OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	二層及び単層カーボンナノチューブアンジップ法による単層グラフェンナノリボンの作製とその物性評価
Author(s)	福森, 稔
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67108
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

二層及び単層カーボンナノチューブ
アンジップ法による
単層グラフェンナノリボンの作製と
その物性評価

福森　稔

2017

大阪大学大学院理学研究科化学専攻

目次

第 1 章 5
1 序論 6
1-1 グラフェンナノリボンの構造 9
1-2 グラフェンナノリボンの作製法 10
1-3 アンジップについての理論的計算 13
1-4 グラフェンおよびグラフェンナノリボンの電気特性制御 14
1-5 本論文の研究目的 15
1-6 本論文の構成 16
第 2 章 25
2-1 序論 26
2-2 結果と考察 28
2-3 結論 35
2-4 実験方法 36
2-4-1 AFM 37
2-4-2 PCI-AFM 38
2-4-3 熱蒸着法による電極作製 39
3-4-4 UV リソグラフィーによる電極パターニング 40
2-4-5 EB ビーム蒸着法による電極作製 41
第 3 章 45
3-1 序論 46
3-2 結果と考察 48
3-3 結論 53
3-4 実験方法 54
3-4-1 EB リソグラフィーによる電極パターニング 55
3-4-2 スパッタリング法による電極作製 56
第 4 章 59
4-1 序論 60
4-2 結果と考察 61
4-3 結論 65
4-4 実験方法 65
第 5 章 71
5-1 序論 72
5-3 結論 78
5-4 実験方法 79

第 6 章 83
業績 88

第 1 章
序論

1 序論

現在のシリコンを用いた大規模集積回路は今日まで構造の微細化によって急速に性能を伸ばしてきたが、シリコン原子の大きさから来る微細加工の限界に近づいており、同時に性能の向上も頭打ちになると考えられる。グラフェンはシリコンの代替物として大きな可能性を秘めている。以下にグラフェンの性質と、主な先行研究について説明する。

グラフェンは炭素の同素体の一種であり、炭素原子がハニカム状に並んだ二次元構造体である。高い機械的強度、熱伝導率、スピン輸送特性をはじめとした多くの電気的、科学的に優れた性質を持ち、様々な方面への応用が期待されている。数々の優れた性質の中でも、単層のグラフェンの電子移動度は～ 10^5 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$と、シリコンの 1350 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ に比べて約 100 倍高いことで注目を浴びている。移動度が大きくなればトランジスタのスイッチング速度を早くできるため、高速半導体デバイスを実現できる材料となると考えられる。

グラフェンの存在は 1960 年代に予言された [1] が、単離したグラフェンは長い間その存在が疑問視されてきた。また、単離の困難さの問題があるものの、1970 年代の Bommel らの報告をはじめシリコンカーバイド(SiC)を加熱還元させ表面に数層のグラフェンをエピタキシャル成長させる方法 [2-4] や化学気相成長(CVD)法によりメタンを炭素源としてニッケル金属基板上に作製する方法 [5] が知られていた。

実際にグラフェンが単離されたのは 2004 年の Geim と Novoselov による報告 [6] が初めてである。彼らが 2010 年にノーベル物理学賞を受賞したことは記憶に新しい。これ以降、多数のグラフェン作製法が提案されており、以下に述べる。

グラファイトの結晶である高配向熱分解グラファイト(HOPG)を一層に剥離することができればグラフェンを作製できる。前述の Geim らはスコッチテープでグラファイトの結晶を繰り返し剥離するという単純な方法でグラフェンを作製した。これ以降、超音波によって有

機溶媒中に分散させる方法が報告されており、N-methylpyrroidone[7]がこれに適した溶媒として知られている。他にも界面活性剤で水中に分散させる方法[8]、ポリマーを用いてエタノール中に分散させる方法[9]、電気化学的手法による剥離法[10]も報告されている。また、グラファイトを硫酸･硝酸混合液中で酸化させる Hummers method などで剥離、分散させた後、ヒドラジン[11]などで還元させることで単層から数層の還元酸化グラフェンを得る方法も古くから知られている。この方法は大量合成が容易であるという利点があるが、必然的に欠陥が多くなり、高いキャリア移動度などのグラフェンとしての性質が損なわれる。酸化グラフェンを還元させる方法として、ビタミン C[12]やバクテリアによる還元法[13]、熱処理による還元法[14]、電気化学的手法[15]などが報告されている。また、カメラのフラッシュによる方法[16]レーザー照射による還元法[17]はパターン形成が可能である。

前述した SiC 上にグラファイトを合成する方法を発展させ、1 から数層のグラフェンの合成に成功している。この方法では高真空で(0001)表面の SiC 基板を加熱することでシリコン原子が昇華し、残った炭素原子がグラフェン構造を形成する。この方法は時間と温度を制御することでグラフェンの層数のコントロールが容易であり[18]、また、SiC は絶縁体であるため、合成したグラフェンを基板から剥がさずにそのままデバイスとして利用できる[19]という利点がある。

CVD 法は炭素源となるガスを基板表面で分解し、単層または数層のグラフェンを合成する方法である。この方法は合成の際に高真空が必要とせずに製膜でき、大面積化が容易であるという利点がある。CVD 法は炭素源を分解する方法の違いから熱 CVD 法とプラズマ CVD 法に大別でき、前者は比較的制御が容易であり、後者はより低温で高速に合成できる。また、CVD 法は炭素源となる分子や土台となる金属の単結晶基板の組み合わせによって多数の手法が考えられる。金属基板はニッケルと銅が一般的であり、特に銅が単層グラフェンの合成に適している[20]。他にもルテニウム[21]、コバルト[22]、鉄[23-24]、銀[25]上への合成が報告されている。それぞれの単結晶のみならず、多結晶の薄膜への大面積グラフェンの合成も試みられ

ている。また、基板を用いない合成法[26]やクオーツ[27]、サファイア[28]、Si/SiO_2[29]基板などの非金属基板上への合成も報告されている。これらは速度で金属基板上への合成に劣るが、作製されたグラフェンの品質で勝る。炭素源としてはメタン、エチレン、アセチレンなどの気体、アルコール、アセトン、ベンゼンなどの液体、アモルファスカーボン、樟脳[30]、砂糖[31]、などの固体といったさまざまな報告[1]がなされている。

CVD 法で金属基板上に合成されたグラフェンは他基板に転写することが可能である。代表的な方法として、PMMA などのポリマー薄膜を使用する手法がある。この手法では金属薄膜表面に合成したグラフェン上にポリマーのフィルムを密着させ、塩酸を用いた溶解[32]や $FeCl_2$[33]などを用いたエッチングで金属薄膜を取り除く。続けてフィルム上に残ったグラフェンを転写先の基板に貼り付け、アセトンなどの有機溶媒によってフィルムを溶解、除去する。その他の手法として、電気化学的反応[34]や酸素[35]でグラフェンと基板の間に泡を発生させる方法などが報告されている。

作製されたグラフェンは様々なデバイスへと応用されている。広い表面積や高いキャリア移動度を生かせるだけでなく、炭素は地球上に豊富にあるため、貴重なレアアースの代替になりうるという利点もある。具体的な応用例として、リチウムイオン電池[36]、燃料電池[37]、色素増感太陽電池[38]、電気二重層コンデンサ[39-40]、光検出器[41]、バイオセンサー[42-43]、多孔性薄膜[44-45]などがある。

上記のような微細加工によらない応用だけでなく、シリコンの集積回路の代替物としての応用が研究されている。その際には、今日シリコンでなされているのと同じように、ナノスケールでの加工が必要になると予想できる。例えば、グラフェンを細長い短冊状に加工したものはナノスケールの電気配線に利用できると考えられる。したがって、上述のようなナノスケールの構造を持ったグラフェンの性質を調べることは重要である。短冊状のグラフェンはグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれ、幅 10 nm まで細くしても伝導特性はほとんど変化なく、ナノ電気配線に利用することが考えられている。また、いくつかの理論的および

実験的結果は、幅 10 nm 未満の GNR はグラフェンのバンドギャップを開き、電子デバイス用途のために使用できるが、バンドギャップ形成に寄与するエッジ状態制御の限界を有することを示唆している。GNR のバンドギャップは、狭い幅の GNR における準一次元キャリア閉じ込めによるリボン幅に反比例することも報告されている。 GNR の準一次元構造の電子的性質は、それを対応するグラフェン（2-D 材料）とは異なるものにする。

1–1 グラフェンナノリボンの構造

グラフェンナノリボンの性質を決定する要素として、幅とエッジの構造がある。代表的なエッジの構造として、アームチェア型とジグザグ型が存在する。Fig. 1-1(a) はアームチェア型 GNR であり、Fig. 1-1(b) はジグザグ型 GNR である。図中の点線で囲まれた単位格子中に並んだ炭素原子の個数 N から、N aGNR、N zGNR のように表現される。例えば、Fig. 1-1 (a)は N=9、(b)は N=6 であり、それぞれ 9 aGNR、6 zGNR のように表現される。(c)はカイラル型 GNR である、エッジはジグザク型とアームチェア型の中間であり、その構造はエッジ構造の周期構造を表すカイラルベクトル(n, m)で定義される。n、m は図中の 2 つ

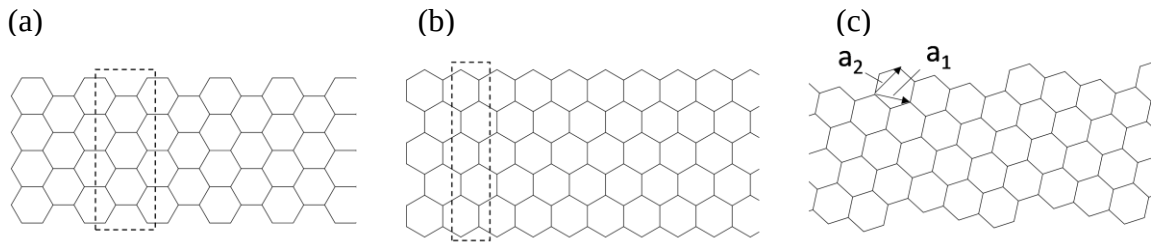


Fig. 1-1 GNR の構造の例(a)アームチェア型 GNR (b)ジグザグ型 GNR (c)カイラル型 GNR

のベクトル(a_1, a_2)の係数であり、Fig. 1-1 (c)の GNR は(3, 1)エッジを有することになる。

リソグラフィーと酸素プラズマエッチングによって作製された GNR の電気測定から、GNR のバンドギャップ Eg はおよそ

$$Eg = \frac{\alpha}{W - W'}$$

の式をみたす[46]。ここでα = 2 eV、$W' = 16$ nmである。この式は15から90 nmのGNRの測定結果から得た近似式であり、また作製途中にできた欠陥やGNRに付着した不純物の影響を受けていると考えられる。

より幅狭なGNRではエッジの構造がGNRのバンドギャップに影響する。初期の計算結果[47][47]によるとアームチェアエッジをもつGNRは$\mathrm{N} = 3\mathrm{p} - 1$のとき金属性になり、残りの場合はバンドギャップを持つ。Yangらの電子間相互作用を考慮した計算[48]によるといずれも場合もバンドギャップを持つが、その大きさは$\mathrm{CN} = 3\mathrm{p} + 1, 3\mathrm{p}, 3\mathrm{p} - 1$の順で小さくなる。その値は

$$\mathrm{Eg} = \frac{a}{w + w_0 + \delta}$$

となり、$w_o = 2.4$ Åであり、$\mathrm{N} = 3\mathrm{p} + 1, 3\mathrm{p}, 3\mathrm{p} - 1$に対して、それぞれ$\mathrm{a} = 44.4, 31.3, 14.6$ (eV Å), $\delta = 1.8, 2.9, 1.3$ (Å)が対応する。

一方ジグザグ型GNRではフェルミ準位にフラットなバンドが存在し、GNRは金属的性質を帯びると初期の計算[47]から示されてきた。これはジグザグエッジ付近に局在化した電子軌道に由来する。Yangら[48]はジグザグ型GNRにおいてもバンドギャップが発生することを示している。

1-2 グラフェンナノリボンの作製法

GNRの作製方法はカーボンナノチューブ（CNT）をアンジップする方法を含め、数多く提案されている。ここでは代表的なものを紹介する。リソグラフィー手法は、グラフェンシートを狭いGNRに切断する一般的なアプローチの1つである。 しかし、狭い幅と滑らかなエッジを持つGNRを作製するには限界がある。 しかしながら、リソグラフィー技術の進歩は著しく、良質のGNRを得ることができるようになりつつある。Zhiwenらは電子ビーム

(EB)リソグラフィー手法による制御されたエッジ状態のGNR製作を報告した。彼は欠陥の少ない10nm幅までのGNRを製作し、これはジグザグのエッジ構造を有していた[49]。この報告によれば、ジグザグ状のエッジのGNRは、ローエッジ・スキャッタリングやフォノン・モード、GNR幅に依存しない半金属的な挙動のような興味深い特性を有し、デバイス製造に適していることを示唆している。ヘリウムイオンビームリソグラフィ(HIBL)は、グラフェンから狭い幅のGNRを得るための最も優れた技術の1つである。これは、電子ビーム(EB)リソグラフィーと比較して、非常に微細な解像度と小さいスポットサイズを有する。この技術を用いて、幅10 nm未満のグラフェンナノリボンを実現することができる[50]。N. Abbasらは HIBLによって得られたGNRを用いたFETの製造を報告した。彼らは、幅5nm、長さ2μmの高密度GNRアレイを作製した[51]。さらに、作製したFETを測定し、GNRのバンドギャップを観察した。彼らは、44meVの活性化エネルギーおよび約88meVのバンドギャップを観察した。この知見は、HIBLによって得られたGNRが高品質で欠陥が少ないことを示唆している。

グラファイトを超音波処理することで GNR を作製する方法が報告されている [52]。販売されているグラファイトを 3%の水素を含むアルゴン下で 1000 ℃で 加熱したのち、PmPV (poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene))のジクロロエタン溶液中で超音波処理を行うことで GNR を作製する。この方法では GNR の幅、層数のコントロールは不可能である。多くの研究者がさまざまな方法を報告している。階段状に加工した SiC 基板上に合成する方法 [53]や、気相成長法(CVD)で銅 [54]、ニッケル [55] 薄膜上にグラフェンを成長させるという方法が存在する。この方法を応用し、シリコン基板上にニッケル電極をパターニングし、ニッケルナノロッドで電極間を架橋させる。この基板を 1 分以内に 900 ℃まで加熱し、メタンと水素の混合気体下でプラズマ処理を行うとシリコン基板とニッケルの間にグラフェン

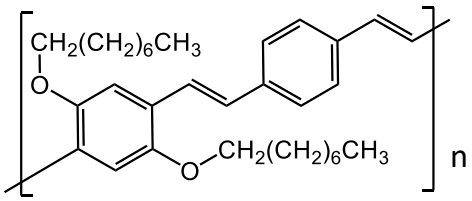


Fig. 1-2 PmPV の構造

が成長し、同時にニッケルは蒸発する[56]。この方法はGNRの幅を完全には制御できず、層数も制御できない。

ボトムアップ方式で構造制御されたGNRを作成する方法もいくつか提案されている。有機化学的手法によるGNRの合成がSchwab[57]や成田[58]らによって報告されている。これらのGNRのエッジ構造は上記のアームチェア、ジグザク、カイラル型に分類できずまた、有機溶媒への溶解性を高めるためにアルキル鎖がエッジに修飾されている。モノマーを二段階でアニール処理することによって、カップリング反応によるポリマー化と脱水素化からGNRを合成する手法が報告されている[59]。この手法では、まず、10,10'-dibromo-9,9'-bianthrylモノマーを金基板に蒸着させる段階で、臭素原子を脱離させラジカル状態にする。その後、200℃で加熱することによって基板上のモノマーが移動しカップリング反応を起こしポリマーとなる。更に400℃で加熱することで、脱水素化が起こりGNRとなる。この方法で作製されたGNRは、側面の構造がアームチェア型で、短軸方向に炭素原子が7個（$N = 7$）存在している。幅や形状の制御が可能であり、幅や形状の効果を利用して様々な電気的性質をもつGNRが作製できると報告されている。しかし、作製できるGNRの構造は限られており、長さも30 nm程と短いのが欠点である。この手法を応用し、$N = 13$のアームチェア型GNR[60]、$N = 6$のジグザグ型GNR[61]、カイラル型のエッジ構造[62]を持つGNRやホウ素ドープされたGNR[63]の作製が報告されている。

CNTを長軸方向に切り開くことはアンジップと呼ばれ、いくつかのアンジップ法が報告されている。硫酸と過マンガン酸カリウム[64]で処理する方法、ナノチューブの一部をポリマーで包み、アルゴンプラズマで残りの部分をエッチングする方法[65]、高パルス電流を多層カーボンナノチューブ(MWNT)に流してアンジップする方法[66]などがそれである。これらの方法はGNRの幅、層数が制御できない。MWNTにしか適用できないなど、本研究に利用するには適さない。SWNTからのGNR作製法として、強酸によるアンジップ[67]、水素アニー

ル法[68]、電気化学的手法[69]が報告されているが、いずれもアンジップするSWNTの割合の低さ、GNRの品質の低さ、大スケール化の困難さといった問題がある。

SWNTから構造制御されたGNRを作製するのに有望な方法として、MWNTを熱処理と超音波処理でアンジップするというものがある[70]。この方法ではMWNTに熱処理で欠陥を導入し、PmPVのジクロロエタン溶液中で超音波処理を行い、ナノチューブをアンジップする。この方法では比較的欠陥の少ないGNRを得ることができ、スムーズなエッジ構造を得られることが分かっている。私はすでに同様の手法でDWNTをアンジップし、一層ずつに剥離させること単層GNR(sGNR)を作製することに成功しており、詳細については3章以降で述べる。

1-3 アンジップについての理論的計算

アンジップのメカニズムについては詳しく分かっていない。Tangらの分子動力学計算によると[71]CNTの一部が切り開かれてもアンジップは進行せず、元のσ結合に戻る。したがって、アンジップの進行にはグラフェンのC-C結合の開裂のみならず、環境中の何らかの化学種の影響で不可逆な変化を起こしていると考えられる。現在様々なシミュレーションが試みられているが、600℃以上での水素分子付加[72]や単原子酸素の付加によるエポキシ化[73]を経るもの等実験的に報告された条件と大きく異なるものが多い。Jinlan[74]らは銅などの単原子遷移金属が触媒となり水素分子の付加的アンジップが200-300℃のスケールで起こりうることを計算で示している。

これらの理論計算はアンジップのメカニズムのみならず、原料の単層カーボンナノチューブ（SWNT）の幾何学的構造(カイラリティ)とアンジップ後のGNRの構造の関係についても考察されている。Guoらの計算[73]によるとSWNTがエポキシ酸化を経るアンジップのケースではアンンジップの方向がチューブの長軸方向に近く、なおかつアンジップ後のGNRがジグザグエッジになる場合がエポキシ酸化の際にエネルギー的に有利であるが、

SWNT の直径が大きくなると、らせん方向のエポキシ酸化とのエネルギー差は小さくなる。また、SWNT の直径が 1.4 nm 未満ではエポキシ酸素下の C-C 結合の開裂に必要なエネルギーも同じ場合で有利であるが、この直径を超えるとこの優位性はなくなる。Song[75] らはアンジップする角度がチューブの長軸に対して大きくなると、アンジップ後のらせん状のグラフェンシートが平面になる分エネルギー的に不利であるため、カイラルエッジの GNR ができると予想している。

Santos らの計算 [76] によると逆に直径が大きい MWNT がアンジップされる場合、アームチェア型の CNT がアンジップされる場合はジグザグエッジができるのは細い CNT の場合と同じだが、ジグザグ型 CNT ではジグザグエッジが支配的になるが一部がアームチェアエッジになる。カイラル型 CNT をアンジップすると主にアームチェアエッジになるが、一部がジグザグエッジになると予想されている。また、ジグザグ型 CNT のほうがアームチェア型やカイラル型より早くアンジップされると予想されている。

1-4 グラフェンおよびグラフェンナノリボンの電気特性制御

グラフェンの電気特性制御法はナノリボン化以外にも提案されている。本節では代表的なものを説明する。

シリコン基板表面をシランカップリング剤で処理し、その上にグラファイトを乗せることでグラフェン中にキャリアをドープすることができる [77]。3-アミノトリメトキシシランで処理した基板表面のアミノ基にグラフェンを接触させることで電子ドープができ、フルオロ基に接触させることで逆にホールドープを行うことができる。

二層グラフェンの上下方向に電場を加えることでバンドギャップを 0 より大きくすることができると報告されている [78]。 この方法では、バンドギャップの大きさを電場の大きさで制御できる。この方法で、バンドギャップを 0.3 eV 程度にできることが確認されている。同じく 2 層グラフェンを使用する方法として、グラフェンを異なる素材で挟む方法があり、

Hao らの計算によると、2 層のフッ素付加された窒化ホウ素と 2 層の水素付加された窒化ホウ素で 2 層グラフェンを挟むことにより、0.55eV のバンドギャップが開かれると予想されている[79]。このバンドギャップの大きさは、挟んでいる物質の静電ポテンシャルの差の大きさと、挟まれた 2 層グラフェンの層間距離が短くなり、2 層間の相互作用が大きくなることに由来する。これらの方法の欠点として、煩雑な微細加工の必要性があげられる。

グラフェンに半径が 10 nm 前後の微小な穴を高密度で導入し、グラフェンを網目状にする方法でバンドギャップ形成を実験的に確認した報告がある[80]。のグラフェンはグラフェンナノメッシュと呼ばれており、穴と穴のあいだ（ネック幅）のグラフェンを数ナノメートルの幅に調整することでバンドギャップを広げることを試みている。グラフェン表面に水素[81]、ペリレンジイミド[82] (perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-diimide)などを物理吸着させることによりバンドギャップが発生するという研究結果が存在する。これらの分子はファンデルワールス力で吸着しており、吸着分子-グラフェン間の相互作用の大きさは分子の LUMO 準位とグラフェンのフェルミエネルギー準位のエネルギー差によって決まる。吸着分子の LUMO とグラフェンのディラックポイントが近い場合のみにバンドギャップが開く。この方法はグラフェンの電子軌道を変化させないため、キャリア移動度への変化が少なく、グラフェンの特性を生かしたまま電気特性を操作できる。

1-5 本論文の研究目的

本論文では主に、CNT アンジップ法によって DWNT から高品質な GNR を作製し、有機分子の吸着などによってその電気的性質を制御、特に GNR にバンドギャップを形成させることを目的とする。また、直径が小さい SWNT をアンジップすることで、初めから半導体的性質をもった GNR の作製を行う。また、CNT アンジップ法の際に用いる分散剤ポリマー PmPV を、PmPV の部分構造を持つほかの化合物で代用し、アンジップを試みることで、アンジップのメカニズムについての考察することを目的とする。

1-6 本論文の構成

本論文は 7 つの章から構成される。第 1 章はグラフェンおよびグラフェンナノリボンについての先行研究を紹介する。

第 2 章では 2 層カーボンナノチューブ(DWNT)からのアンジップ法による sGNR の作製法及び平面有機分子である C15-NDI と GNR の複合体の電気的性質の測定結果について説明する。

第 3 章は sGNR と平面分子 HAT-CN6 の複合体の作製と、その電気的性質の測定について説明する。

第 4 章は SWNT からのアンジップ法による GNR の作製方法と SWNT の構造とアンジップしやすさの関係、および作製された GNR の電気的性質の測定結果について説明する。

第 5 章では既知の安価な化合物を用いてラジカル開始剤や重合禁止剤の DWNT のアンジップの可能性を調べた結果及び、また、CNT アンジップのメカニズムについての考察を行う。

第 6 章では本論文全体の結論について述べる。

References

1. Weiss, N. O.; Zhou, H.; Liao, L.; Liu, Y.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene: an emerging electronic material. *Adv. Mater.* **2012,** *24* (43), 5782-825.

