (図 10)、イオン液体 (BmimPF₆) を用いた電気化学的ゲートバイアスによって FET 特性の評価を行った。櫛形電極の本数は 100 本、平均的なアミロイド GNR の電極間の本数は数本 ~ 100 本程度である。素子作成後に電極間のアミロ

イドの本数を SEM 画像から計測し、GNR-FET 素子の特性としては、単一アミロイド GNR の特性に換算して記述した。素子のコンダクタンス変調率は、 $\gamma = 100 \times (G_{\max} - G_{\min}) / G_{\min}$ で定義し、 G_{\min} 、 G_{\max} を V_g で変化させたときの最大と最小コンダクタンスである。

図 11 に GNR-FET のコンダクタンスと電子移動度の合成温度依存性を示す。GNR-FET のコンダクタンスは 850 °C では極めて低く、数ナノ S/Vm 程度であるが、ゲート電圧に依存して、明確にディラック点が出現し、逆に素子のコンダクタンス変調率は 500% と最大値を示す。一方で、GNR 素子の電子移動度は合成温度の上昇とともに増大し、1050 °C で合成した GNR の電子移動度 μ は 0.83 cm²/Vs となった。これらの GNR-FET では通常のグラフェンよりも大きなコンダクタンス変調が観測され、またその I-V 特性には強い非線形性が見られる。コンダクタンスの温度依存性から見積もられる活性化エネルギーは約 180meV であり、GNR 内に存在する欠陥由来のホッピング伝導がアミロイド GNR-FET の特性を支配していると考えられる。

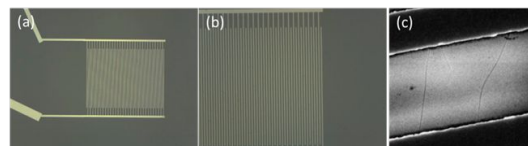


図 10 (a)(b)GNR 電気特性評価用の櫛形電極と (c)電極間の GNR の SEM 像

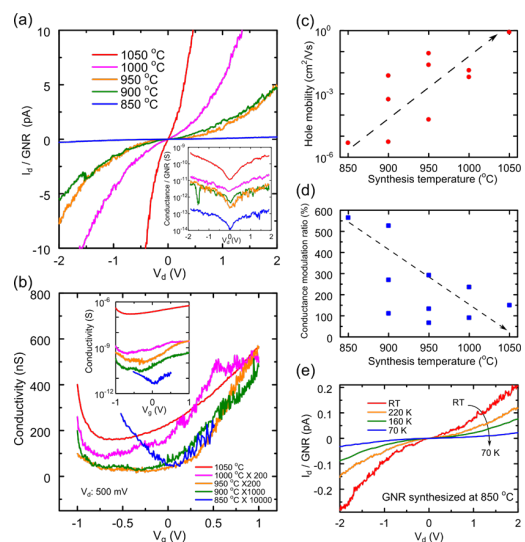


図 11 GNR の FET 特性、電子移動度、合成温度依存性

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 31 件) すべて査読有り

- [1] "Synthesis of graphene nanoribbons from amyloid templates by gallium solid-phase graphitization using gallium vapor catalyst", K. Murakami, T. Dong, Y. Kajiwara, T. Hiyama, T. Takahashi, E. Takai, G. Ohashi, K. Shiraki, and J. Fujita, Appl. Phys. Lett. 104, 243101 (2014); doi:10.1063/1.4883716.
- [2] "Synthesis of graphene nanoribbons from amyloid fibrils by solid-phase graphitization using liquid gallium catalyst", K. Murakami, T. Dong, Y. Kajiwara, T. Hiyama, R. Ueki, G. Ohashi, K. Shiraki, Y. Yamada and J. Fujita, 2014MRS Proceedings, 1658, rsf13-1658-rr15-121; doi:10.1557/opl.2014.502.
- [3] "Scanning Electron Microscope Imaging of Amyloid Fibrils", E. Takai, G. Ohashi, R. Ueki, Y. Yamada, J. Fujita, K. Shiraki, Am. J. Biochem. Biotechnol. 10, 31-39, (2014); doi:10.3844/ajbbsp.2014.31.39.
- [4] "In-situ Observation of Surface Graphitization of Gallium Droplet and Concentration of Carbon in Liquid Gallium", R. Ueki, T. Nishijima, T. Hikata, S. Ookubo, R. Utsunomiya, T. Matsuba, and J. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 06FD28 (2012); doi:10.1143/JJAP.51.06FD28.
- [5] "Characteristics of graphene FET directory transformed from a resist pattern through interfacial graphitization of liquid gallium", J. Fujita, R. Ueki, T. Nishijima, and Y. Miyazawa, Microelectronic Eng. 88 2524-2526 (2011); doi:10.1016/j.mee.2011.01.014.

〔学会発表〕(計 105 件)

- [1] "Synthesis of Graphene Nanoribbons from Amyloid Templates by Solid-Phase Graphitization using Gallium as Catalyst and Their Electrical Properties", K. Murakami, T. Dong, Y. Kajiwara, T. Hiyama, T. Takahashi, E. Takai, G. Ohashi, K. Shiraki, Y. Yamada, and J. Fujita, EIPBN Conference, 2014, May 27-31, Wahington, USA.
- [2] "Synthesis of graphene nanoribbons by solid-phase graphitization of carbonized amyloid fibrils using liquid gallium catalyst", T. Dong, T. Hiyama, R. Ueki, G. Ohashi, K. Shiraki, Y. Yamada, K. Murakami, and J. Fujita, 5th RPGR2013, Sep.9-13, Tokyo, Japan
- [3] "Synthesis of Graphene Nanoribbons from

Amyloid Fibrils by Solid-Phase Graphitization Using Liquid Gallium Catalyst", K. Murakami, T. Dong, T. Hiyama, R. Ueki, G. Ohashi, K. Shiraki, Y. Yamada, and J. Fujita,

MRS2013, Dec.1-6,2013, Boston, USA

- [4] "In-situ Observation of Surface Graphitization of Gallium Droplet and Concentration of Carbon in Liquid Gallium", R. Ueki, T. Nishijima, T. Hikata, S. Okubo, R. Utsunomiya, T. Matsuba, and J. Fujita, MNC2012, Oct. 24-27, 2012, Kyoto, Japan

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：グラファイト膜の製造方法およびグラファイト構造体

発明者：藤田淳一、他 5 名

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：特願 2013-155759

出願年月日：平成 25 年 7 月 26 日

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤田 淳一 (FUJITA, Jun-ichi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：1 0 3 6 1 3 2 0

(2)研究分担者

白木 賢太郎 (SHIRAKI, Kentaro)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：9 0 3 3 4 7 9 7

山田 洋一 (YAMADA, Yoichi)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：2 0 4 3 5 5 9 8

村上 勝久 (MURAKAMI, Katsuhisa)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：2 0 4 0 3 1 2 3