

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	液滴法による堆積グラフェンの形状評価および機械剥離法による層数不均一グラフェンの電気伝導測定
Title(English)	
著者(和文)	高木優香
Author(English)	Yuka Takagi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10831号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 博之,中辻 寛,合田 義弘,北本 仁孝,東 康男
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10831号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：材料物理学 専攻
Department of
学生氏名：高木 優香
Student's Name

申請学位 (専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)：平山 博之 教授
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：中辻 寛 准教授
Academic Supervisor (sub)

要旨 (和文 2000 字程度)
Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「液滴法による堆積グラフェンの形状評価および機械剥離法による層数不均一グラフェンの電気伝導測定」と題し和文の 6 章から成っている。

第 1 章「研究背景」では、まずグラフェンの原子構造や電子状態など物性について述べている。その上で、グラフェンを基板上に堆積させる方法として液滴法を紹介している。また、グラフェンが高移動度をもつ材料であることから電子デバイスとしての応用が期待されていることを述べ、液滴法による実現が最も実用化に向いていることを説明している。その上で、グラフェンは溶液中で凝集しやすいため、液滴法で基板上に堆積させたグラフェンは、平坦な単層のシート状グラフェンのみではなく凝集したものも含まれ、それらがランダムに積層することが予想されることを示し、電子デバイスとして応用する際、その凝集したグラフェンは電気伝導を妨げる原因となる可能性を挙げている。その上で、本研究の目的は、液滴法により基板上に堆積させたグラフェンのサイズ、形状、数密度を詳細に観察し評価すること、さらにその評価により見出された、平坦なシート状グラフェンではない層数不均一構造をもつ数層グラフェンに着目し電気伝導特性を測定することであると述べている。

第 2 章「液滴法によるグラフェンの堆積方法および観察手法」では、実験で使ったグラフェン溶液の詳細および液滴法により基板上に堆積させる実験条件について述べている。さらに、レーザ干渉顕微鏡、SEM、AFM などを用いて、 $400\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ までのサイズ領域で観察し、堆積したグラフェンの基板上での分布から個々の形状また原子分解像までを得たことを説明している。その上で、それぞれの観察手法の原理について述べている。

第 3 章「グラフェン製電界効果トランジスタの作製および評価方法」では、グラフェン製の電界効果トランジスタを作製する際のプロセスについて説明している。対象としたグラフェンについて光学顕微鏡の干渉色により層数が判定できることをラマン分光により確認し、統計的な観察を行っている。基板上のグラフェンの位置を識別するために、リソグラフィによりアドレス基板を作製し、選定したグラフェンについて、リソグラフィにより電極パターンを作製し、Ti/Au の電極を真空蒸着により作製し、さらに、アドレス基板および電極用のフォトマスクは、レーザ描画により各々作製したことを述べている。

第 4 章「液滴法により基板上に堆積したグラフェンのサイズおよび形状評価」では、液滴法により基板上に堆積させたグラフェンの形状評価の結果について述べている。基板上のグラフェンの形状には 2 種類あり、1 つはシート状の単層および数層グラフェンであり、もう一つは数 100 層のグラフェンが 3 次元的に凝集したブロック状の構造をもつものであることを示している。基板上における数密度を比較するとブロック状の方が 50 倍程度大きく、このブロック状のグラフェン

が電気伝導の妨げになっていることを推測した上で、ブロック状の数密度を減少させ、シート状の数密度を増加させる試みとして、超音波および遠心分離処理を行ったことを述べ、その結果、超音波をかけるとブロック状の小片化が進行し、シート状の数密度が 10 倍増加したことを示している。さらに遠心分離をかけると、シート状の数密度を維持した状態でブロック状のみが 20%減少し、また、得られたシート状グラフェンのうち、70–80%は、折り畳みや積層構造をもっていたことを述べている。

第 5 章「グラフェン製電界効果トランジスタの電気特性評価」では、本研究におけるプロセス技術を用いたデバイス作製の結果を述べ、その上で 4 章の形状評価において折り畳みや積層構造をもつものが多数存在したことを踏まえ、1 つのシート内において層数が不均一である構造に着目し、その構造を機械剥離グラフェンで作製し、その電気伝導特性を測定した。2 つのデバイスに対する測定の結果、一方のデバイスにおいてグラフェン製デバイスの特徴であるアンバイポラリティを観測したことを示している。2 つのデバイスのうち 1 つだけがアンバイポラリティを示した原因について、電荷中性点のシフトからデバイス周辺の不純物の影響を述べ、また、電気伝導率は過去に報告されたグラフェンデバイスよりも小さく、その電気伝導の機構を明らかにするため、抵抗率の温度依存性を測定したところ非金属的な結果を示し、その理由として 2 次元広域ホッピングの可能性を指摘している。ゲート電圧が 0 V のとき、1 つ目のデバイスでは、活性化エネルギー $\Delta E = 0.12$ meV, シート電気伝導率 $\sigma_0 = 360$ $\mu\text{S}/\square$ であり、2 つ目のデバイスでは $\Delta E = 5.9 \times 10^{-5}$ meV, $\sigma_0 = 110$ $\mu\text{S}/\square$ と求められ、アンバイポラリティを観測したデバイスの方が、 ΔE が小さいことを示している。また、このような電気伝導特性が層数不均一構造に起因するかの判断は本研究では解明できなかったことを述べている。

第 6 章「結論」では、本論文で得られた結果を総括している。要するに本論文は、液滴法で堆積したグラフェンの形状はシート状とブロック状の 2 種類あり、それらの形状や数密度に対する超音波や遠心分離処理の効果を述べている。特にシート状の構造においては、1 つのシート内において層数不均一構造をもつものが多いことを述べ、その構造をもつ数層グラフェンを機械剥離法により作製し、電気伝導を測定したところ、その特性はアンバイポラリティを示したが、その電気伝導率から広域ホッピングで伝導している可能性があることを明らかにしたと述べている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：材料物理学 専攻
Department of
学生氏名：高木 優香
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：平山 博之 教授
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：中辻 寛 准教授
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis consists of 6 chapters in Japanese, entitled “Shape Evaluation of Deposits in the Graphene Solution Liquid Droplet Method and Electrical Conductivity Measurements on Few Layer Graphene with Uneven Number of Layers”. Chapter 1 introduces background and purpose of the thesis. Graphene is high mobility material and is expected to be application to electronic devices. The droplets are used as a method of depositing graphene on a substrate. The method is suited for fabrication of graphene devices by inkjet printing. However, it is assumed that not only sheet-like graphene but also block-shaped aggregated graphene are deposited on the substrates since the graphene tend to aggregate in solution. From the view point, the purpose of this thesis is shape evaluation of deposits in the graphene solution liquid droplet method and measurement of electrical conductivity on few layer graphene with uneven number of layers. The details of graphene solution and deposition methods are shown in chapter 2. The deposits are observed by laser optical microscope, field emission scanning electron microscope and atomic force microscope. Also, the graphene FETs are fabricated by lithography and laser drawing techniques as indicated in chapter 3. As a result, two types of deposits, block-shaped aggregated graphene and sheet-like graphene, are observed in chapter 4. Most of the deposits are block-shaped so that the effect of sonication and centrifugation is used to reduce the number density of the block-shaped graphene. Moreover, it is reported that the 70-80% of sheet-like graphene has folded and stacked structures. Chapter 5 discusses the results of the electrical conductivity measurements on graphene FETs with uneven number of layers. The graphene is fabricated by mechanical exfoliation. The conductivity shows ambipolarity and the possibility of variable range hopping is pointed out. Chapter 6 summarizes the results obtained in this thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).