2. Bommel, V. A. J.; Crombeen, J. E.; Tooren, V. A., LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. *Surf. Sci.* **1975,** *48* (2), 463-472.

3. Forbeaux, I.; Themlin, J. M.; Debever, J. M., Heteroepitaxial graphite on6H−SiC(0001):Interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B* **1998,** *58* (24), 16396-16406.

4. Forbeaux, I.; Themlin, J. M.; Debever, J. M., High-temperature graphitization of the 6H-SiC face. *Surf. Sci.* **1999,** *442* (1), 9-18.

5. Karu, A. E.; Beer, M., Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films. *J. Appl. Phys.* **1966,** *37* (5), 2179-2181.

6. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004,** *306* (5696), 666-9.

7. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **2008,** *3* (9), 563-8.

8. Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J., Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (10), 3611-20

9. Liang, Y. T.; Hersam, M. C., Highly concentrated graphene solutions via polymer enhanced solvent exfoliation and iterative solvent exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2010,** *132* (50), 17661-3.

10. Wang, J.; Manga, K. K.; Bao, Q.; Loh, K. P., High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (23), 8888-91.

11. Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S., Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* **2009,** *9* (4), 1593-7.

12. Gao, J.; Liu, F.; Liu, Y.; Ma, N.; Wang, Z.; Zhang, X., Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chem. Mater.* **2010,** *22* (7), 2213-2218.

13. Advanced …Chemical Vapor …Angewandte ChemieCarbonHigh-temperature graphitization of the 6H-SiC Full-size image (0001) faceNanotechnologyAkhavan, O.; Ghaderi, E.,

Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon* **2012,** *50* (5), 1853-1860.

14. Rafiee, M. A.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N., Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano* **2009,** *3* (12), 3884-90.

15. Shao, Y.; Wang, J.; Engelhard, M.; Wang, C.; Lin, Y., Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.* **2010,** *20* (4), 743-748.

16. Cote, L. J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J., Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J. Am. Chem. Soc.* **2009,** *131* (31), 11027-32.

17. Strong, V.; Dubin, S.; El-Kady, M. F.; Lech, A.; Wang, Y.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B., Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices. *ACS Nano* **2012,** *6* (2), 1395-403.

18. Norimatsu, W.; Kusunoki, M., Transitional structures of the interface between graphene and 6H–SiC (0001). *Chem. Phys. Lett.* **2009,** *468* (1-3), 52-56.

19. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108* (52), 19912-19916.

20. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y. J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (8), 574-8.

21. Sutter, P.; Hybertsen, M. S.; Sadowski, J. T.; Sutter, E., Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru(0001). *Nano Lett.* **2009,** *9* (7), 2654-60.

22. Ramon, M. E.; Gupta, A.; Corbet, C.; Ferrer, D. A.; Movva, H. C.; Carpenter, G.; Colombo, L.; Bourianoff, G.; Doczy, M.; Akinwande, D.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K., CMOS-compatible synthesis of large-area, high-mobility graphene by chemical vapor deposition of acetylene on cobalt thin films. *ACS Nano* **2011,** *5* (9), 7198-204.

23. An, H.; Lee, W. J.; Jung, J., Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Curr. Appl. Phys.* **2011,** *11*, S81.

24. John, R.; Ashokreddy, A.; Vijayan, C.; Pradeep, T., Single- and few-layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition. *Nanotechnol.* **2011,** *22* (16), 165701.

25. Kiraly, B.; Iski, E. V.; Mannix, A. J.; Fisher, B. L.; Hersam, M. C.; Guisinger, N. P., Solid-source growth and atomic-scale characterization of graphene on Ag(111). *Nat. Commun.* **2013,** *4*.

26. Wang, X.; You, H.; Liu, F.; Li, M.; Wan, L.; Li, S.; Li, Q.; Xu, Y.; Tian, R.; Yu, Z.; Xiang, D.; Cheng, J., Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. *Chem. Vapor Depos.* **2009,** *15* (1-3), 53-56.

27. Chen, J.; Guo, Y.; Jiang, L.; Xu, Z.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wu, B.; Hu, W.; Yu, G.; Liu, Y., Near-equilibrium chemical vapor deposition of high-quality single-crystal graphene directly on various dielectric substrates. *Adv. Mater.* **2014,** *26* (9), 1348-53.

28. Hwang, J.; Kim, M.; Campbell, D.; Alsalman, H. A.; Kwak, J. Y.; Shivaraman, S.; Woll, A. R.; Singh, A. K.; Hennig, R. G.; Gorantla, S.; Rummeli, M. H.; Spencer, M. G., van der Waals epitaxial growth of graphene on sapphire by chemical vapor deposition without a metal catalyst. *ACS Nano* **2013,** *7* (1), 385-95.

29. Chen, J.; Wen, Y.; Guo, Y.; Wu, B.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wang, D.; Yu, G.; Liu, Y., Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (44), 17548-51.

30. Ravani, F.; Papagelis, K.; Dracopoulos, V.; Parthenios, J.; Dassios, K. G.; Siokou, A.; Galiotis, C., Graphene production by dissociation of camphor molecules on nickel substrate. *Thin Solid Films* **2013,** *527*, 31-37.

31. Ruan, G.; Sun, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M., Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano* **2011,** *5* (9), 7601-7.

32. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* **2009,** *9* (1), 30-5.

33. Lin, Y. C.; Jin, C.; Lee, J. C.; Jen, S. F.; Suenaga, K.; Chiu, P. W., Clean transfer of graphene for isolation and suspension. *ACS Nano* **2011,** *5* (3), 2362-8.

34. Wang, Y.; Zheng, Y.; Xu, X.; Dubuisson, E.; Bao, Q.; Lu, J.; Loh, K. P., Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS Nano* **2011,** *5* (12), 9927-33.

35. Gorantla, S.; Bachmatiuk, A.; Hwang, J.; Alsalman, H. A.; Kwak, J. Y.; Seyller, T.; Eckert, J.; Spencer, M. G.; Rummeli, M. H., A universal transfer route for graphene. *Nanoscale* **2014,** *6* (2), 889-96.

36. Li, Y.; Wu, J.; Chopra, N., Nano-carbon-based hybrids and heterostructures: progress in growth and application for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.* **2015,** *50* (24), 7843-7865.

37. Hu, P.; Liu, K.; Deming, C. P.; Chen, S., Multifunctional graphene-based nanostructures for efficient electrocatalytic reduction of oxygen. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015,** *90* (12), 2132-2151.

38. Singh, E.; Nalwa, H. S., Graphene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review. *Sci. Adv. Mater.* **2015,** *7* (10), 1863-1912.

39. Li, Z.; Liu, Z.; Sun, H.; Gao, C., Superstructured Assembly of Nanocarbons: Fullerenes, Nanotubes, and Graphene. *Chem. Rev.* **2015,** *115* (15), 7046-117.

40. Xu, Y.; Shi, G.; Duan, X., Self-Assembled Three-Dimensional Graphene Macrostructures: Synthesis and Applications in Supercapacitors. *Acc. Chem. Res.* **2015,** *48* (6), 1666-75.

41. Zhao, H.; Guo, Q.; Xia, F.; Wang, H., Two-dimensional materials for nanophotonics application. *Nanophotonics* **2015,** *4* (1).

42. Nehra, A.; Pal Singh, K., Current trends in nanomaterial embedded field effect transistor-based biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **2015,** *74*, 731-43.

43. Nanda, S. S.; Papaefthymiou, G. C.; Yi, D. K., Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2015,** *40* (5), 291-315.

44. Xu, Q.; Xu, H.; Chen, J.; Lv, Y.; Dong, C.; Sreeprasad, T. S., Graphene and graphene oxide: advanced membranes for gas separation and water purification. *Inorg. Chem. Front.* **2015,** *2* (5), 417-424.

45. Liu, G.; Jin, W.; Xu, N., Graphene-based membranes. *Chem. Soc. Rev.* **2015,** *44* (15), 5016-30.

46. Han, M. Y.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P., Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2007,** *98* (20), 206805.

47. Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B* **1996,** *54* (24), 17954-17961.

48. Yang, L.; Park, C. H.; Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2007,** *99* (18), 186801.

49. Shi, Z.; Yang, R.; Zhang, L.; Wang, Y.; Liu, D.; Shi, D.; Wang, E.; Zhang, G., Patterning graphene with zigzag edges by self-aligned anisotropic etching. *Adv Mater* **2011,** *23* (27), 3061-5.

50. Lemme, M. C.; Bell, D. C.; Williams, J. R.; Stern, L. A.; Baugher, B. W.; Jarillo-Herrero, P.; Marcus, C. M., Etching of graphene devices with a helium ion beam. *ACS Nano* **2009,** *3* (9), 2674-6.

51. Abbas, A. N.; Liu, G.; Liu, B.; Zhang, L.; Liu, H.; Ohlberg, D.; Wu, W.; Zhou, C., Patterning, characterization, and chemical sensing applications of graphene nanoribbon arrays down to 5 nm using helium ion beam lithography. *ACS Nano* **2014,** *8* (2), 1538-46.

52. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **2008,** *319* (5867), 1229-1232.

53. Sprinkle, M.; Ruan, M.; Hu, Y.; Hankinson, J.; Rubio-Roy, M.; Zhang, B.; Wu, X.; Berger, C.; de Heer, W. A., Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (10), 727-31.

54. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H.; Song, Y.; Kim, Y.-J.; Kim, K.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (8), 574-578.

55. Kim, K.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S.; Kim, J.; Kim, K.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009,** *457* (7230), 706-710.

56. Kato, T.; Hatakeyama, R., Site- and alignment-controlled growth of graphene nanoribbons from nickel nanobars. *Nat. Nanotechnol.* **2012,** *7* (10), 651-656.

57. Schwab, M. G.; Narita, A.; Osella, S.; Hu, Y.; Maghsoumi, A.; Mavrinsky, A.; Pisula, W.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Beljonne, D.; Feng, X.; Mullen, K., Bottom-Up Synthesis of Necklace-Like Graphene Nanoribbons. *Chem. Asian J.* **2015,** *10* (10), 2134-8.

58. Narita, A.; Verzhbitskiy, I. A.; Frederickx, W.; Mali, K. S.; Jensen, S. A.; Hansen, M. R.; Bonn, M.; De Feyter, S.; Casiraghi, C.; Feng, X.; Mullen, K., Bottom-up synthesis of liquid-phase-processable graphene nanoribbons with near-infrared absorption. *ACS Nano* **2014,** *8* (11), 11622-30.

59. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **2010,** *466* (7305), 470-473.

60. Chen, Y.-C.; de Oteyza, D. G.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F., Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors. *ACS Nano* **2013,** *7* (7), 6123-6128.

61. Ruffieux, P.; Wang, S.; Yang, B.; Sanchez-Sanchez, C.; Liu, J.; Dienel, T.; Talirz, L.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Dumslaff, T.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* **2016,** *531* (7595), 489-92.

62. Han, P.; Akagi, K.; Federici Canova, F.; Mutoh, H.; Shiraki, S.; Iwaya, K.; Weiss, P. S.; Asao, N.; Hitosugi, T., Bottom-up graphene-nanoribbon fabrication reveals chiral edges and enantioselectivity. *ACS Nano* **2014,** *8* (9), 9181-7.

63. Cloke, R. R.; Marangoni, T.; Nguyen, G. D.; Joshi, T.; Rizzo, D. J.; Bronner, C.; Cao, T.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R., Site-Specific Substitutional Boron Doping of Semiconducting Armchair Graphene Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2015,** *137* (28), 8872-5.

64. Kosynkin, D.; Higginbotham, A.; Sinitskii, A.; Lomeda, J.; Dimiev, A.; Price, B.; Tour, J., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **2009,** *458* (7240), 872-876.

65. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **2009,** *458* (7240), 877-80.

66. Shinde, D.; Debgupta, J.; Kushwaha, A.; Aslam, M.; Pillai, V., Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (12), 4168-4171.

67. Cataldo, F.; Compagnini, G.; Patané, G.; Ursini, O.; Angelini, G.; Ribic, P. R.; Margaritondo, G.; Cricenti, A.; Palleschi, G.; Valentini, F., Graphene nanoribbons produced by the oxidative unzipping of single-wall carbon nanotubes. *Carbon* **2010,** *48* (9), 2596-2602.

68. Talyzin, A. V.; Luzan, S.; Anoshkin, I. V.; Nasibulin, A. G.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Mikoushkin, V. M.; Shnitov, V. V.; Marchenko, D. E.; Noreus, D., Hydrogenation, purification, and unzipping of carbon nanotubes by reaction with molecular hydrogen: road to graphane nanoribbons. *ACS Nano* **2011,** *5* (6), 5132-40.

69. John, R.; Shinde, D. B.; Liu, L.; Ding, F.; Xu, Z.; Vijayan, C.; Pillai, V. K.; Pradeep, T., Sequential electrochemical unzipping of single-walled carbon nanotubes to graphene ribbons revealed by in situ Raman spectroscopy and imaging. *ACS Nano* **2014,** *8* (1), 234-42.

70. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (5), 321-5.

71. Tang, C.; Guo, W.; Chen, C., Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2011,** *83* (7).

72. Tsetseris, L.; Pantelides, S. T., Graphene nano-ribbon formation through hydrogen-induced unzipping of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2011,** *99* (14), 143119.

73. Guo, Y.; Jiang, L.; Guo, W., Opening carbon nanotubes into zigzag graphene nanoribbons by energy-optimum oxidation. *Phys. Rev. B* **2010,** *82* (11).

74. Wang, J.; Ma, L.; Yuan, Q.; Zhu, L.; Ding, F., Transition-Metal-Catalyzed Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes into Narrow Graphene Nanoribbons at Low Temperature. *Angew. Chem.* **2011,** *123* (35), 8191-8195.

75. Song, Z.; Mu, X.; Luo, T.; Xu, Z., Unzipping of carbon nanotubes is geometry-dependent. *Nanotechnol.* **2016,** *27* (1), 015601.

76. Santos, R. P. B.; Perim, E.; Autreto, P. A. S.; Brunetto, G.; Galvao, D. S., On the unzipping of multiwalled carbon nanotubes. *Nanotechnol.* **2012,** *23* (46), 465702.

77. Yan, Z.; Sun, Z.; Lu, W.; Yao, J.; Zhu, Y.; Tour, J., Controlled modulation of electronic properties of graphene by self-assembled monolayers on SiO2 substrates. *ACS nano* **2011**.

78. Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M.; Zettl, A.; Crommie, M.; Shen, Y.; Wang, F., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **2009,** *459* (7248), 820-823.

79. Hao, J.; Huang, C.; Wu, H.; Qiu, Y.; Gao, Q.; Hu, Z.; Kan, E.; Zhang, L., A promising way to open an energy gap in bilayer graphene. *Nanoscale* **2015,** *7* (40), 17096-17101.

80. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene nanomesh. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (3), 190-194.

81. Balog, R.; Jørgensen, B.; Nilsson, L.; Andersen, M.; Rienks, E.; Bianchi, M.; Fanetti, M.; Laegsgaard, E.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Sljivancanin, Z.; Besenbacher, F.; Hammer, B.; Pedersen, T.; Hofmann, P.; Hornekaer, L., Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat. Mater.* **2010,** *9* (4), 315-319.

82. Kozlov, S.; Viñes, F.; Görling, A., Bandgap engineering of graphene by physisorbed adsorbates. *Adv. Mater.* **2011,** *23* (22-23), 2638-2643.

第２章

二層カーボンナノチューブアンジップ法による単層グラフェンナノリボンの作製と平面有機分子 C15-NDI による電気特性制御

DWNT から単層グラフェンナノリボン（sGNR）を製造する簡単な手法を開発した。[1] DWNT に 500 ℃でのアニーリングによって欠陥を導入し、アンジップするために超音波処理を用いた。アンジップされた DWNT は dGNR に変化した。さらなる超音波処理により、dGNR が 2 枚の sGNR へと剥離した。 高速遠心分離機を用いて精製し、作製された GNR の 90%以上が sGNR であることを確認した。平面分子であるナフタレンジイミド（NDI）のナノ粒子を得られた sGNR に吸着させることで電気的特性に誘起される変化を調べた。sGNR の I-V 曲線の形状は、吸着した NDI ナノ粒子の数によって変化した。 これは、sGNR の NDI 吸着領域付近のネック部にバンドギャップが存在することを示唆している。

2-1 序論

グラフェンの卓越した二次元電子系が発見[2]されて以来、それは様々な用途に使用されるようになってきた。グラフェンのキャリア移動度は非常に高いため(2×10^5 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)[3-4]、高周波数で動作する必要があるトランジスタのシリコン代替品として使用できる。

大面積グラフェンシートは、SiC / Si ウェハ上に回路をうまく製造するために使用されてきた[5]。一方、グラフェンベースのデバイスや配線の微細化に伴い、グラフェンナノリボン（GNR）、特に sGNR の電気的特性を調べることが重要になっている。リソグラフィー[6-7]および化学的プロセス[8]を含む GNR を製造するいくつかの方法が報告されている。大量に GNR を合成する一般的な方法は、溶液中で CNT を直接アンジップすることである[9-13] この技術による sGNR の合成は、溶液中[14]の MWNT、層数 m≧3 をアンジップし、得られる mGNR の層の 1 つを剥離することにより得られる。また、溶液中の SWNT をアンジップすることによって直接 sGNR を得ることができたので、5 章で報告する。これは、本研究では、sGNRs の幅が 10nm 未満であるため、sGNRs が半導体様の特性を示すことから、sGNRs の有機性ナノ粒子の吸着による sGNRs の電気的性質に誘導される変化に焦点を当てたからである。この研究では、MWNT の代わりに DWNT をアンジップして幅 15～50nm の半金属

sGNR を得た。

本研究では、高収量で sGNR を得るための方法を考案することを目的とした。以前の研究で行われてきたこととは対照的に、出発材料として DWNT を MWNT の代わりに使用した。DWNT をアンジップすると dGNRs が得られ、さらなる超音波処理によって 2 本の独立した sGNR に容易に分離することを見出した。

この研究のもう一つの目的は、平面分子のナノ粒子が吸着されたときに sGNR の電気的特性がどのように影響を受けるかを調べることである。バンドギャップを含む sGNR の電気的性質を制御することは、グラフェンベースのエレクトロニクスの開発にとっても重要である。

グラフェンのバンド構造を制御する方法はあまり報告されていない。 1 つの方法において、 グラフェンのバンド構造は、異なる距離で様々なサイズの周期的な穴（「メッシュ」と呼ばれる）を作製することにより形成することによって制御される [15]。この方法はグラフェンベースのエレクトロニクスの開発において画期的なものであるが、そのようなナノメッシュのデバイスの構造は非常に複雑であり、デバイスの製造には時間がかかる。従って、グラフェンの電気的特性を制御するより容易な方法を見出すことが不可欠である。

グラフェン上の有機分子のナノ粒子の吸着粒子数を調節することによって GNR の電気特性の制御をしようと試みた。これまで私の所属するグループでは、独立した一本の SWNT の電気的特性を吸着有機ナノ粒子が影響するにより制御できることを既に報告している。5,15-bispentylporphyrinato Zinc（II）（ポルフィリン）のナノ粒子が SWNT に吸着されると、ナノ粒子を通じた伝導が Fowler-Nordheim tunnelling 伝導 [16] になる。一方、N,N’-bis(n-alkyl)tetracarbonatenaphthalenediimide (Cx-NDI、x はアルキル側鎖中のメチレン基の数)の吸着時に、伝導がショットキー伝導 [17] に変化する。 これらの違いは、ポルフィリン分子（ドナー）および Cx-NDI 分子（アクセプター）の最高占有分子軌道(HOMO)および最低非占有分子軌道(LUMO)レベルの差に起因すると考えられる。さらに、これらの粒子によるグラフェ

ンの電気的特性変化を明らかにすることも興味が深い。グラフェンサンプルの I-V 特性も測定した。グラフェンの電気的特性は、吸着ナノ粒子の数を制御するだけで制御可能であることが分かった。

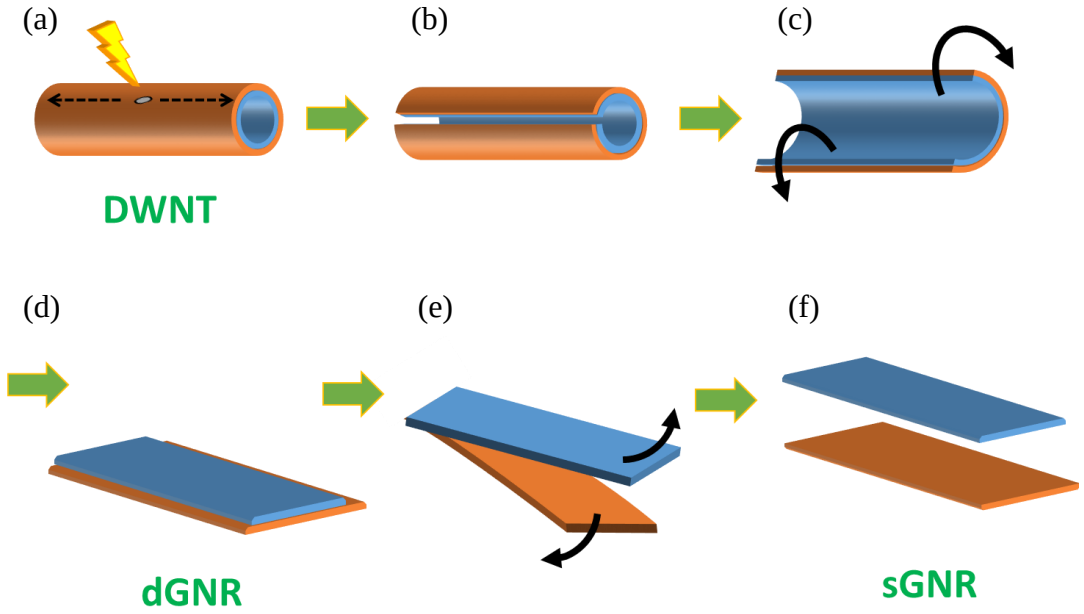


Fig. 2-1 二層カーボンナノチューブ(DWNT)から単層グラフェンナノリボン(sGNR)を得るための手順。(a)熱処理によって DWNT に欠陥が導入され、(b)超音波処理によって欠陥を起点にアンジップが始まる。(c)DWNT は完全にアンジップされ、(d)平らな 2 層 GNR(dGNR)が得られる。(e)超音波処理を続けることで dGNR は 2 枚の独立した sGNR に分割され、(f) sGNR は遠心分離によって精製される。DWNT の外径と内径の差のため DWNT の外側の層から得られた sGNR(赤)は内側から得られたもの（青）よりわずかに幅が広い。この図は Sci. Rep. より引用、改変した。©Springer Nature 2015.[1]

2-2 結果と考察

AFM 像から出発物質である DWNT の長さは 1000 nm 以上であり、直径は 3 から 15 nm であることが分かった。(Fig.2-1(a)) DWNT を 500 ℃で加熱した後、超音波処理を行うとアンジップされ、dGNR になった。(Fig. 2-2(b)) DWNT の外側のみがアンジップされて残った

SWNT は観測されなかった。このことからアンジップされた DWNT はすべて dGNR になったと考えられる。dGNR の高さは 1.6 nm であり、過去の報告と一致した。[13] この値は理論値よりもやや大きく、その原因として SiO_2 基板の表面粗さと GNR の構造欠陥の sp3 炭素が考えられる。Fig. 2-2(c) は dGNR が剥離し 2 枚の sGNR に分かれ、Y 字になった部分の AFM 画像である。このような状態の GNR を Y 字型 GNR と呼び、s 及び dGNR と区別する。Y 型 GNR の二層部分である直線 AA'部分の高さは 1.64 nm、幅 33.8 nm であった。同様に直線 BB'においては右側の sGNR は高さ 0.87 nm、幅 31.2 nm であり、左側の sGNR は高さ 0.62 nm、幅 34.2 nm であった。(Fig. 2-2(c),(e),(f)) これらの値は AFM のラインプロファイルから決定されたものであり、幅の値は AFM カンチレバーの先端の丸みの影響で実際の値より大きくなるが、同一画像内の相対的な値の差は比較可能である。カンチレバー先端の丸みからくる GNR 幅の測定誤差はこの条件では 0.5 nm 未満だと予想される [18] 。Fig.2-2(c)は DWNT の内側および外側の CNT から作製された sGNR の AFM 像である。左側の sGNR は右側のものより 3 nm 幅が狭い。これは DWNT の内側のチューブから作製された sGNR は外側由来のものより幅が狭くなるためである。このことから、左側の sGNR は DWNT の内側のチューブ由来であり、右側は外側のチューブ由来である。加えて、左側の sGNR が右側より厚く見えるのは、これが上部の dGNR 部分の上層からきているため、基板表面に完全に吸着していないためである。左右の sGNR の幅の差はおよそ 3 nm であり、DWNT の 2 層のチューブの直径の差の 1 nm に対応する。最後に、ラマン測定によって Radial Breathing Mode が観測されなったことから、アンジップ処理後の GNR サンプル中に DWNT は残存せず、sGNR が高収率で得られたことが確かめられた。(Fig. 2-3)

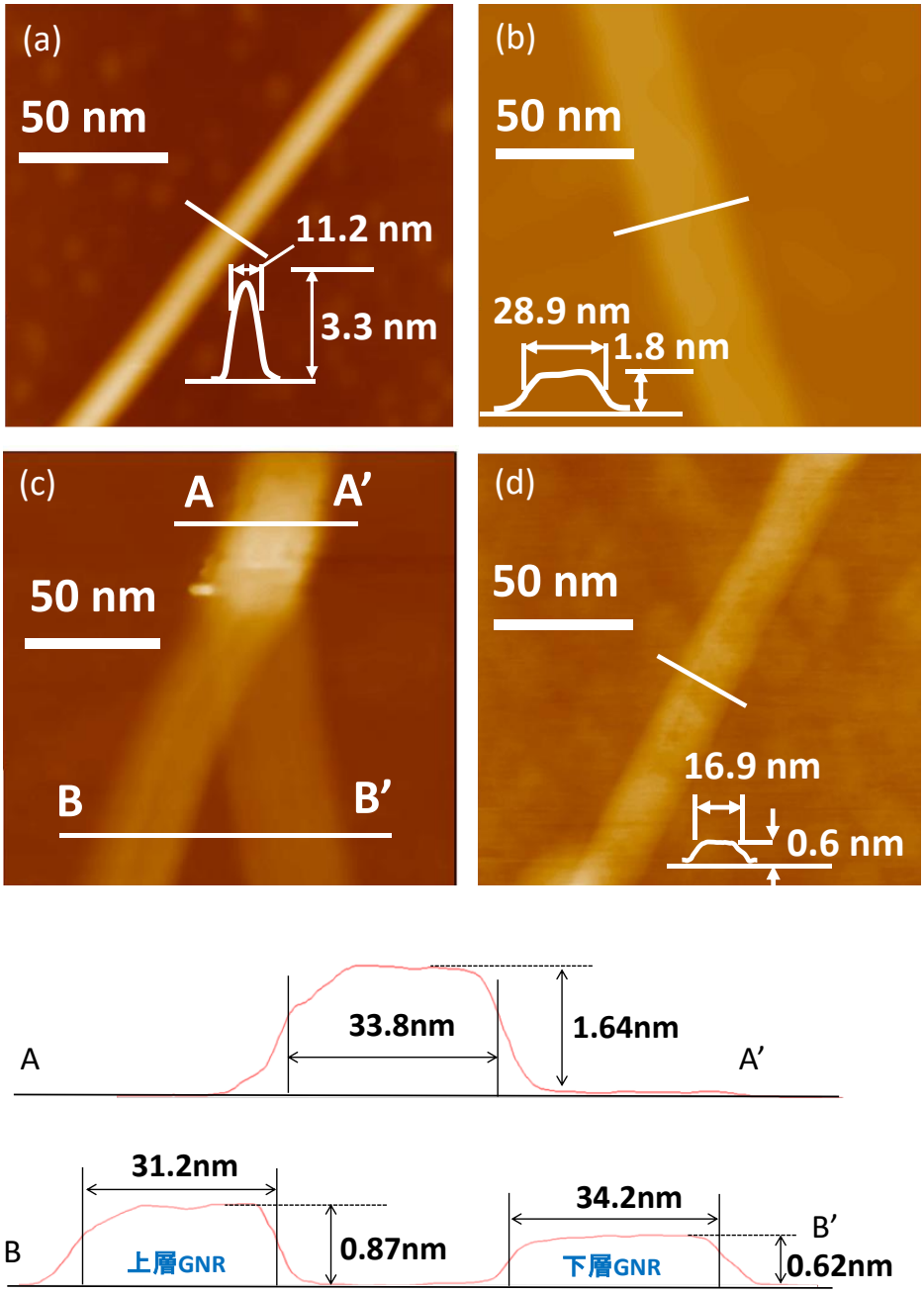


Fig. 2-2 (a) 出発物質である DWNT、(b) DWNT をアンジップして得られた dGNR、(c) dGNR が分割されて 2 本の sGNR になっている部分、(d) 作成された sGNR の AFM 像。スケールバーはいずれも 50 nm。(e) (c)における dGNR の部分の A-A に対応するラインプロファイル。dGNR の高さと幅はそれぞれ 1.64 nm と 33.8 nm。(f) B-B’に対応するラインプロファイル。左側の sGNR の高さと幅はそれぞれ 0.87 nm と 33.8 nm。右側はそれぞれ 0.62 nm と 34.2 nm。(a,b,d)の挿入図は白線部の高さのラインプロファイルを表している。この図は Sci. Rep. より引用、改変した。©Springer Nature 2015.[1]

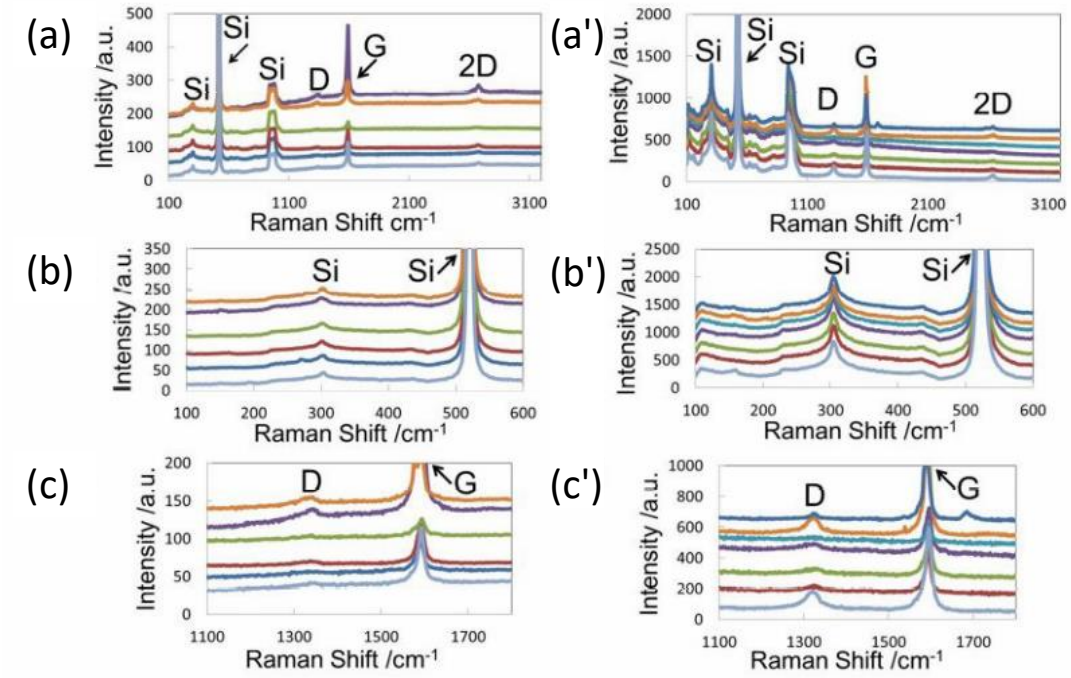


Fig. 2-3　同じ試料から得られたラマンスペクトル。(a,b,c)は励起波長 532 nm、(a’,b’,c’)は 633 nm のレーザーによって得られた。(b)、(b’)は 100-600 cm^{-1} を、(c)、(c’)は 1100-1800 cm^{-1} を拡大したもの。 radial breathing mode (RBM)に対応するピークが見られないので、これらの結果から GNR は高い純度を有していると結論付けることができる。この図は Sci. Rep. より引用、改変した。©Springer Nature 2015.[1]

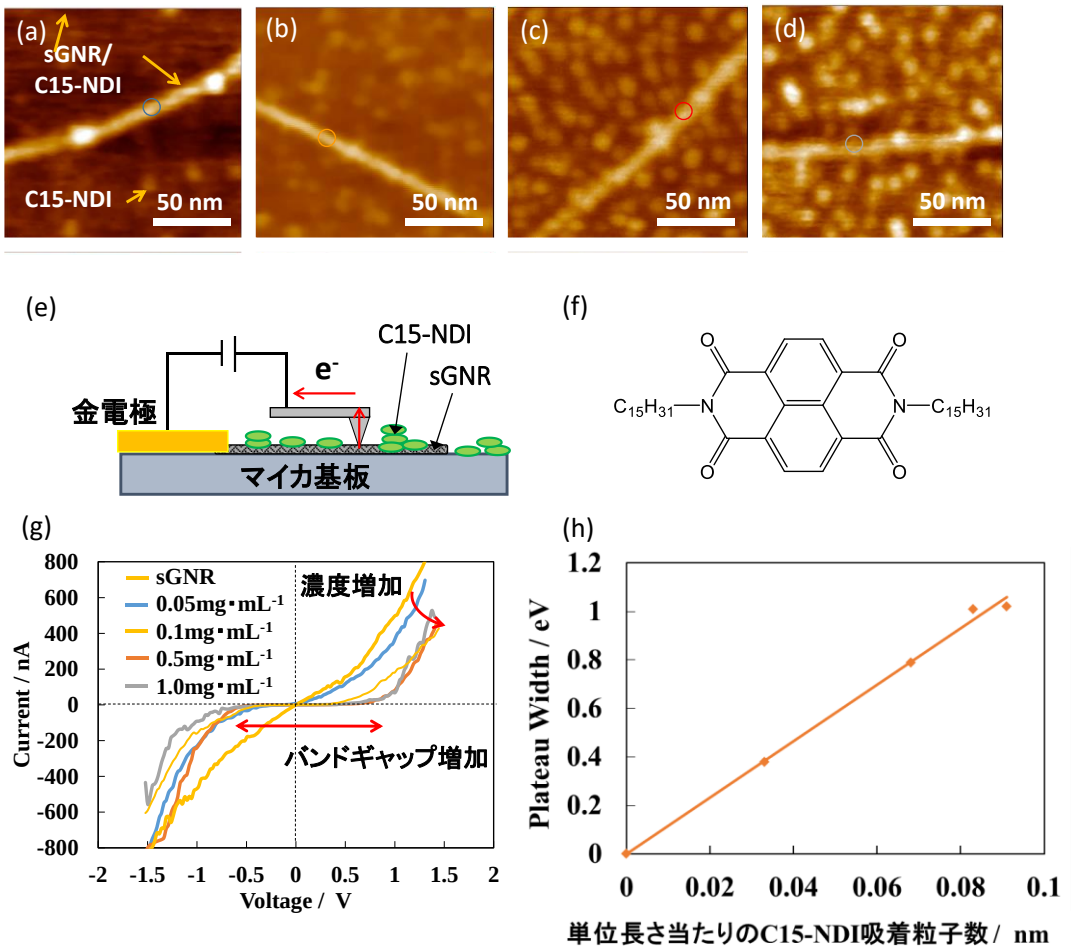


Fig. 2-4 (a)-(d) C15-NDI 溶液を滴下することによって sGNR に NDI のナノ粒子を吸着させた後の AFM 像。溶液の濃度はそれぞれ、(a) 0.05 g･L^{-1}、(b) 0.1 g･L^{-1} (c) 0.5 g･L^{-1}、(d) 1.0 g･L^{-1} に対応する。(e) NDI が吸着した sGNR の PCI-AFM による電流-電圧測定の概略図。(f) C15-NDI の分子構造。(g) それぞれの濃度の C15-NDI 溶液に対応する C15-NDI/sGNR 複合体の電流-電圧曲線。溶液の濃度が上がるにつれて、(i)電流量が次第に減少し、(ii)プラトー幅が増加した。(h)プラトー幅と sGNR に吸着した C15－NDI ナノ粒子の sGNR の単位長さ当たりの個数の関係。立体障害のため、単位長さ当たりに吸着できるナノ粒子の個数の上限はおよそ 0.1 である。 この図は Sci. Rep. より引用、改変した。©Springer Nature 2015.[1]

したがって、sGNR を得る上で DWNT は MWNT より出発原料として適していることを確かめることができた。これは DWNT の直径が MWNT より小さいため、隣り合う炭素原子同士の結合角が小さくなり、炭素原子間に働くばね定数が大きくなるためである。このことから、DWNT はより多くのエネルギーを蓄えていることが考えられる。このエネルギーは

CNT が長軸方向にアンジップされる際に使用される。DWNT から得られた sGNR 及び dGNR の電流電圧特性を測定したところ、いずれも半金属性の挙動を示した。続けて C15-NDI 溶液を GNR を有する基板に滴下したところ、平面分子である C15-NDI はナノ粒子となって sGNR 表面に吸着した。この sGNR/C15-NDI 複合体の電流電圧特性を測定した。Fig. 2-4(a)-(d) は濃度を変化させた C15NDI 溶液を滴下し、GNR 表面に NDI 粒子を吸着させた複合体の AFM 画像である。C15-NDI の濃度を増加させることによって基板表面と GNR 表面に吸着した NDI ナノ粒子数が増加した。滴下溶液の濃度を変化させた各 GNR/C-15NDI 複合体の電流電圧特性を PCI-AFM を用いて測定した。電流電圧曲線の dI/dV ＝0の部分の幅は複合体のプラトー幅と呼ばれている。滴下した C15-NDI 溶液の濃度が増加するにつれて、電流値が減少し、プラトー幅が増加した。Fig. 2-4(h) はプラトー幅と GNR に吸着したナノ粒子の単位長さあたりの個数の関係である。プラトー幅は吸着粒子の単位長さあたりの個数に比例することが分かった。加えて、吸着粒子の量は滴下溶液の濃度がおよそ 1.0 $g \cdot L^{-1}$ に達したときに最大値に到達することが分かった。集められたデータには sGNR のバンド構造についての情報が含まれていた。FET 測定から GNR は p 型半導体性の物質に変化していることが分かる。しかし、プラトー幅が直接的にバンドギャップを示すものではない。プラトー幅が吸着したナノ粒子の数に応じて変化する理由は次のように説明できる。ナノ粒子が吸着した位置は電子がトラップされ、局在化している。ナノ粒子にトラップされた電子は伝導に寄与せず、GNR の粒子が吸着していない部分でのホール伝導が主に起こっている。この現象はグラフェンナノメッシュにおける“ネック”部分の伝導に酷似している [15]。 伝導経路は吸着したナノ粒子が大きくなるほど狭くなる。また、実質的な幅か狭くなると GNR のバンドギャップが半導体性の物質に酷似することが報告されている [19]。これが C15-NDI のナノ粒子が GNR 表面に吸着した際に半金属性から半導体性へと変化した主な理由であると考えられる。この考察が正しいかを確かめるためにバックゲート型の

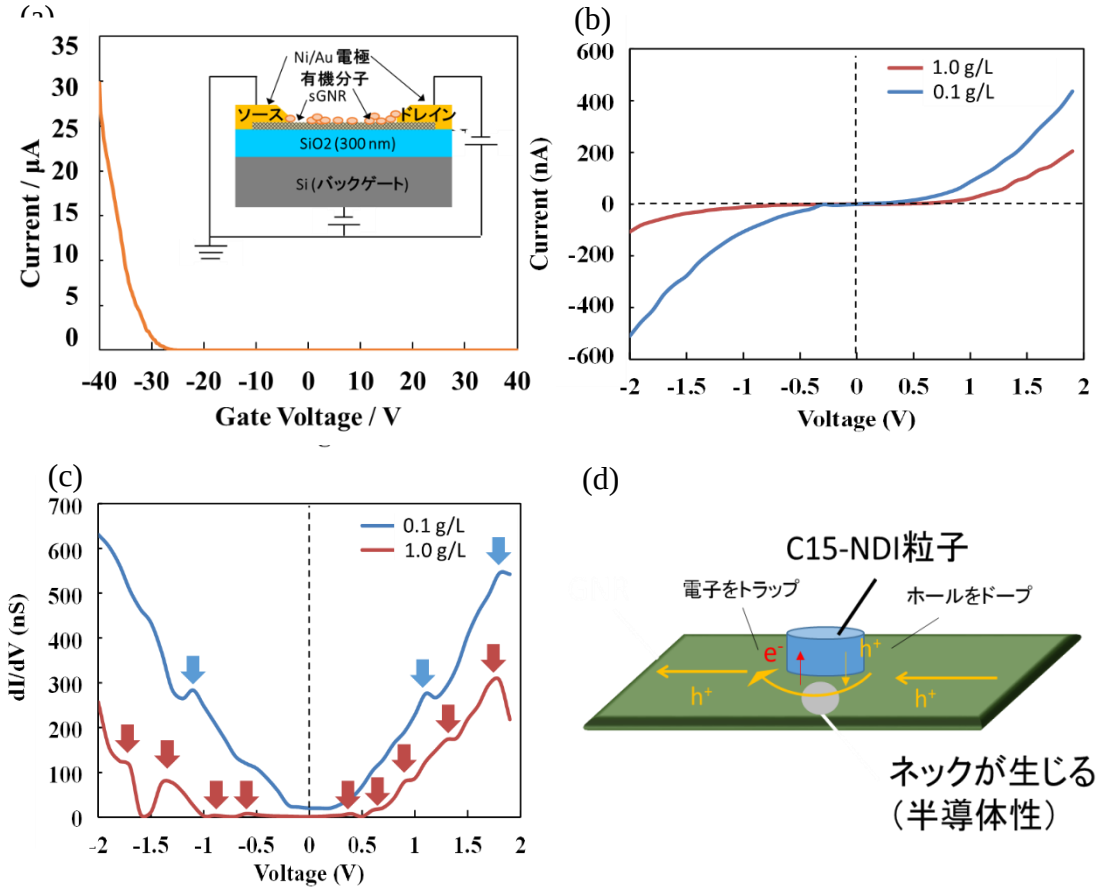


Fig. 2-5 FET 測定の結果 (a)C15-NDI/sGNR 複合体のゲート特性。sGNR は NDI ナノ粒子の吸着後 p 型半導体性の挙動を示した。挿入図は測定に用いられたバックゲート型 FET の構造を示している。(b)Vg = 0 の時の C15-NDI/GNR 複合体の電流-電圧曲線。それぞれ C15-NDI の濃度が 0.1 g･L^{-1},1.0 g･L^{-1} の時に対応する。(c) (b)から得られた微分抵抗値の値。0.1 g･L^{-1} の溶液から得られた曲線は 3 つのピークがあるのに対して、1.0 g･L-^{1} 溶液から得られた曲線は 9 つのピークを有している。これらのピークは Zener トンネリング様の現象が起こっていることを示しており、NDI が吸着した sGNR にバンドギャップが生じていることを強く示唆している。(d)NDI が吸着した sGNR 中の電荷移動の概略図。NDI ナノ粒子が電子をトラップし、電流は sGNR のネック部分を流れる。この図は Sci. Rep. より引用、改変した。©Springer Nature 2015.[1]

FET 構造を作成し、４プローバーシステムを用いて(Fig. 2-5(a))電流-電圧曲線の分析を行った。Fig. 2-5(b) は GNR/C15-NDI 複合体の FET 構造から得られた電流-電圧曲線である。滴化した C15-NDI 溶液の濃度は 0.1 及び 1.0 g･L^{-1} である。電流-電圧曲線から得られた微分抵抗(dI/dV)曲線は図(c)に示している。0.1 g･L^{-1} に対応するグラフは 3 個のピークを示してい

る。一方で、1.0 g･L^{-1} に対応するグラフは 9 個のピークを含んでいる。これらの矢印で示しているピークは測定中に急激に電流が変化したこと（Kink と呼ぶ）を示している。

これらの Kink の発生によって、C15-NDI ナノ粒子の吸着のために GNR のネック部分でバンドギャップがネック構造の周りで開いたと推測できる。これには以下の理由が考えられる。NDI が吸着した GNR には数か所の抵抗が高い場所(ネックと前述したもの)が存在する。なぜならホールが GNR の長軸方向を短い距離に区切っているからである。この場合、GNR 全体に電圧がかかったとき、一部の電圧しかネックの抵抗値が高い部分にかからない。すべての高抵抗なネック部分は Zener トンネリング様の現象を引き起こす。このようなトンネル現象が起こるとき、GNR を通る電流は急激に増加し、I-V 曲線における Kink を引き起こす。これはバンドギャップが乗り越えるのに十分小さいためである。したがってこの乗り越えによって dI/dV 曲線にピークがみられるようになる。要約すれば、I-V カーブ中の Kink の数が系中でトンネル現象が起こっている回数と一致する。さらに、トンネル現象の回数と NDI が吸着した GNR 中の半導体性ネックの個数が一致する。言い換えると、トンネル現象の存在は GNR が一つのバンドギャップを持つことよりも強く示唆されている。したがって、GNR 上に吸着している C15-NDI ナノ粒子の個数を変化させることで GNR のバンドギャップをコントロールできると結論できる。これはネックの数を変えることで変化させることができる。この仮説は Fig. 3-5(a)で示される p 型半導体の挙動を示した FET 測定の結果から強く補強される。

今回使用された吸着した C15-NDI ナノ粒子の個数を変えることで GNR の電気的性質、特にバンドギャップを開く方法はグラフェンを使用したナノデバイスの実現の一助となるだろう。

2-3 結論

DWNT は MWNT よりアンジップによる sGNR 作製に適した原料だと示された。DWNT

をアンジップすることで 2 層 GNR が作られ、これが剥離することで sGNR になる。sGNR の電気的性質は C15-NDI 吸着ナノ粒子の個数を変えることでコントロールできる。この方法は GNR にバンドギャップを発生させる有望な方法である。バンドギャップは GNR に吸着した C15-NDI ナノ粒子の周りのネック構造にできる。この方法によって従来型の半導体デバイスより優れたデバイスを開発できるだろう。NDI が吸着した GNR の電流-電圧曲線のプラトー幅は吸着した C15-NDI ナノ粒子の個数に比例して変化する。さらに GNR の電気的性質も変化し、C15-NDI ナノ粒子の吸着後は半金属性から p 型半導体性になる。

2-4 実験方法

2 層 GNR 及び sGNR は超音波処理法により得られた。これは過去の報告を参考にした[10]。DWNT は化学気相成長法(CVD)により作成された直径 3-15nm のものを購入し(Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.)、MWNT の代わりに原料として使用した。DWNT を大気中で 500 ℃に加熱し、欠陥を導入した。これを 7.5mg の PmPV を溶解した 20ml のジクロロエタン溶液中に分散させた。37kHz, 600W の超音波処理により熱処理後の DWNT が高品質の 2 層 GNR に変化した。さらに、超音波の強さを保ったまま時間を 30 分から 16 時間に延ばすことで、2 層 GNR の各層が剥離し、sGNR が得られた。この分散液を 45620G (20000 rpm; TOMY Suprema21 High Speed Centrifuge)で 2 時間遠心分離し、アンジップされなかった残余 DWNT とアモルファスカーボンなどの原料に混在した不純物を除去した。上澄み液を劈開したマイカまたは SiO_2 基板上に滴下し、その基板を 350℃で 1 時間加熱し、PmPV を取り除いた。RENISHAW inVia ReCex / Stream Line システムおよび 633 および 785nm 励起レーザーを用いた Horiba HR800 システムを使用して、sGNR をラマン分光法により測定した。 sGNR の電気的特性は、点接触電流イメージング原子間力顕微鏡法（PCI-AFM）[20-21] (2-4-2 及び 2-4-3 節)およびバックゲート型電界効果トランジスタ（FET）構造を用いて測定した。 上述のアンジップのプロセスを Fig. 2-1 に示す。

次に、有機分子 C15-NDI のトルエン溶液を、以前に報告された方法[21]のように sGNR を有する基版上にキャストした。 溶媒の蒸発中、C15-NDI の自己組織化ナノ粒子が、π-π スタッキングにより sGNR 上に形成された。 複合体の電気的特性は、PCI-AFM と、3 探針システム(Lakeshore, ProbeStation TTP)を用いたバックゲート付き 3 電極 FET 構造によっても測定された。 Ni 5 nm/ Au 30 nm の電極は、 紫外(UV)リソグラフィーによって作製された。(3-5-4 及び 3-5-5 節) 測定は、NI-488.2 プロトコルに従った GPIB-SCSI ボードを介してコンピュータに接続された Advantest R6245 2 チャネル I-V ソースモニタで制御された。 データは、Igor Pro 4.0 (WaveMetrics)ソフトウェアを使用して収集された。

2-4-1 AFM

原子間力走査プローブ顕微鏡(AFM)は物質のナノ構造を調べるための強力なツールである。この測定法では試料と探針（カンチレバーと呼ばれる）との間にかかる原子間力をカン

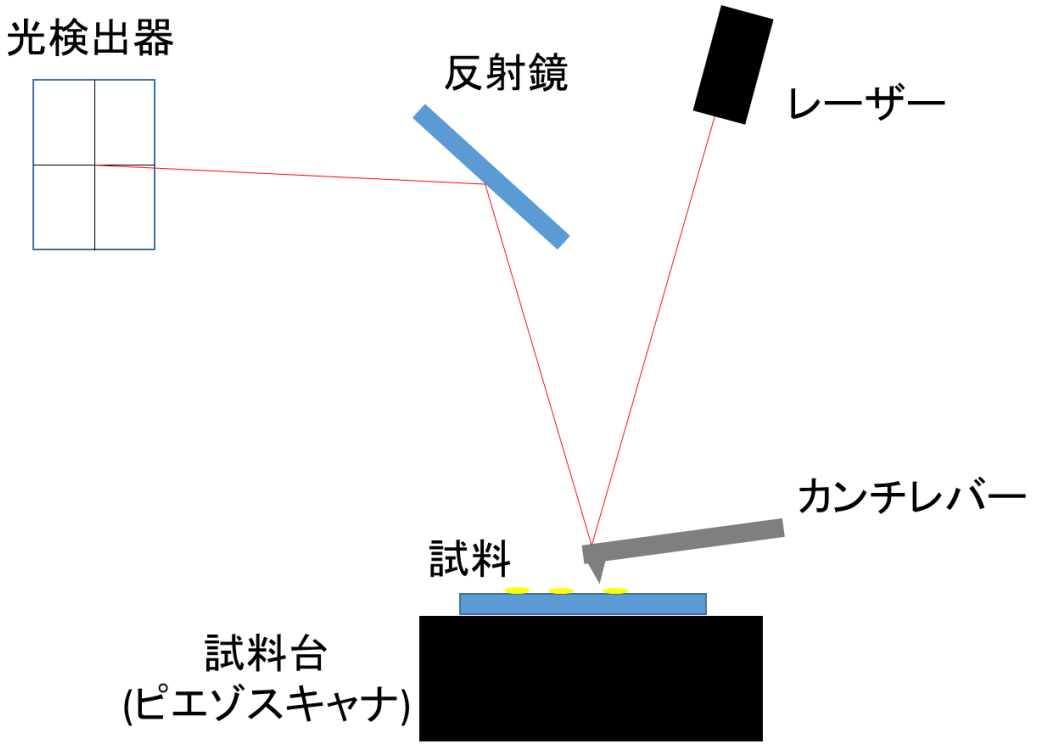


Fig. 2-6 AFM の構造の概略図。カンチレバーは測定試料の凹凸に応答してたわむ。カンチレバーの先端に当たったレーザー光は、たわみに対応して反射光が光検出器に当たる位置が移動する。試料台はピエゾスキャナになっており、xy 方向に移動し、試料の 3 次元情報を得ることができる。

チレバーのたわみとして検知する。Fig. 2-6 が AFM の構造の概略図である。カンチレバーの先端にはレーザー光が当てられ、カンチレバーのからの反射光が検出器の中央に当たるように調節される。カンチレバーのたわみはレーザー光が光検出器に当たる位置のずれとして検出される。AFM による測定方法は大別してカンチレバーのたわみを一定に保って走査するコンタクトモード、カンチレバーが試料に対して水平に動くように走査し、カンチレバーのたわみを検知するノンコンタクトモード、カンチレバーを一定周波数で振動させたまま走査し、試料の凹凸を振幅の変化として検知するタッピングモードが存在する。コンタクトモードは分解能が高いが、試料を引きずってしまうことがあり粒子、ナノ材料などの動きやすい試料、また、探針との摩擦で試料を破壊してしまうため軟らかい試料の測定には不向きである。ノンコンタクトモードでは原子分解能が得られるが、探針を引力領域まで近づける必要があるため凹凸の大きい試料の測定には不向きである。タッピングモードは前述に 2 種類の測定モードに対して分解能では劣るが、比較的凹凸の大きい試料を測定でき、探針と試料の摩擦を無視できることから動きやすい試料を測定するのに向いている。本論文における測定対象は比較的動きやすいナノ材料である GNR であるので、測定方法にタッピングモードを選択した。

2-4-2 PCI-AFM

点接触電流イメージング(PCI-)AFM[22]は試料のナノ構造と電気物性を同時に測定する手段である。PCI-AFM での測定のためには、Fig. 2-7 の様に基板の半分に金を蒸着させ、電極にした試料を用意する。また、探針は表面にプラチナなどを蒸着させた導電性のものを使用する。PCI-AFM では前述のタッピングモードによる高さの測定の後、カンチレバー探針の振動を停止させ、試料表面に探針を接触させる。探針を試料へ接触させた状態で電圧を印加し、電流-電圧特性を記録する。この高さ測定と電流-電圧測定をピエゾによる xy 方向の移動によって128 × 128点に対して行う。Fig. 2-7(c) の時の様に一部が金電極で覆われたナノ構造

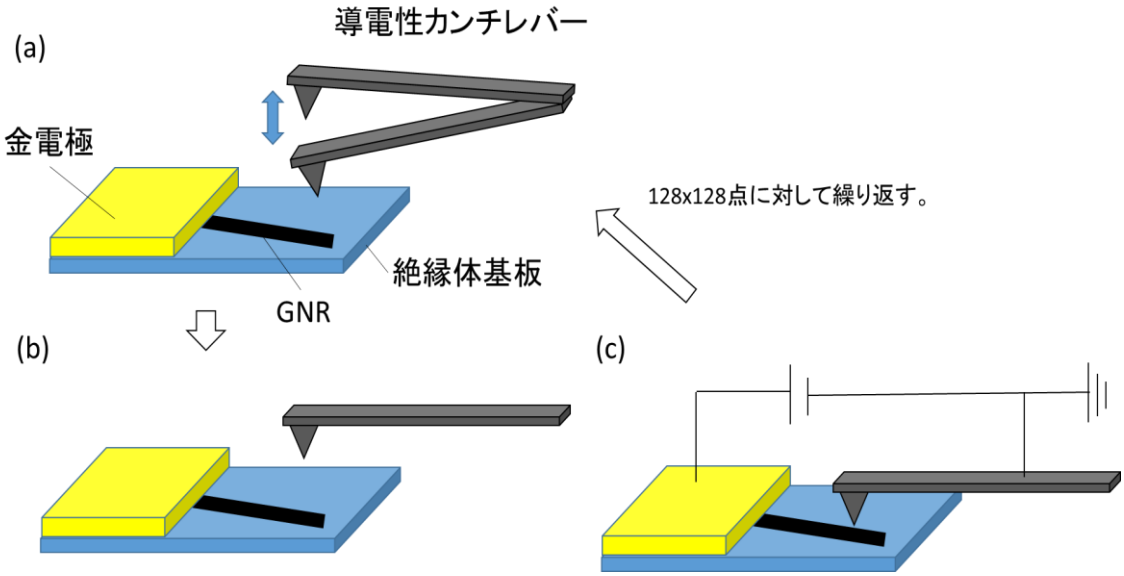


Fig. 2-7 PCI-AFM による測定のの概略図。(a)AFM のタッピングモードによる測定で高さ情報を得、(b)カンチレバーの振動を停止させ、(c)カンチレバーを試料に押し付け、電圧を印加し、電流-電圧特性を測定する。(a)-(c)を 128x128 点に対して繰り返し行い、AFM 像と電流-電圧特性を同時に得ることができる。

体(本論文では GNR)に探針が接触したとき、探針と金電極の間に電流が流れ、ナノ構造体の電気特性を測定することができる。

2-4-3 熱蒸着法による電極作製

Fig. 2-8 自作蒸着装置の外観

GNR を表面に分散させた SiO_2 またはマイカ基板を試料ホルダーに乗せ、適切な大きさに切ったカバーガラスで基板の半分を覆い、試料がカバーガラスと試料ホルダーに挟まれた状態になるようにクリップで挟み、試料を固定した。試料ホルダーを研究室で自作された蒸着装置(Fig. 2-8) の真空チャンバー内に入れ、真空度を1.0×10^{-4} Pa 未満にし、るつぼ内の金を電熱線で加熱、蒸発させ、試料基板のカバーガラスで覆われていない部分に 30 nm の厚さの金を堆積させた。蒸着レートは 80 pm/s とし、そのモニタリングは水晶振動子式膜厚計によって行われた。

3-4-4 UV リソグラフィーによる電極パターニング

Fig. 2-9 紫外線照射用マスクアライナーの外観

FET 測定のために UV リソグラフィーで電極作製を行い、バックゲート型 FET を作製した。この節ではその手順について述べる。本研究ではネガ型レジストである OFPR800-50cP（東京応化工業）および AZ5214E （AZ Electronic Materials）を使用した。作製した基板上に展開された GNR 上に電極を取り付けた。まず、GNR を分散させた SiO_2 基板をアセトン、エタノールで洗浄を行った。洗浄後、基板の前処理としてヘキサメチルジシラザン（東京応化工業製 OAP）を 4000 rpm、10s でスピンキャストした。次に、一層目のフォトレジスト（OFPR800-50cP）を 5500 rpm、60 s でスピンキャスト後、90 ℃のホットプレートで 60 s 加熱を行った。加熱後の基板に二層目のフォトレジスト（AZ5214E）を 4500 rpm、60 s でスピンコーティングした後、90 ℃のホットプレートで 60 s 加熱を行った。基板と電極パターン用のマスクとの接触を良くするために、エタノールで基板角部のレジストを除去した。マスク及び基板を紫外線照射用マスクアライナー（MA-20, ミカサ株式会社）(Fig. 2-9)に装着し紫外線を 0.4 s 照射後、120 ℃のホットプレートで 90 s 加熱を行った。加熱後、基板を 30 s 水浸し 4.5 s 全露光を行った。露光後、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 %水溶液（現像液）に浸し 60 s 超音波洗浄を行った。現像が不十分な場合、さらに 30 s 現像液で洗浄を行った。現像後、120 ℃のホットプレートで 120 s 加熱を行った。現像後の基板は、電子線(EB)蒸着装置を用いて Ni を蒸着した後、(条件は 2-4-2 節参照)、Au を蒸着した。金蒸着後の基板は、フォトレジスト剥離液（ジメチルスルホキシド 60%,N-メチル-2-ピロリド 40%）に浸漬させリフトオフを行った。

2-4-5 EB ビーム蒸着法による電極作製

UV リソグラフィーによって電極の形状をパターニングした SiO_2 基板を試料ホルダーにセットし、真空チャンバー内に入れ、内部の圧力を1.0×10^{-4} Pa 未満に下げ、続けて蒸着を行った。本節で使用した蒸着装置はキャノンアネルバ社製の L-045E 多目的小型蒸着装置であり、蒸着レート及び最終的な堆積膜厚は内蔵のコンピュータによって制御された。Ni を

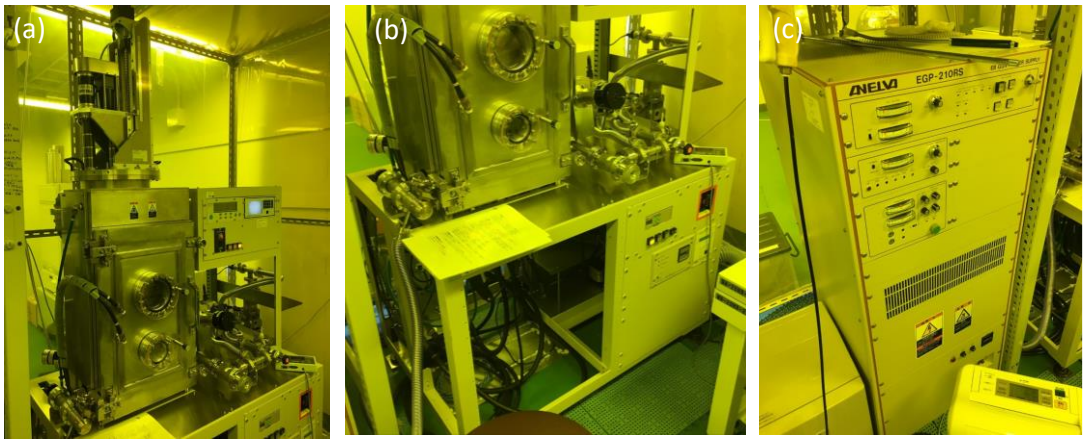


Fig. 2-10 キャノンアネルバ社製の L-045E 多目的小型蒸着装置（a）基板ホルダー回転装置、真空チャンバー、蒸着レート制御装置、ターボ分子ポンプを含む上部と（b）真空装置制御パネルを含む下部及び (c) EGP-210RS 電子銃電源。

5 nm、Au を 30 nm の順で堆積させ、蒸着レートはいずれも 80 pm/s であった。

References

1. Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T. K.; Ogawa, T., Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015,** *5*, 12341.
2. Novoselov, K. S., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004,** *306* (5696), 666.
3. Orlita, M.; Faugeras, C.; Plochocka, P.; Neugebauer, P.; Martinez, G.; Maude, D. K.; Barra, A. L.; Sprinkle, M.; Berger, C.; de Heer, W. A.; Potemski, M., Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2008,** *101* (26), 267601.
4. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **2008,** *146* (9-10), 351-355.
5. Lin, Y. M.; Dimitrakopoulos, C.; Jenkins, K. A.; Farmer, D. B.; Chiu, H. Y.; Grill, A.; Avouris, P., 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* **2010,** *327* (5966), 662.
6. Chen, Z.; Lin, Y.-M.; Rooks, M. J.; Avouris, P., Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E* **2007,** *40* (2), 228-232.
7. Tapaszto, L.; Dobrik, G.; Lambin, P.; Biro, L. P., Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nat. Nanotechnol.* **2008,** *3* (7), 397-401.
8. Campos-Delgado, J.; Romo-Herrera, J. M.; Jia, X.; Cullen, D. A.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Ren, Z.; Smith, D. J.; Okuno, Y.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Endo, M.; Terrones, H.; Dresselhaus, M. S.; Terrones, M., Bulk production of a new form of sp(2) carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano. Lett.* **2008,** *8* (9), 2773-8.
9. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (5), 321-325.
10. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **2009,** *458* (7240), 877-80.
11. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **2009,** *458* (7240), 872-6.
12. Terrones, M., Materials science: Nanotubes unzipped. *Nature* **2009,** *458* (7240), 845-846.
13. Shinde, D. B.; Debgupta, J.; Kushwaha, A.; Aslam, M.; Pillai, V. K., Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (12), 4168-71.

14. Tao, C.; Jiao, L.; Yazyev, O. V.; Chen, Y.-C.; Feng, J.; Zhang, X.; Capaz, R. B.; Tour, J. M.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Dai, H.; Crommie, M. F., Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nat. Phys.* **2011,** *7* (8), 616-620.

15. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene nanomesh. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (3), 190-194.

16. Tanaka, H.; Yajima, T.; Kawao, M.; Ogawa, T., Electronic Properties of a Single-Walled Carbon Nanotube/150mer-Porphyrin System Measured by Point-Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006,** *6* (6), 16441648.

17. Tanaka, H.; Hong, L.; Fukumori, M.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Tanaka, D.; Ogawa, T., Influence of nanoparticle size to the electrical properties of naphthalenediimide on single-walled carbon nanotube wiring. *Nanotechnol.* **2012,** *23* (21), 215701.

18. Sikora, A., Correction of structure width measurements performed with a combined shear-force/tunnelling microscope. *Meas. Sci. Technol.* **2007,** *18* (2), 456-461.

19. Shimizu, T.; Haruyama, J.; Marcano, D. C.; Kosinkin, D. V.; Tour, J. M.; Hirose, K.; Suenaga, K., Large intrinsic energy bandgaps in annealed nanotube-derived graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2011,** *6* (1), 45-50.

20. Otsuka, Y.; Naitoh, Y.; Matsumoto, T.; Kawai, T., Point-contact current-imaging atomic force microscopy: Measurement of contact resistance between single-walled carbon nanotubes in a bundle. *Appl. Phys.Lett.* **2003,** *82* (12), 1944-1946.

21. Tanaka, H.; Yajima, T.; Matsumoto, T.; Otsuka, Y.; Ogawa, T., Porphyrin Molecular Nanodevices Wired Using Single-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2006,** *18* (11), 1411-1415.

22. Yajima, T.; Tanaka, H.; Matsumoto, T.; Otsuka, Y.; Sugawara, Y.; Ogawa, T., Refinement of conditions of point-contact current imaging atomic force microscopy for molecular-scale conduction measurements. *Nanotechnol.* **2007,** *18* (9), 095501.

第３章

平面有機分子 HAT-CN6 による単層グラフェンナノリボンの電気特性制御

本章では、吸着分子として hexaazatriphenylenehexacarbonitrile（HAT-CN6）を用いることにより、簡単な方法で単層グラフェンナノリボン（sGNR）にバンドギャップを形成させることを目指した[1]。 sGNR は、DWNT をアンジップすることで作製したのち、HAT-CN6 のアセトン溶液中を滴下し、sGNR の電子特性を変化させた。次に、電界効果トランジスタ構造を用いて、また点接触電流イメージング原子間力顕微鏡法によって sGNR の電気的特性を測定した。この結果は、ナノ粒子および分子の吸着された部分に電子捕獲部位が形成され、吸着された領域付近に sGNR のネック構造が形成したことに由来する。 したがって、sGNR 上のキャリアは、ネック領域を通過するだけであり、これは幅が狭い sGNR をキャリアが移動する場合とよく似ている。このような狭い sGNR では、ネック領域の周りにキャリアが閉じ込められ、半導体となる。作製された半導体性 sGNR は、電子デバイスに広く使用されることが期待される。

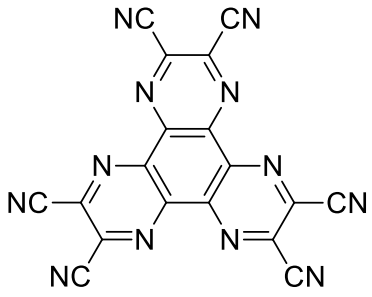
3-1 序論

グラフェンは、ナノスケールデバイスの高いキャリア移動度とスピン伝導度のために有望な二次元材料として浮上してきた[2]。特に、優れたスイッチング速度と高い電気伝導度のために、エレクトロニクス材料として提案されてきた。しかし、オン/オフ電流比が低いため、電界効果トランジスタ（FET）ベースのデバイスにはグラフェンを適用するには制限がある[3]。したがって、グラフェンの微細加工は、GNR としても知られている幅の狭いグラフェンなどのトランジスタおよび配線用途にとって重要となる。そこで、CNTs のアンジップ[4-5]、GNR へのグラフェンのエッチング[6]、化学合成[7-8]、など GNR を得るためにいくつかの方法が検討されている。 しかし、GNR の幅、アスペクト比、密度、アラインメントの正確な制御は依然として課題である。

さらに、10 nm を超える幅を有する GNR は、半金属的挙動（ゼロバンドギャップ半導体）を示し、室温ではトランジスタとして使用することができない。以前の報告では、幅が 10nm

未満の GNR は擬一次元の電荷キャリア閉じ込めを示し、高いキャリア移動度とオンオフ比で有限のバンドギャップが開かれることが強調されている [9]。高いキャリア平均自由行程(carrier-free mean path、MFP)と移動度のために、GNR は電気配線とトランジスタに適した候補となっている [10]。このため、従来の研究では、ナノメッシュ化 [11]、化学修飾 [12-13]、デュアルゲート構造 [14]、ヘリウムイオンビームによるグラフェンへの欠陥の導入 [15] などによるグラフェンのバンドギャップ形成が報告されている。sGNR は、特に、半導体デバイス技術におけるそれらの応用のために、幅広い注目を集めている。しかしながら、sGNR の合成および sGNR デバイスの特性の変更は、依然として最も難しい課題である。 CNT のアンジップに伴うバンドギャップの形成を示唆する報告はわずかにある [16]。しかしながら、DWNT をアンジップすることによって得られた sGNR のバンドギャップ形成のための効果的な方法はこれまで報告されていない。

本研究では、超音波処理により DWNT から高い収率での sGNR の作製に成功した。 得られた sGNR 溶液を基材上に滴下した。 次いで、電気測定のために電子線リソグラフィー法を用いて電極を作製し、FET デバイスを作製した。 次に、hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile（HAT-CN6, Scheme 3-1）のアセトン溶液を製造したデバイス上にキャストして、sGNR の電気的特性を変化させた。 結果、吸着された HAT-CN6 ナノ粒子の近くの狭い幅領域で sGNR のバンドギャップ形成を暗示する。 この分子ナノ粒子は、最小非占有分子軌道（LUMO）エネルギー準位が約 4.4eV と強いアクセプターである [17]。



Scheme 3-1 HAT-CN6 の構造式

3-2 結果と考察

Fig. 3-1 は、sGNR 上に吸着された HAT-CN6 ナノ粒子を確認するために観察された原子間力顕微鏡（AFM）画像を示す。観察の結果、粒子吸着前の sGNR の高さは 0.54～0.62nm であった。おそらく sGNR の高さの変化の理由は、基板の表面粗さによるものであった。

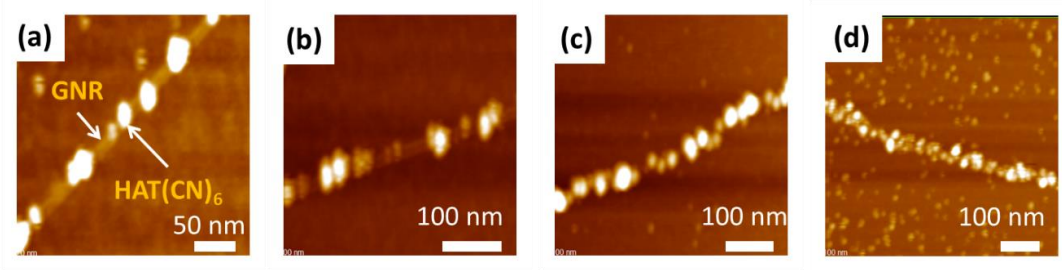


Fig. 4-1 粒子が吸着した sGNR の AFM 像。(a) GNR に HAT-CN6 溶液(10^{-7} mol / L)を滴下し、GNR の幅より大きなナノ粒子を吸着させたもの。(b) HAT-CN6 の濃度を 10^{-6} mol / L としたもの。より小さいナノ粒子が形成されている。(c)HAT-CN6 の濃度を 10^{-5} mol / L としたもの。(d)HAT-CN6 の濃度を 10^{-4} mol / L としたもの。より多くのナノ粒子が吸着している。この図は Nanotechnology より引用、改変した。©IOP Publishing　2017.[1] Copyright Clearance Center より転載の許可を得た。

さらに、異なる濃度のアセトン中の HAT-CN6 を sGNR 上にキャストし、sGNR の電気的特性に対する HAT-CN6 ナノ粒子の吸着量の影響を明らかにした。Fig. 3-1(a)-(d)の AFM 画像は、HAT-CN6 濃度がそれぞれ 10^{-7},10^{-6},10^{-5},10^{-4} mol / L である試料で観察された。 AFM 画像の輝点は、sGNR 上の吸着されたナノ粒子である。 AFM の結果は、アセトン中の HAT-CN6 の濃度が増加するにつれて、単位長さ当たりの吸着されたナノ粒子の数もまた増加することを明確に確認した。 sGNR と HAT-CN6 との強力な π の強相互作用により、ナノ粒子は sGNR 上に容易に吸着され、自己組織化分子ナノ粒子と sGNR の複合体を形成することができる [17]。

次のステップでは、4 つの異なる濃度で調製したナノ粒子/sGNR 複合体試料を点接触電流イメージング(PCI-)AFM [18] を用いて測定を行った。sGNR 上に堆積した異なる HAT-CN6 濃

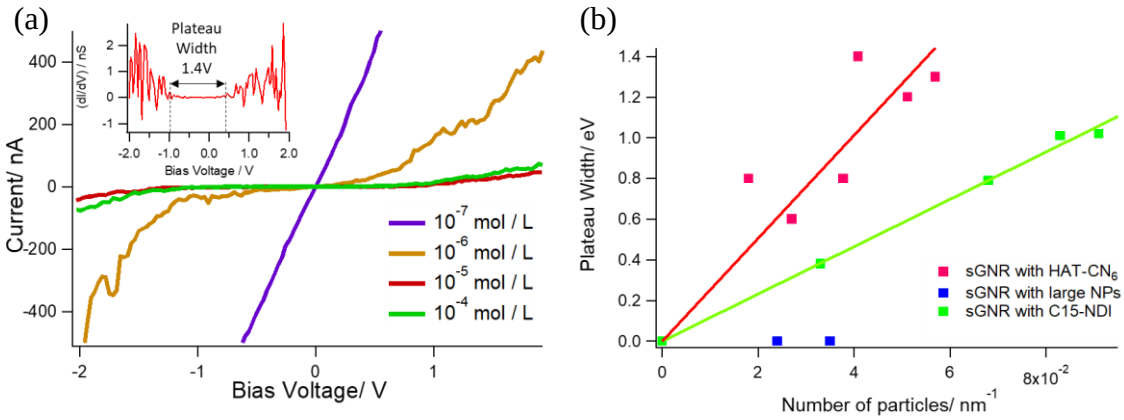


Fig. 3-2 PCI-AFM による測定の結果。(a)各濃度の HAT-CN6 の濃度の試料から得られた電流-電圧曲線。挿入図は 10^{-4} mol/L 試料の電流-電圧曲線を微分して得られた dI/dV 曲線。1.4 V のプラトー幅を示している。(b)吸着粒子数に対するプラトー幅の関係の C15-NDI と HAT-CN6 の場合の比較。この図は Nanotechnology より引用、改変した。©IOP Publishing 2017.[1] Copyright Clearance Center より転載の許可を得た。

度を用いて室温でサンプルから得られた PCI-AFM 結果を Fig. 3-2(a)に示す。10^{-7} mol / L の HAT-CN6 濃度を有するデバイスから得られた電流電圧（I-V）の結果によれば、デバイスは依然として金属特性を示しているが、10^{-6},10^{-5} および 10^{-4} mol / L HAT-CN6 の濃度は半導体性である。金属性から半導体性への移行は、sGNR 上の分子ナノ粒子の吸着領域に強い電子トラップサイトが形成されていることによる [19]。デバイスの半導体特性は、dI/dV-V 曲線で得られたプラトー幅によっても確認された。dI/dV-V 曲線のゼロ値領域は、10^{-4} mol/L の HAT-CN6 溶液によって得られる、図 2（a）の挿入図に示されるプラトー幅を示す。さらに、単位長あたりのナノ粒子の数を変化させることによって得られたプラトー幅を図 2（b）にプロットして、ナノ粒子の sGNR への影響を確認した。

結果によると、プラトーの幅は、電子トラップサイトの形成とネック領域でのキャリアの閉じ込めに起因する、単位長さ当たりの吸着されたナノ粒子の数に直接比例する。sGNR 上の単位長さ当たりのナノ粒子の数が増加するにつれて、電子捕獲がより強くなる。これは、sGNR のトラップされた領域に伝導が少ないことを示唆している。しかし、伝導はグラフェンナノメッシュと同様の挙動を示す sGNR のネック部領域を通って発生した [11]。言い換えれば、ネック領域の存在により、狭い伝導パス領域は sGNR を半導体化させる [20]。対照的に、

HAT-CN6 の濃度が低い（10^{-7} mol / L）デバイス（Fig. 3-2(b)の青色プロット）ではプラトー幅は観察されない。抽出されたプラトー幅の結果はまた、ナフタレンジイミド（C15-NDI）分子によって sGNR の特性を変化させた以前の報告と比較されている [19]。sGNR 上の吸着された HAT-CN6 ナノ粒子および C15-NDI ナノ粒子の両方から得られた結果の比較に基づいて、HAT-CN6 は、C15-NDI よりも大きなプラトー幅を発生させる強いアクセプターであると結論付けることができる。 これは sGNR との相互作用の大きさとより高い LUMO エネルギ

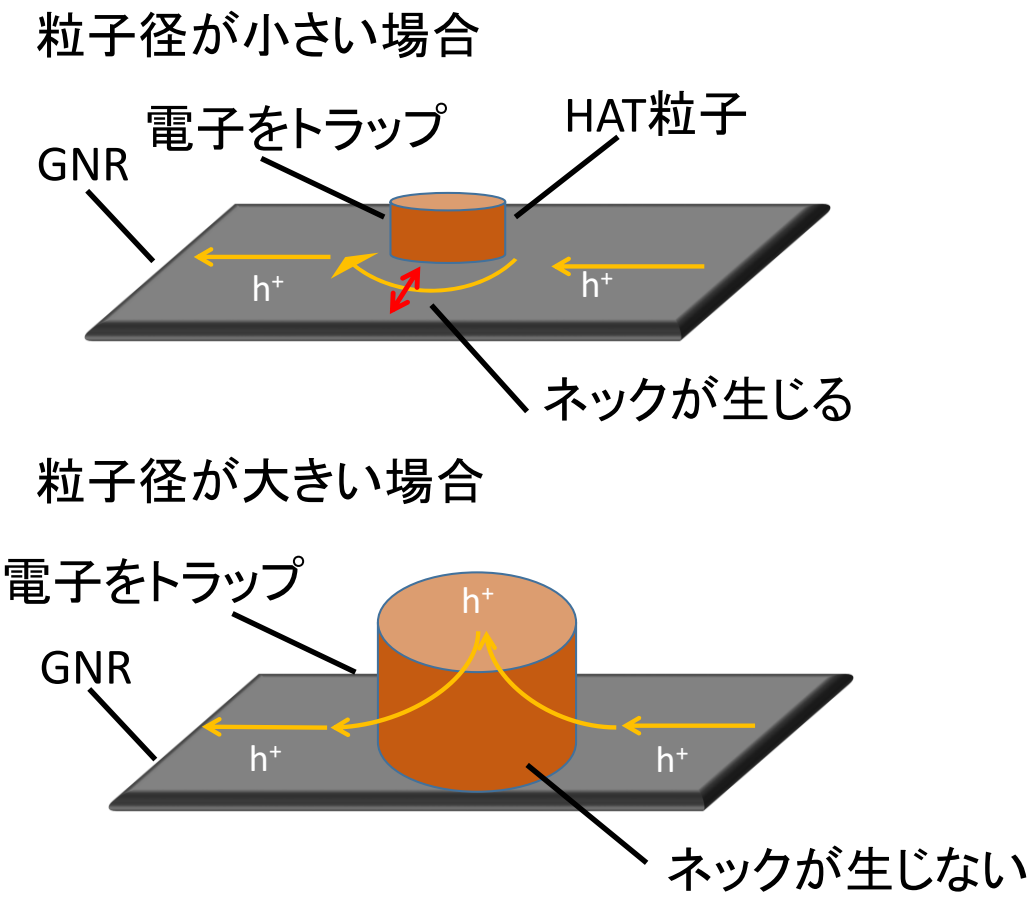


Fig. 3-3 ネック構造形成の説明。(a)HAT-CN_6 ナノ粒子が GNR に吸着した場合と、その時のキャリア移動の模式図。(b)GNR の幅より大きなナノ粒子が吸着した場合の模式図。すべてのキャリアはナノ粒子にトラップされる。この図は Nanotechnology より引用、改変した。©IOP Publishing　2017.[1]　Copyright Clearance Center より転載の許可を得た。

ーレベルのためである [17]。Fig. 3-3(a)は、HAT-CN6 ナノ粒子と sGNR との複合体形成機構の

模式図である。 堆積した HAT-CN6 ナノ粒子のために、キャリアの横方向閉じ込めが sGNR のネックに生じた。 sGNR の頚部周囲では、スクリーニング効果が小さい領域で高い抵抗を生じ、その結果、ツェナーのようなトンネル伝導が生じる [19]。 対照的に、Fig. 3-3(b)に示すように、ナノ粒子が sGNR 幅よりも大きい場合、キャリアは sGNR 上に完全に閉じ込められる。したがって、伝導は電子ホッピングによってのみ起こり、プラトー幅は生じなかった（Fig. 3-2(b)の青色プロット）。

さらに、ナノ粒子の吸着後の sGNR の半導体特性は、電界効果トランジスタ（FET）測定でも確認されている。バックゲート型 FET 測定の回路図を Fig. 3-4(a)に示す。 FET 素子の電気特性評価を行った。

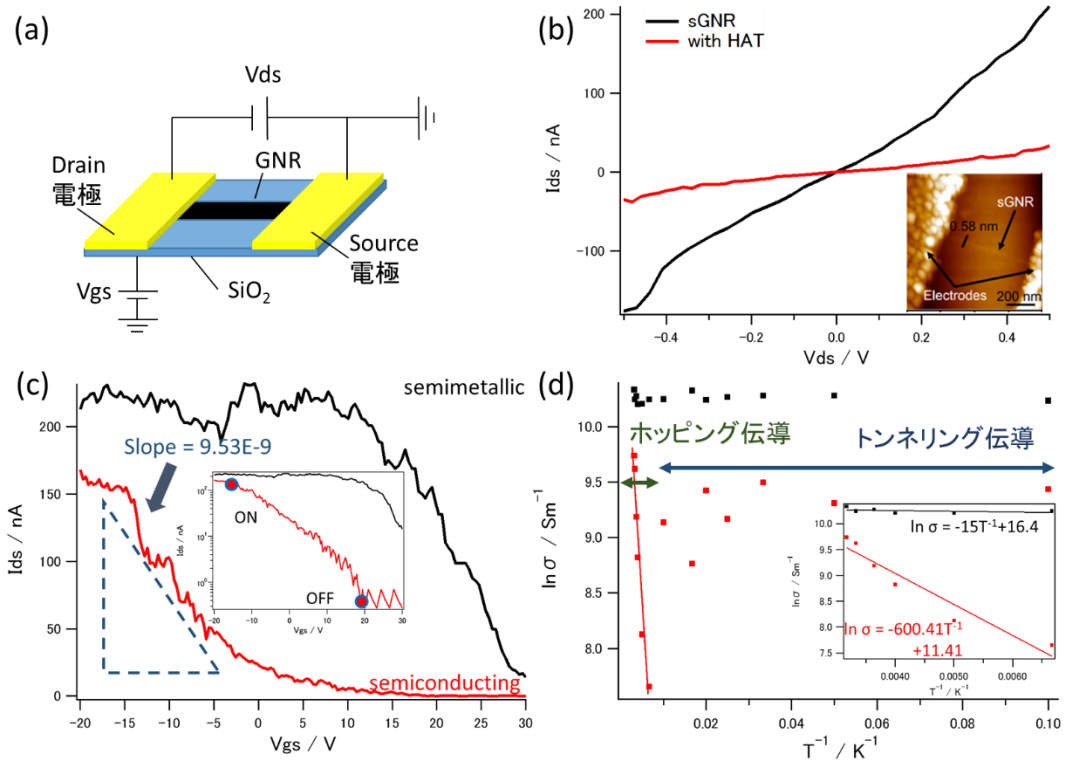


Fig. 3-4 FET 測定による sGNR 及び HAT-CN6/sGNR 複合体の電気測定の結果。黒点及び黒線は sGNR のみのデバイスから得られたものであり、赤点及び赤線は HAT-CN6/sGNR 複合体から得られたものである。 (a) バックゲート型 FET による測定の概略図。(b)デバイスの電流-電圧特性。挿入図は sGNR デバイスの AFM 像。(c)線形プロットによる FET デバイスのゲート特性。挿入図は対数スケールによるもの。(d)電気伝導度の温度依存性。挿入図はアレニウスプロット。この図は Nanotechnology より引用、改変した。©IOP Publishing 2017.[1] Copyright Clearance Center より転載の許可を得た。

Fig.3-4(b)に示すように、HAT-CN6 の吸着の前後に、室温で Ids-Vds 測定を行った。挿入図は、製造された sGNR FET デバイスの AFM 画像である。得られた I-V 曲線から、HAT-CN6 ナノ粒子の吸着後に電流が抑制されていることが分かる。これは、前述の [19] ように sGNR に電子トラップサイトが形成されているためである。また、Fig. 3-4(c)に示すように、HAT-CN6 分子が sGNR に与えるオンオフ比と半導体特性を確認するために、デバイスの室温伝導特性を求めた。Fig. 3-4(c) の挿入図は、オン/オフ比を明確に可視化するために対数スケール上にプロットされた伝導特性であるが、半導体特性は線形スケールでよりよく理解することができる。元の sGNR を有するデバイスは、SiO_2 基板からドープされた電子で金属的挙動を示したが、HAT-CN6 を有するデバイスは、明確な p 型半導体に変換された。 $HAT\text{-}CN_6$ と室温でのデバイスのオン/オフ比は、10^2 のオーダーであり、移動度は約 $17 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ である。狭幅 GNR デバイスのオンオフ比を維持することは、高度なデジタルエレクトロニクスアプリケーション [21] において非常に重要である。

sGNR 上に HAT-CN6 が吸着したデバイスは高いオン/オフ比を持つため、このようなデバイスは高速スイッチングアプリケーションに使用できる [22]。 HAT-CN6 を用いたデバイスの伝達特性は、負のゲート電圧での急激な電流上昇を示し、デバイス内のツェナー様トンネリングによる可能性もあることが観察された [19]。 ツェナーのようなトンネリングによって、Vgs>> + 17V の時に電流は流れず、ゲート電圧が負バイアスに向かって減少し、約-5V で急激に増加するにつれて電流が上昇し始めた。

Fig. 3-4(d)に示すように、デバイスの温度依存性も測定して、キャリア輸送機構を同定した。装置内で発生するキャリア輸送は、主に 2 つの現象に起因しており、トンネリング伝導とホッピング伝導によってプロットは 2 つの部分に分かれている。トンネル現象は低温領域で観測され、高温領域（150 K 以上）ではホッピング伝導が観測された。Fig. 3-4(d)の挿入図は、活性化エネルギーを得るために使用したアレニウスプロットである。得られた結果によれば、HAT-CN6 吸着前の sGNR ベースの FET デバイスは、150K まで温度が低下すると導

電率が低下することを示している（Fig.3-4(d)黒プロット）。さらに、導電率の変動は、sGNR の金属領域の音響フォノンのために、両方のデバイス（元のデバイスと HAT-CN6 が吸着したデバイス）で約 100K で観測された [23]。Fig.4-4(d)の近似直線は HAT-CN6 を用いた sGNR デバイスの活性化エネルギーのアレニウスプロットを示す [24]。元の sGNR デバイスおよび HAT-CN6 を用いたデバイスの活性化エネルギーは、それぞれ約 1.5 meV および 52 meV であると計算された。元の sGNR デバイスは、HAT-CN6 を使用したデバイスに比べて低い活性化エネルギーを示す。したがって、HAT-CN6 が吸着したデバイスは、半金属特性から半導体特性への大きな遷移を起こしている。活性化エネルギーは、測定されたプラトー幅よりもはるかに小さく、プラトー幅がナノ粒子間のキャリアホッピング伝導に由来することを意味する。温度が上昇するにつれて、HAT-CN6 を有するデバイスは、導電率が増加する半導体挙動に従った。しかしながら、約 100 K の温度では、導電率の変動が観察されたが、これは主として金属特性の支配によるものである。この変動は、狭い幅の sGNR への HAT-CN6 分子の吸着によるものでもあり、これは電流伝導率を抑制した。したがって、バンド間伝導が生じない可能性がある。発生した伝導は、variable range hopping [25] によって発生した。

3-3 結論

平坦な有機分子 HAT-CN6 の sGNR への吸着によって金属性から p 型半導体性への遷移を制御することに成功した。 FET 測定と PCI-AFM の結果から、sGNR の電気的特性の変化を確認することができる。 さらに、HAT-CN6 は、10 nm よりも広い GNR においてバンドギャップを開くためのより強力な分子ナノ粒子であることが見出された。また、sGNR におけるバンドギャップを開く理由を示唆している。 プラトー幅は、sGNR 上に吸着されたナノ粒子の数に比例する。 また、活性化エネルギーが温度依存性測定によって得られた。 バンドギャップを開くこの技術は、将来の半導体エレクトロニクス用途に有望であり得る。

3-4 実験方法

直径 3〜15nm の DWNT を出発物質として使用した。 500 ℃でアニーリングすることによって元の DWNT に欠陥を導入した。次いで､約 3mg の PmPV およびアニールした DWNT を 1,2-ジクロロエタン 10 ml に加えた。 この溶液を 600 W の超音波洗浄機を用いて 37 kHz で 4 h 超音波処理し、DWNT をアンジップして GNR を得た。 得られた溶液を 50000 G（約 20000 rpm; TOMY Suprema 23 High Speed Centrifuge）で 5 h 遠心分離して、残りのナノチューブおよびアモルファスカーボンを除去した。 最後に、上澄み液を抽出し、SiO_2 基板上に滴下した。 次いで、基板を大気下で 350 ℃、で 3 h アニールして、PmPV を基板および GNR から除去した。 続いて、sGNR を含む基板上に金電極を堆積させた。

次に、HAT-CN6 のアセトン溶液を基板上に滴下した。 アセトンが蒸発するにつれて、HAT-CN6 の自己組織化ナノ粒子は、π-π スタッキングにより sGNR に吸着した [26]。電気特性の変化を確認するために、半導体パラメータアナライザ(Agilent 4156B)を用いた低温 4 プローブシステム(Pascal Co.、Ltd)と、独自にセットアップした PCI-AFM(JEOL JSPM-5200 を改造)を使用した。(2-5-2 節参照) 電子ビームリソグラフィーにより SiO_2 基板上に Ti / Pt (6 nm / 24 nm)電極を作製した。(3-4-1, 3-4-2 節参照) FET 測定のための sGNR の幅は 23 nm であった。 最後に、Vds を 0.5V に固定し、Vgs を変化させることによって各温度で電流を測定した。

3-4-1 EB リソグラフィーによる電極パターニング

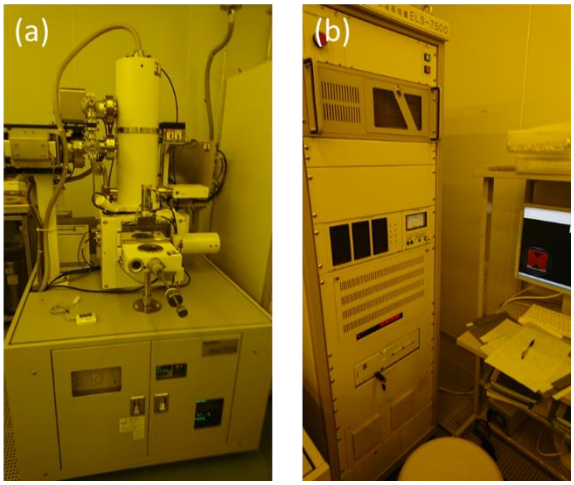


Fig. 3-5 ELS-7500 TFE 電子ビーム描画装置(elionix)の外観。(a)描画装置本体と(b)パーソナルコンピューターを含むコントロールパネル

GNR を分散させた基板上に、EB レジストをスピンキャストした。EB レジストとして、1 : 1 の濃度比でアニソールで希釈した GL-2000-M（Gluon lab.）のポジ型レジストを使用した。これを 2000 rpm、60 s でスピンキャストした。その後、基板を 180 ℃で 2 min 加熱した。レジスト塗布後、試料を EB 装置の試料ホルダーにセットした。本節では EB 装置として ELS-7500 TFE 電子ビーム描画装置 (elionix)を使用した。(Fig. 3-5) パターニングのための電子ビームの強度は約 30 nA の電流で 167 μC / cm^2 に設定した。続いてパターンを描いた後、サンプルを N-アミルアセテート（Zeon ZED-50）現像液に 5 min 浸漬してパターンを現像した。電極作製のために金属を蒸着したのち、リフトオフをジメチルスルホキシド中で 2 h 行った。 リフトオフプロセス後、デバイスを真空デシケーターで十分に乾燥させて、サンプル上の湿気を除去した。 次に、電極と GNR との良好な接触を達成するために、装置をアニールした。 アニールは 350 ℃で 2 h 行った。アニール炉(Full-Tech Ft-101)を用いて不純物を除去し、GNR と析出金属の接触抵抗を改善した。

3-4-2 スパッタリング法による電極作製

UV リソグラフィーによって電極の形状をパターニングした SiO_2 基板を試料ホルダーにセットし、真空チャンバー内に入れ、内部の圧力を4.0×10^{-5} Pa に下げ、続けて蒸着を行った。本節で使用したスパッタリング装置は芝浦メカトロニクス社製の CFS-4EP-LL である。チャンバー内を Ar で満たして圧力を5×10^{-1} Pa とし、Ar に高電圧をかけることでスパッタリングを行った。蒸着レート及び最終的な堆積膜厚は内蔵のコンピュータによって制御された。Ti を 6 nm、Pt を 26 nm の順で堆積させ、蒸着レートは 80 pm/s 及び 100 pm/s であった。

Fig. 3-6 芝浦メカトロニクス社製の CFS-4EP-LL スパリング装置の外観。

References

1. Pandey, R.; Fukumori, M.; TermehYousefi, A.; Eguchi, M.; Tanaka, D.; Ogawa, T.; Tanaka, H., Tuning the electrical property of a single layer graphene nanoribbon by adsorption of planar molecular nanoparticles. *Nanotechnol.* **2017,** *28* (17), 175704.
2. Weiss, N. O.; Zhou, H.; Liao, L.; Liu, Y.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene: an emerging electronic material. *Adv. Mater.* **2012,** *24* (43), 5782-825.
3. Zhan, B.; Li, C.; Yang, J.; Jenkins, G.; Huang, W.; Dong, X., Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing. *Small* **2014,** *10* (20), 4042-65.
4. Wei, D.; Xie, L.; Lee, K. K.; Hu, Z.; Tan, S.; Chen, W.; Sow, C. H.; Chen, K.; Liu, Y.; Wee, A. T., Controllable unzipping for intramolecular junctions of graphene nanoribbons and single-walled carbon nanotubes. *Nat. Commun.* **2013,** *4*, 1374.
5. Xie, L.; Wang, H.; Jin, C.; Wang, X.; Jiao, L.; Suenaga, K.; Dai, H., Graphene nanoribbons from unzipped carbon nanotubes: atomic structures, Raman spectroscopy, and electrical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (27), 10394-7.
6. Abramova, V.; Slesarev, A. S.; Tour, J. M., Meniscus-mask lithography for narrow graphene nanoribbons. *ACS Nano* **2013,** *7* (8), 6894-8.
7. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **2010,** *466* (7305), 470-3.
8. Ruffieux, P.; Cai, J.; Plumb, N. C.; Patthey, L.; Prezzi, D.; Ferretti, A.; Molinari, E.; Feng, X.; Mullen, K.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R., Electronic structure of atomically precise graphene nanoribbons. *ACS Nano* **2012,** *6* (8), 6930-5.
9. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science* **2008,** *319* (5867), 1229-32.
10. Naeemi, A.; Meindl, J. D., Conductance Modeling for Graphene Nanoribbon (GNR) Interconnects. *IEEE Electr. Device L.* **2007,** *28* (5), 428-431.
11. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene nanomesh. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (3), 190-194.
12. Balog, R.; Jorgensen, B.; Nilsson, L.; Andersen, M.; Rienks, E.; Bianchi, M.; Fanetti, M.; Laegsgaard, E.; Baraldi, A.; Lizzit, S.; Sljivancanin, Z.; Besenbacher, F.; Hammer, B.; Pedersen, T. G.; Hofmann, P.; Hornekaer, L., Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat. Mater.* **2010,** *9* (4), 315-9.
13. Chang, C. K.; Kataria, S.; Kuo, C. C.; Ganguly, A.; Wang, B. Y.; Hwang, J. Y.; Huang, K. J.; Yang, W. H.; Wang, S. B.; Chuang, C. H.; Chen, M.; Huang, C. I.; Pong, W. F.; Song, K. J.; Chang, S. J.; Guo, J. H.; Tai, Y.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Chen, C. W.; Chen, L. C.; Chen, K. H.,

Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by in situ BN doping. *ACS Nano* **2013,** *7* (2), 1333-41.

14. Zou, K.; Zhang, F.; Clapp, C.; MacDonald, A. H.; Zhu, J., Transport Studies of Dual-Gated ABC and ABA Trilayer Graphene: Band Gap Opening and Band Structure Tuning in Very Large Perpendicular Electric Fields. *Nano Lett.* **2013,** *13* (2), 369-373.

15. Nakaharai, S.; Iijima, T.; Ogawa, S.; Suzuki, S.; Li, S. L.; Tsukagoshi, K.; Sato, S.; Yokoyama, N., Conduction tuning of graphene based on defect-induced localization. *ACS Nano* **2013,** *7* (7), 5694-700.

16. Shimizu, T.; Haruyama, J.; Marcano, D. C.; Kosinkin, D. V.; Tour, J. M.; Hirose, K.; Suenaga, K., Large intrinsic energy bandgaps in annealed nanotube-derived graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2011,** *6* (1), 45-50.

17. Aragay, G.; Frontera, A.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ballester, P., Different nature of the interactions between anions and HAT(CN)6: from reversible anion-pi complexes to irreversible electron-transfer processes (HAT(CN)6 = 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene). *J. Am. Chem. Soc.* **2013,** *135* (7), 2620-7.

18. Yajima, T.; Tanaka, H.; Matsumoto, T.; Otsuka, Y.; Sugawara, Y.; Ogawa, T., Refinement of conditions of point-contact current imaging atomic force microscopy for molecular-scale conduction measurements. *Nanotechnol.* **2007,** *18* (9), 95501.

19. Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T. K.; Ogawa, T., Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015,** *5*, 12341.

20. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **2009,** *458* (7240), 877-80.

21. Lu, Y.; Goldsmith, B.; Strachan, D. R.; Lim, J. H.; Luo, Z.; Johnson, A. T., High-on/off-ratio graphene nanoconstriction field-effect transistor. *Small* **2010,** *6* (23), 2748-54.

22. Schwierz, F., Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (7), 487-96.

23. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (5), 321-5.

24. Chen, Z.; Lin, Y.-M.; Rooks, M. J.; Avouris, P., Graphene nano-ribbon electronics. *Physica E* **2007,** *40* (2), 228-232.

25. Negishi, R.; Akabori, M.; Ito, T.; Watanabe, Y.; Kobayashi, Y., Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides. *Sci. Rep.* **2016,** *6* (1), 28936.

26. Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T.; Ogawa, T., Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015,** *5*.

第４章

単層カーボンナノチューブアンジップ法による単層グラフェンナノリボンの作製とその直径依存性の評価

SWNT の縦方向のアンジップにより単層グラフェンナノリボン（sGNR）の作製に成功した。[1] このプロセスでは、SWNT をアンジップするために短時間の超音波処理を行った。電気測定より得られた sGNR が半導体であることを明確に示した。 さらに、ラマン分光法によって、アンジッププロセス中のサンプルの時間変化から、アンジップの速度に速い遅いの違いがあることわかった。 さらに、得られた結果では、幅の狭い SWNT がより速くアンジップされたのに対し、幅の広い SWNT はゆっくりとアンジップされた。

4-1 序論

グラフェンナノリボン（GNR）は、高いキャリア移動度と高いスピン伝導性により、2 次元の材料として注目を集めており、ナノスケールデバイスの製造に適している[2]。ナノリボン材料の長軸方向のアンジップは、GNR の導電率をはっきりさせるためのこの分野の研究の要点である。種々の報告は、幅を 10nm 以下に減少させることにより、最終的に電界効果トランジスタ（FET）ベースの用途に使用され得る GNR において有限のバンドギャップが得られることを示唆している。[3-4]

10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl モノマーからの合成[5]、グラフェンからのリソグラフィー製作[6]、化学気層蒸着法[7]、および傾斜した SiC 基板上への製造[8]など、GNR のいくつかの製造方法が報告されている。SWNT のアンジップは最近報告された GNR 製作方法である。 GNR アンジップ法には、フォトレジストに埋め込まれた MWNT のプラズマエッチング[9]、酸化[10]、超音波処理[11]、Pt 触媒下のマイクロ波によるアンジップ[12]、酸への暴露[13]、金属カリウムの使用[14]、およびリチウムインターカレーション[15]などの方法が報告されている。報告された方法の中で、超音波処理による DWNT[16] または MWNT[11] のアンジップは、欠陥の少ない GNR を得るための適切な方法の 1 つである。以前の報告では、15～45nm の幅を有する sGNR が超音波処理による DWNT のアンジップによって高収率で作製された。同じプロセスを SWNT に適用することにより、幅 10nm 未満の GNR が得られることが期待された。この研

究では、作製条件を正確に制御して SWNT をアンジップすることに成功した。さらに、アンジップのプロセスを検証するために、ラマン分光法を用いて炭素またはグラフェンナノ材料の特性を調べた。[17-18] ラマン分光法によって得られた結果は、より直径が小さな GNR のアンジップがより速く、より直径が大きい GNR がゆっくりアンジップすることを示している。

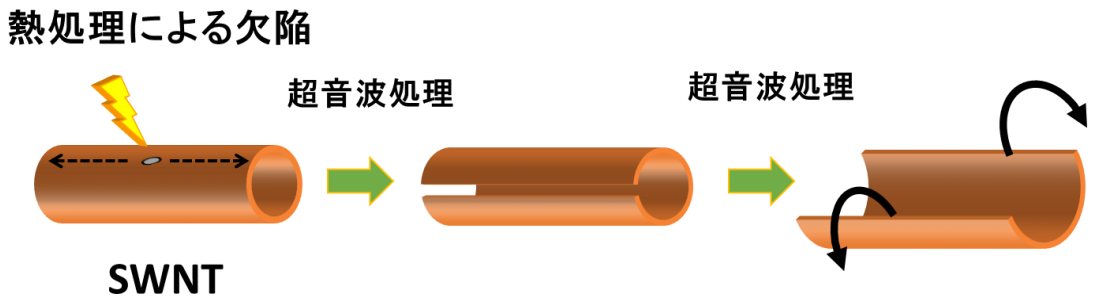


Fig. 4-1 SWNT アンジップの概略図。熱処理によって欠陥が導入され、(左)B 超音波処理による長軸方向のアンジップが起こり、(中央) GNR が作製される。(右) この図は Jpn. J. Appl. Phys. より引用、改変した。©応用物理学会 2017.[1]

4-2 結果と考察

SWNT のアンジップの機構は Fig. 4-1 に模式的に示されている。 熱処理および酸処理中に SWNT の側壁に欠陥が導入された。さらに、熱処理および酸処理による欠陥誘起 SWNT の超音波処理は、SWNT の原子結合の変化を引き起こし、その結果、縦方向のアンジップが起こる。

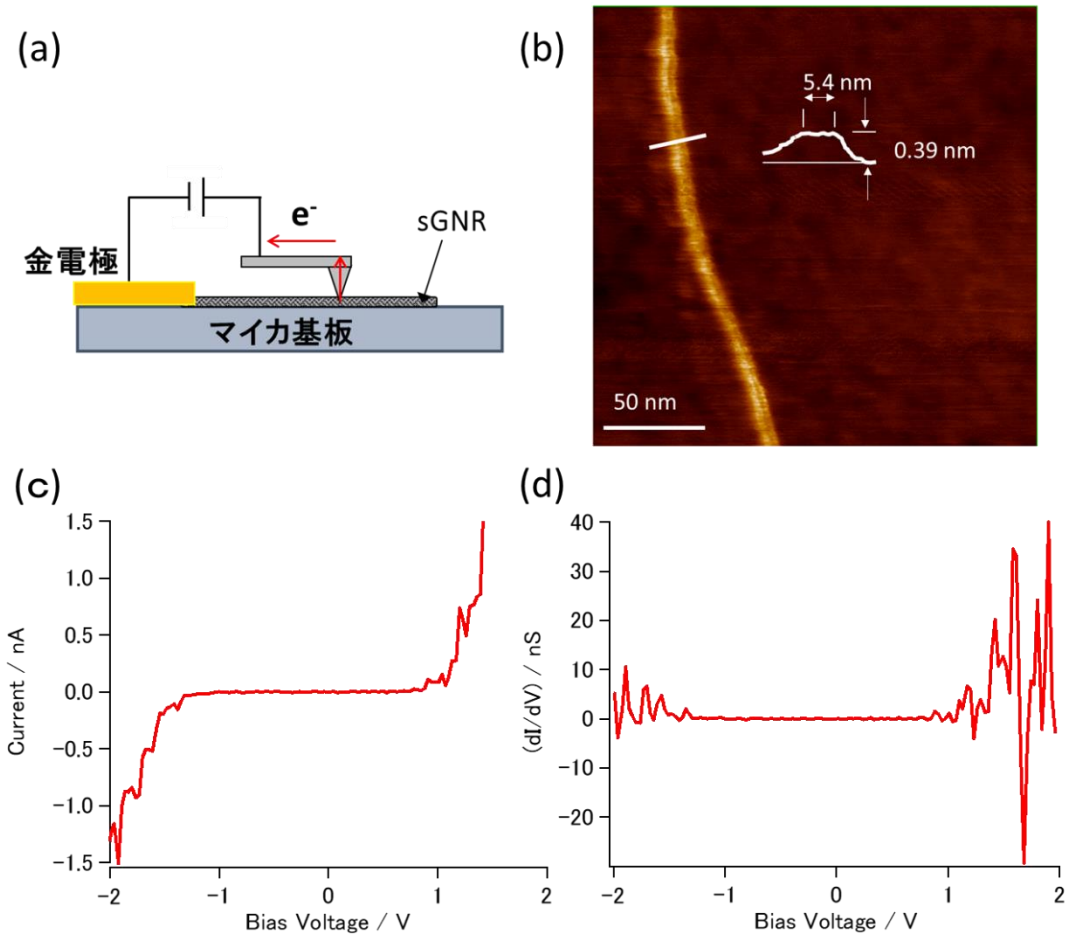


Fig. 4-2 (a) PCI-AFM による測定の概略図。(b)得られた GNR の AFM 像。(c)PCI-AFM で GNR を測定して得られた電流-電圧曲線。(d) (c)の電流-電圧曲線から得られた dI/dV 曲線。グラフ中のプラトー幅は GNR の半導体的性質を示している。この図は Jpn. J. Appl. Phys. より引用、改変した。©応用物理学会 2017.[1]

Fig. 4-2(a)は得られた sGNR の PCI-AFM[19] による電気測定の模式図である。Fig. 4-2(b) はアンジップされた SWNT の典型的な AFM 像である。この図のように、アンジップ法によって高さ 0.4 nm 未満の sGNR を得ることができた。得られた sGNR の高さは、以前に報告された sGNR の高さと一致している [20-21]。原料の SWNT の高さは 0.8 nm 以上である。アンジップの方向は明らかではないが、長軸方向であると推測される。Fig. 4-2(c)は PCI-AFM による電気測定の結果を示す。得られた電流-電圧曲線は GNR が半導体性であることを示す。得られた GNR の半導体的特性は過去の報告とも一致している [22-23]。幅が 5-6 nm であり、10

nm 未満の GNR は電子のトラップにより、半導体性になるためである [24]。Fig. 4-2(d)は dI / dV 曲線を示しており、プラトー幅がみられる [25]。プラトー幅の存在はバンドギャップの存在を裏付けるものであり、有限のバンドギャップが開いたことを明確に表している [26]。

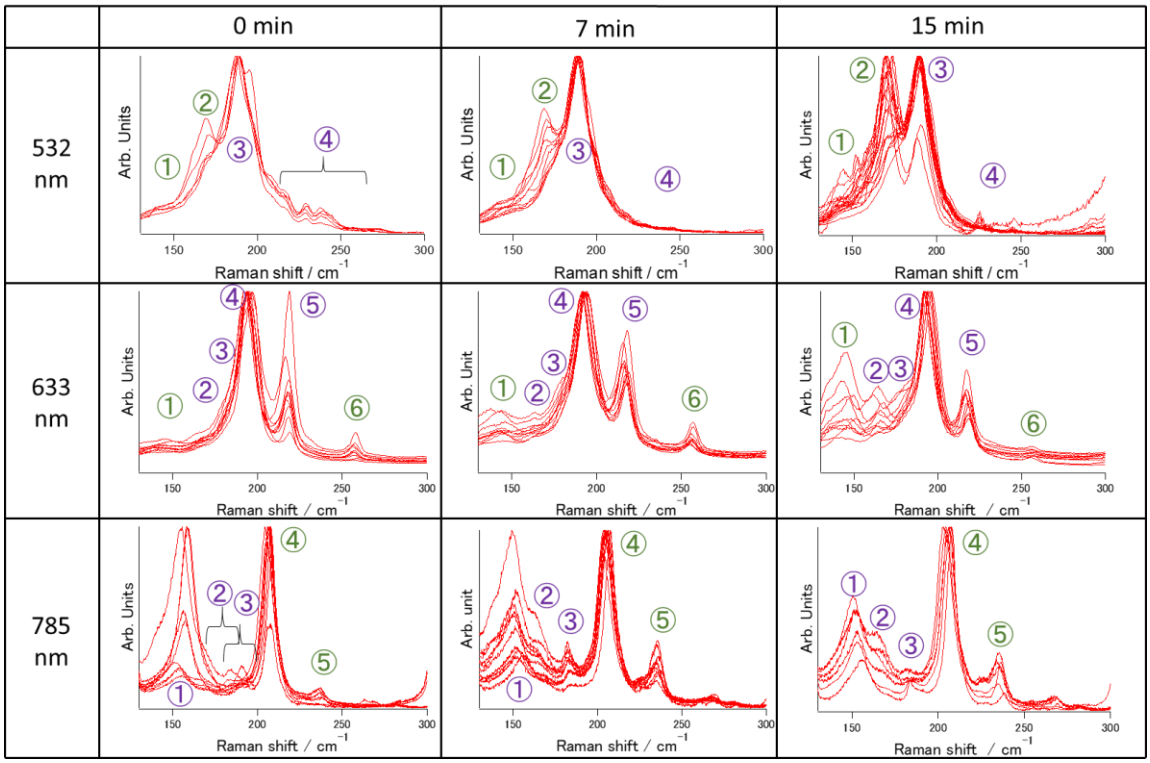


Fig. 4-3 異なった時間超音波処理した SWNT のラマンスペクトル。(a)、(d)、(g)は 0 分、(b)、(e)、(h)は 7 分、(c)、(f)、(i)は 15 分に対応する。励起させるレーザーの波長は、(a-c)が 532、(d-f)が 633、(g-i)が 785 nm に対応する。この図は Jpn. J. Appl. Phys. より引用、改変した。©応用物理学会 2017.[1]

ラマン測定を超音波処理時間を変化させた試料に対して行い、どのカイラリティの SWNT が最初にアンジップされるかを調べた。Fig. 4-3 は励起波長 532, 633, 785 nm で測定し得られた radial breathing mode (RBM) 周辺のスペクトルである。例えば、532 nm におけるスペクトルではピーク 1 は SWNT のカイラルベクトル(n, m) [27] について 2n+m＝38 (F38)に対応し、ピーク 2 は F35、ピーク 3 は F32、ピーク 4 は F24 に対応する。SWNT の直径が小さいほど、対応する RBM はより右側にみられる。ピーク 1 の強度と比較することでそれぞれのピ

ーク強度が相対的に時間に依存してどのように変化したかの情報を得ることができる。ピーク 1 を基準としたときの各ピークの減少スピードを次の段落で分析する。

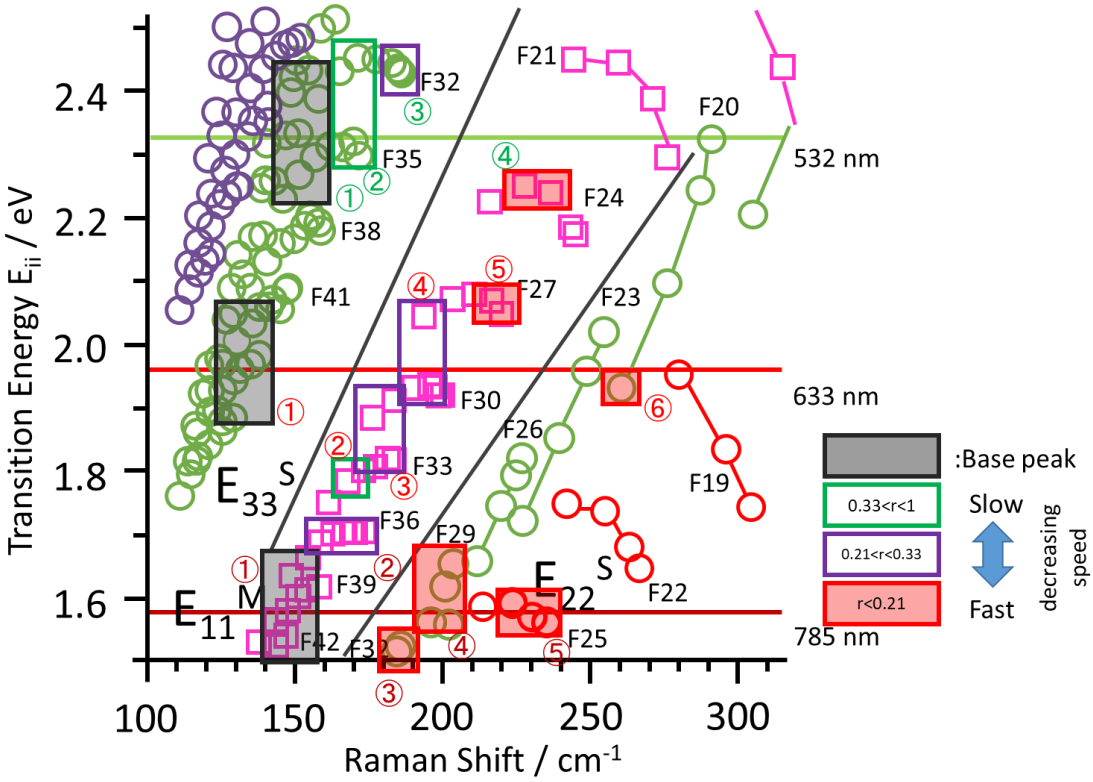


Fig. 4-4 片浦プロット中におけるラマンピーク強度の変化。ラマンシフトにおいて 200 cm^{-1} を超えるピークに対応するカイラリティの SWNT は急速にアンジップされた。図中の”Fast”が示すのは、ピーク 1 によって規格化された相対的なピーク強度 r が超音波処理前と比べて 15 分間の超音波処理後に 0.21 を下回ったものである。”Slow”が示すのは 0.33 を上回ったものである。紫色の四角は 0.21 と 0.33 の中間を示す。丸数字は Fig. 3 で示された 3 種類の励起波長によるラマンスペクトル中にみられた各ピーク番号と一致する。この図は Jpn. J. Appl. Phys. より引用、改変した。©応用物理学会 2017.[1]

ラマンスペクトルのピーク強度の変化を片浦プロット [28-29] を用いて分析すると(Fig. 4)ラマンシフトが 200 cm^{-1} より右側に対応するカイラリティの SWNT が早い段階でアンジップされたことがわかった。このことから、直径が小さい SWNT がより早くアンジップした。つまり、SWNT の曲率がアンジップのスピードに強く影響を与えていることが示唆される。

最初に、SWNT の超音波処理は、熱処理および酸処理によって誘発された欠陥のまわりでのアンジップを促進する。 この場合、アンジップされた C-C 結合は、物理的なアンジップであるためにラジカルになる。 PmPV はまた、超音波処理のためにラジカルを生成する。そして、これらのラジカルは結合して不活性結合となり、隣の炭素原子の C-C 結合が切れる。 したがって、この繰り返しによって最終的に GNR が生成される。

4-3 結論

PCI-AFM による電気特性測定とラマン分光法による分析を行った。 得られた GNR の PCI-AFM 分析の結果は、半導体挙動を示した。 SWNT の超音波処理時間を変化させて得られたラマンスペクトルを、カイラリティ依存アンジッププロセスについて正確に調べた。超音波処理プロセス中、SWNT は、欠陥部位から長軸方向に向かってアンジップされている可能性が非常に高い。 ラマンスペクトル測定はまた、より直径が小さい SWNT がより大きい SWNT より早くアンジップされたことを証明した。

4-4 実験方法

HiPco SWNT（NanoIntegris）を 200 ℃、20 h で大気下で加熱し、アモルファスカーボンを取り除いた。続けて 109 ℃の濃塩酸中で 1 h 攪拌し、鉄触媒を取り除いた。また、濃塩酸によって SWNT に欠陥が導入され、これが超音波処理によるアンジップの起点になる。SWNT を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ取、乾燥し、”精製済 SWNT”を得た。

精製済 SWNT 0.2 mg と PmPV 3 mg を 10ml のジクロロエタン中に加え、600 W で 20 min の超音波処理(Sharp UT-606)を行った。この分散液を 50000 G、4 h の遠心分離(TOMY Suprema 23 High Speed Centrifuge)にかけ、アンジップせずに残った SWNT を除いた。上澄み液を基板に滴下し、350℃で 1 時間加熱し、基板及び GNR 上に残っている PmPV を除いた。

続けて基板上に金蒸着し、電気測定のための試料を作製した。電気測定は点接触電流イメージング原子間力顕微鏡 [19]（PCI-AFM）を用いて行った。(2-5-2 節参照) ラマン測定を行い、

アンジップのカイラリティ依存性を調べた。照射するレーザーの波長として 532, 633, 785 nm を用いた。測定中、局部加熱やラマンピークダウンシフトを低減するために、長時間の曝露または大きなレーザー出力を避けなければならない[30-31]。

References

1. Fukumori, M.; Pandey, R. R.; Fujiwara, T.; TermehYousefi, A.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Tanaka, H.; Ogawa, T., Diameter dependence of longitudinal unzipping of single-walled carbon nanotube to obtain graphene nanoribbon. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017,** *56* (6S1), 06GG12.
2. Yazyev, O. V., A Guide to the Design of Electronic Properties of Graphene Nanoribbons. *Accounts Chem. Res.* **2013,** *46* (10), 2319-2328.
3. Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P., Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys.Rev. Lett.* **2007,** *98* (20), 206805.
4. Wang, X.; Ouyang, Y.; Li, X.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H., Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2008,** *100* (20), 206803.
5. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* **2010,** *466* (7305), 470-3.
6. Son, J. G.; Son, M.; Moon, K. J.; Lee, B. H.; Myoung, J. M.; Strano, M. S.; Ham, M. H.; Ross, C. A., Sub-10 nm Graphene Nanoribbon Array field-effect transistors fabricated by block copolymer lithography. *Adv. Mater.* **2013,** *25* (34), 4723-8.
7. Campos-Delgado, J.; Romo-Herrera, J. M.; Jia, X.; Cullen, D. A.; Muramatsu, H.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Ren, Z.; Smith, D. J.; Okuno, Y.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Endo, M.; Terrones, H.; Dresselhaus, M. S.; Terrones, M., Bulk production of a new form of sp(2) carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano Lett.* **2008,** *8* (9), 2773-8.
8. Sprinkle, M.; Ruan, M.; Hu, Y.; Hankinson, J.; Rubio-Roy, M.; Zhang, B.; Wu, X.; Berger, C.; de Heer, W. A., Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (10), 727-731.
9. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **2009,** *458* (7240), 877-80.
10. Fujii, S.; Enoki, T., Cutting of Oxidized Graphene into Nanosized Pieces. *J. Am. Chem. Soc.* **2010,** *132* (29), 10034-10041.
11. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (5), 321-325.
12. Janowska, I.; Ersen, O.; Jacob, T.; Vennégues, P.; Bégin, D.; Ledoux, M.-J.; Pham-Huu, C., Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. *Appl. Catal., A* **2009,** *371* (1-2), 22-30.
13. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **2009,** *458* (7240), 872-6.

14. Kosynkin, D. V.; Lu, W.; Sinitskii, A.; Pera, G.; Sun, Z.; Tour, J. M., Highly conductive graphene nanoribbons by longitudinal splitting of carbon nanotubes using potassium vapor. *ACS Nano* **2011,** *5* (2), 968-74.

15. Cano-Marquez, A. G.; Rodriguez-Macias, F. J.; Campos-Delgado, J.; Espinosa-Gonzalez, C. G.; Tristan-Lopez, F.; Ramirez-Gonzalez, D.; Cullen, D. A.; Smith, D. J.; Terrones, M.; Vega-Cantu, Y. I., Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2009,** *9* (4), 1527-33.

16. Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T. K.; Ogawa, T., Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015,** *5*, 12341.

17. Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.; Shen, Z., Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res.* **2008,** *1* (4), 273-291.

18. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R., Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **2010,** *10* (3), 751-758.

19. Yajima, T.; Tanaka, H.; Matsumoto, T.; Otsuka, Y.; Sugawara, Y.; Ogawa, T., Refinement of conditions of point-contact current imaging atomic force microscopy for molecular-scale conduction measurements. *Nanotechnol.* **2007,** *18* (9), 95501.

20. Shim, J.; Lui, C. H.; Ko, T. Y.; Yu, Y. J.; Kim, P.; Heinz, T. F.; Ryu, S., Water-gated charge doping of graphene induced by mica substrates. *Nano Lett.* **2012,** *12* (2), 648-54.

21. Radocea, A.; Sun, T.; Vo, T. H.; Sinitskii, A.; Aluru, N. R.; Lyding, J. W., Solution-Synthesized Chevron Graphene Nanoribbons Exfoliated onto H: Si (100). *Nano Lett.* **2016**.

22. Wassmann, T.; Seitsonen, A. P.; Saitta, M. A.; Lazzeri, M.; Mauri, F., Structure, Stability, Edge States, and Aromaticity of Graphene Ribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2008,** *101* (9), 96402.

23. Li, Y. Y.; Chen, M. X.; Weinert, M.; Li, L., Direct experimental determination of onset of electron-electron interactions in gap opening of zigzag graphene nanoribbons. *Nat. Commun.* **2014,** *5*, 4311.

24. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene nanomesh. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (3), 190-4.

25. Han, M. Y.; Brant, J. C.; Kim, P., Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2010,** *104* (5), 056801.

26. Liang, X.; Jung, Y. S.; Wu, S.; Ismach, A.; Olynick, D. L.; Cabrini, S.; Bokor, J., Formation of bandgap and subbands in graphene nanomeshes with sub-10 nm ribbon width fabricated via nanoimprint lithography. *Nano Lett.* **2010,** *10* (7), 2454-60.

27. Jorio, A.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Capaz, R. B.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Jiang, J.; Kobayashi, N.; Grüneis, A.; Saito, R., Resonance Raman

spectroscopy(n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005,** *71* (7).

28. Plank, W.; Pfeiffer, R.; Scharman, C.; Wirtz, L.; Calvaresi, M.; Zerbetto, F.; Meyer, J.; Kuzmany, H., Electronic structure and radial breathing mode for carbon nanotubes with ultra-high curvature. *Phys. Status Solidi (b)* **2010,** *247* (11-12), 2774-2778.

29. Soares, J. S.; Cançado, L. G.; Barros, E. B.; Jorio, A., The Kataura plot for single wall carbon nanotubes on top of crystalline quartz. *Phys. Status Solidi (b)* **2010,** *247* (11-12), 2835-2837.

30. Tan, P.; Deng, Y.; Zhao, Q.; Cheng, W., The intrinsic temperature effect of the Raman spectra of graphite. *Appl. Phys. Lett.* **1999,** *74* (13), 1818-1820.

31. Cançado, L. G.; Pimenta, M. A.; Neves, B. R. A.; Medeiros-Ribeiro, G.; Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Takai, K.; Fukui, K.-i.; Dresselhaus, M. S.; Saito, R.; Jorio, A., Anisotropy of the Raman Spectra of Nanographite Ribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2004,** *93* (4).

第 5 章

ラジカル開始剤及び重合禁止剤等の試薬を用いた二層カーボンナノチューブのアンジップ及びアンジップのメカニズムについての考察

超音波を用いたカーボンナノチューブをアンジップし、グラフェンナノリボン(GNR)を作製する方法を安価な試薬で実現した。また、この結果は今まではっきりとしていなかったアンジップの機構の説明に大きく寄与するものである。さらに、一般的なラジカル開始剤(AIPH)を用いたアンジップにも成功した。得られた結果は、エッジ修飾された GNR の簡便な作製可能性を示唆する。

5-1 序論

単層のグラフェンの電子移動度はシリコンに比べて約 100 倍高く、次世代のエレクトロニクス材料として期待されている。短冊状のグラフェンはグラフェンナノリボン(GNR)と呼ばれ、その電気物性にはエッジ状態が大きく影響し、エッジと物性の関係を知ることは非常に重要である。

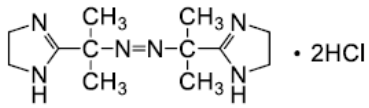
カーボンナノチューブのアンジップによる GNR の作製法はリチウムによるインターカレーション[1]、Pt 触媒下のマイクロ波によるアンジップ[2]、Ni、Co といった遷移金属のナノ粒子によるアンジップ[3]、金属カリウムによるアンジップ[4]等様々なものが報告されているが、それに対してアンジップのメカニズムを計算によって解明した報告は少なく、そのほとんどが酸素原子の付加による酸化的アンジップ[5-7]か、水素分子付加による還元的アンジップ[6, 8]の 2 種類に限られる。ほかのアンジップのメカニズムの解明をしたという報告は過マンガン酸カリウムによるアンジップ[9]、電界を印加した場合のアンジップ[10-11]などに限られ、実験的になされたアンジップの多様さと比べると、わずかしかない。

前章までは Jiao らの方法[12]を応用し、DWNT[13]及び SWNT[14]から sGNR を作製してきた。しかし、この方法でのアンジップの機構は詳しく分かっていない。原論文ではこの方法でのカーボンナノチューブのアンジップの機構は次のように説明されている。最初に熱処理をすることでナノチューブの表面に欠陥ができ、次の超音波処理の段階で欠陥を起点にチューブが切り開かれ、ナノリボンになるというものである[12]。しかし、一部が切り開かれても

GNR 中の σ 結合が自然に元に戻るというシミュレーションの結果[15]が報告されているなど、上述の説明だけではアンジップの機構を説明しきれない。そこで私は超音波の効果で一部がアンジップされできたエッジ部分のラジカルに不可逆な化学的変化が起こっていると予想し、それを確かめるために一連の実験を行った。

アンジップの際にカーボンナノチューブとともに超音波処理を施される高分子 PmPV は原論文では分散剤であると説明されているが、これまでポルフィリンやナフタレンジイミドを用いてもアンジップに成功しなかった。従ってこの高分子 PmPV がアンジップに不可欠な役割を果たしていると考えられる。まず、超音波によって PmPV 上にラジカル発生し、このラジカルがカーボンナノチューブと反応してアンジップが進行すると考え、PmPV の部分構造を持つ、4-methoxyphenol、trans-stilbene、1,4-dimethoxybenzene, 1,4-dioctyloxy-benzene を PmPV の代わりに加え、アンジップを行った。

また、PmPV 中に現れるものより不安定なラジカル源が存在すれば、GNR のエッジと結合し、アンジップが進行しやすくなるのではないかと考えられる。最初の試みとして、ラジカル開始剤と呼ばれる物質の一つである、2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride (AIPH, scheme 5-1)をラジカル源としたアンジップを試みた。



Scheme 5-1 AIPH の構造

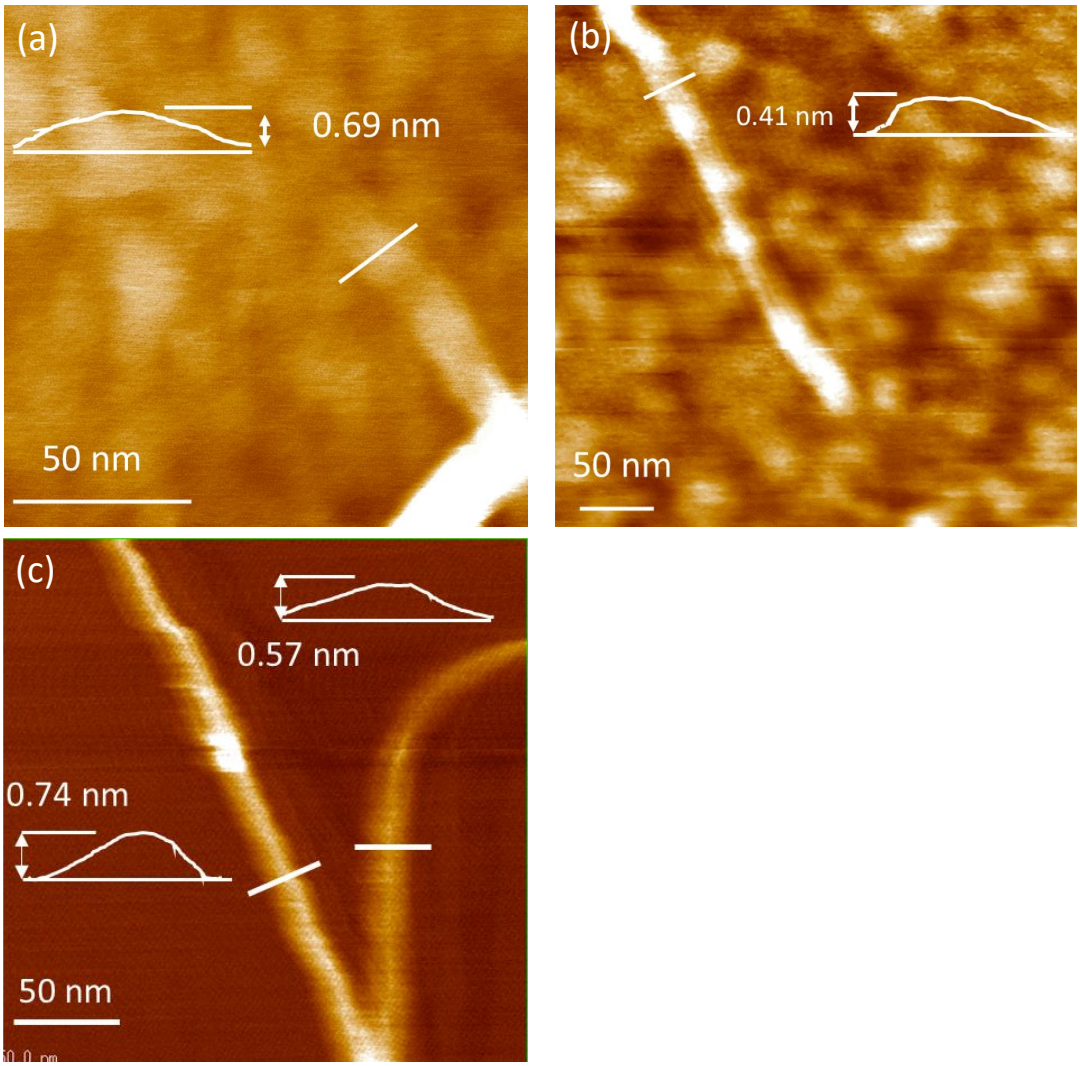


Fig. 5-1 (a) 4-methoxyphenol、(b) trans-stilbene、(c) 1,4-dioctyloxybenzene を用いてアンジップをされた sGNR の AFM 像。

5-2 結果と考察

Fig. 5-1 で示しているのがジクロロエタン中でアンジップを試みた各試料の AFM によって得られたトポグラフィー像である。白線部のラインプロファイルから高さから、Fig. 5-1 (a), (b), (c)は高さが 0.7 nm 未満であり、これらは DWNT がアンジップされ、さらに dGNR が剥離して得られた sGNR であると判断できる。trans-stilbene の試料では構造物の高さはおおむね 2 nm 以下であった。4-methoxyphenol の試料においては 20 %未満であった。二層 GNR の高さは 1.9 nm 未満 [16] なので、高い割合でアンジップされたことが示唆される。一方、1,4-

dimethoxybenzene を用いてアンジップを試みた試料では、60 %以上の構造物が高さ 2 nm 以上であり、また、高さ 0.7 nm 未満の sGNR と判断できる構造物は見られなかった。このことから 1,4-dimethoxybenzene は DWNT のアンジップに有効でないと考えられる。

実際に 1,4-dimethoxybenzene によってアンジップが全くなされないのかを確かめるために、1,4-dimethoxybenzene でアンジップ処理を行って作製したマイカ基板上の構造物の高さ分布

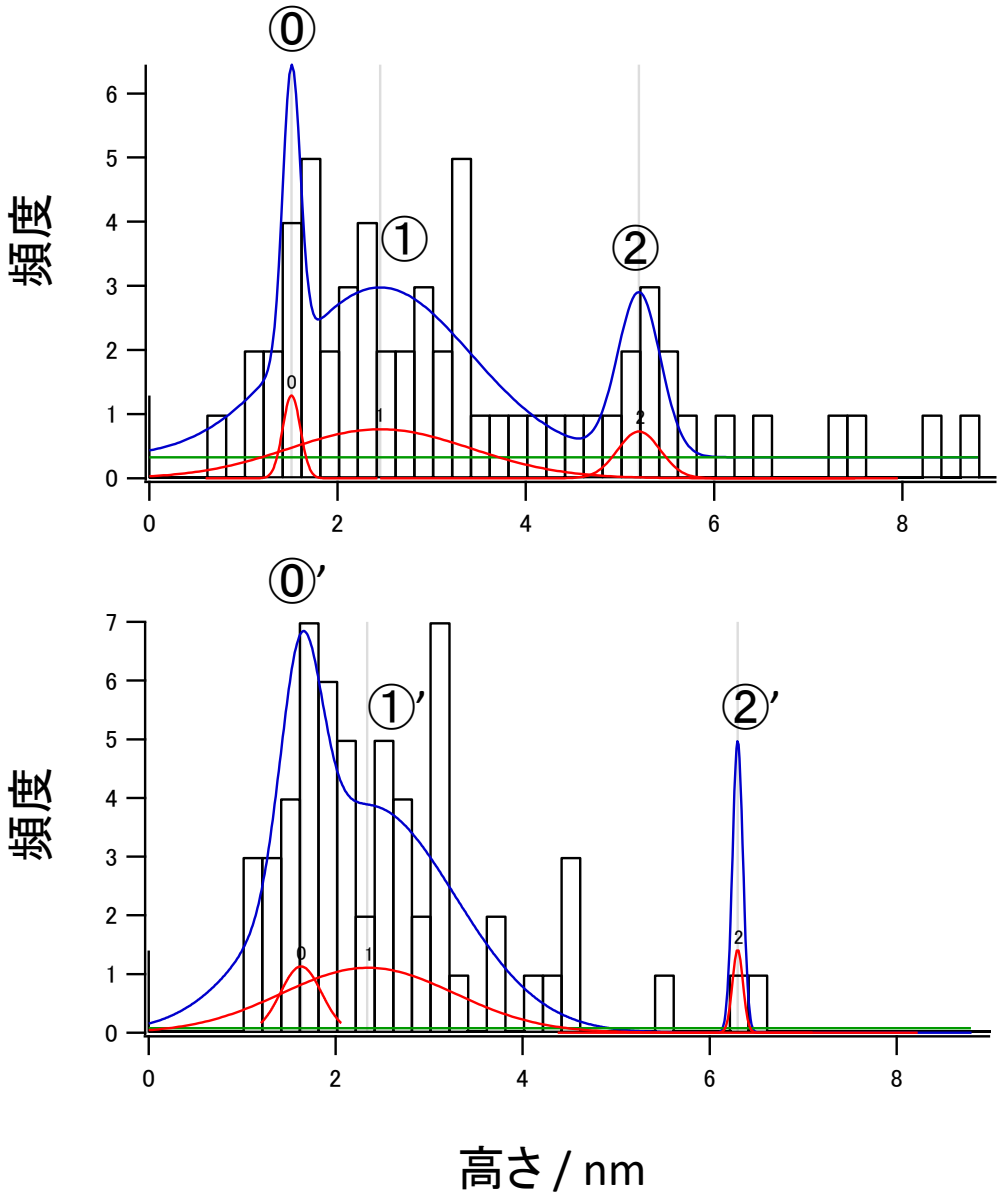


Fig. 5-2(a)原料 DWNT、(b)1,4-dimethoxybenzene によってアンジップ処理を行った試料を AFM によって測定し得られた構造物の高さ分布のヒストグラム。

を測定し、未処理の原料 DWNT のものと比較した。Fig. 5-2(a) が未処理の DWNT、(b)が 1,4-dimethoxybenzene によってアンジップ処理された試料から得られた構造物の高さ分布のヒストグラムである。それぞれのグラフ中の青線は IGO PRO 6.3.4.0 によってガウスピークフィッティングを行った結果であり、赤線は各ピークを表している。(a),(b)いずれにもみられる 2 nm 台前半のピーク（①、①’）は DWNT 由来である。右側にみられるピーク（②、②’）は DWNT の凝集体由来である。(a)の左側の 1 nm 台後半のピーク（⓪）は原料 DWNT の合成時に混入する SWNT であると考えられる。この高さは dGNR とほぼ同じであり、SWNT と dGNR の AFM による判別は困難である。しかし、ピーク⓪のピーク①に対する面積強度比が 0.16 倍なのに対し、ピーク⓪’のピーク①’に対する面積強度比は 0.24 倍であり、わずかに上昇している。この上昇分はピーク⓪’に SWNT だけでなく、dGNR もカウントされているためであると考えられる。したがって、1,4-dimethoxybenzene によってわずかであるが DWNT のアンジップが進行していると考えられる。

アンジップに有効であった 4-methoxyphenol とあまり有効でなかった 1,4-dimethoxybenzene の違いはフェノール水素の有無である。4-methoxyphenol はフェノール水素を有し、高分子のラジカル重合の際には重合禁止剤として用いられる。4-methoxyphenol の周囲にラジカルが存在すると、フェノール水素が脱離し、ラジカルを不活性化させる。水素が脱離した後、酸素原子上に残ったラジカルは隣接するベンゼン環の効果で安定化する。一方、1,4-dimethoxybenzene には容易に脱離する水素は存在せず、また、4-methoxyphenol と同じ位置の共有結合が切れた場合、発生するのはメチルラジカルであり、これは不安定であるため、この位置の C-O 結合のホモリシス開裂は容易には起きないと考えられる。(Fig. 5-2(d)) 一方、1,4-dioctyloxybenzene において同位置の共有結合が切断された場合、発生するのは 1 級ラジカルであるオクチルラジカルであり、メチルラジカルと比べて相対的に安定であると考えられる。trans-stilbene は二重結合を有しているため、周囲に存在するラジカルと結合しやすいと考えられる。結合後に発生した炭素ラジカルは隣接するベンゼン環の効果で安

定化すると考えられる。

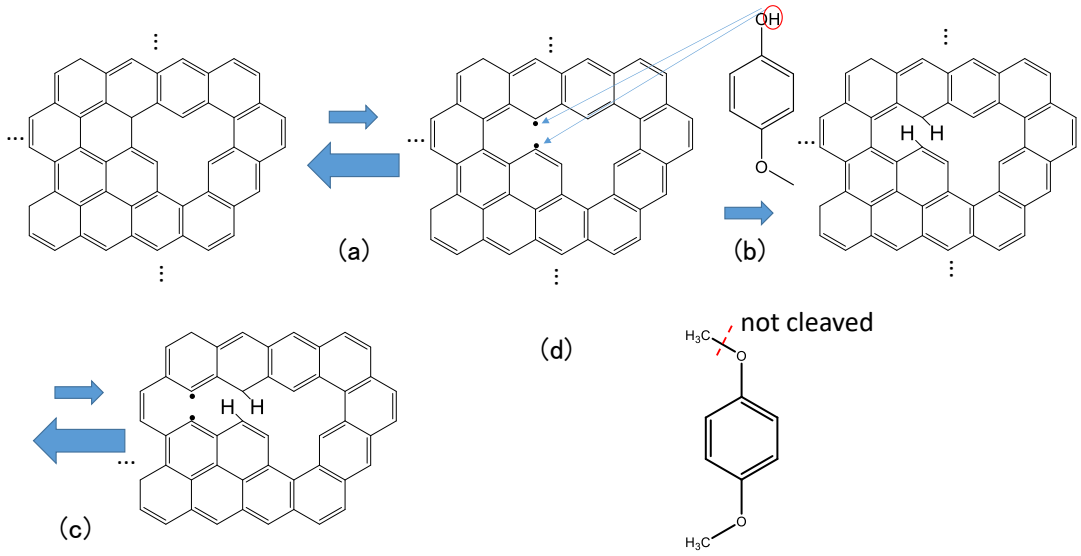


Fig. 5-3 アンジップのメカニズムの概略図。(a) 超音波の効果で欠陥のそばの C-C 結合が開裂、ラジカル化(可逆反応)。(b) 4-methoxyphenol 等由来の水素が付加し、不可逆な開裂になる。(c) (a)に戻る。(d) 1,4-dimethoxybenzene の構造。点線部が切断された後の構造は不安定なため、容易には開裂しない

このことから以下のようなアンジップの機構が考えられる。(Fig. 5-3) 超音波処理中のカーボンナノチューブでは C-C 結合の乖離によるラジカル化と再結合を繰り返している。(Fig. 5-3(a)) 熱処理によってできた欠陥のそばの C-C 結合はより開裂しやすいと考えられる。ほとんどの場合発生したラジカルは再結合し、元のナノチューブの構造を保つが、ごくまれに 4-methoxyphenol から与えられる水素、trans-stilbene の二重結合または 1,4-dioctyloxybenzene から発生したオクチルラジカルと超音波で発生した炭素ラジカルとの共有結合ができ、その部分はチューブ構造に戻れなくなる。(Fig. 5-3(b)) また、結合した水素による立体障害によって、隣接する C-C 結合は引き延ばされ、超音波の効果によるラジカル化が起こりやすくなる。(Fig. 5-3(c)) こうしてナノチューブの一部のラジカル化と、水素原子との結合による不活性化の繰り返しによってアンジップが進行すると考えられる。

今までの結果から 4-methoxyphenol、trans-stilbene、1,4-dioctyloxybenzene によってアンジップができることがわかった。いずれも超音波によって発生したラジカル的炭素が不活性化

することでアンジップが進行していると考えられる。

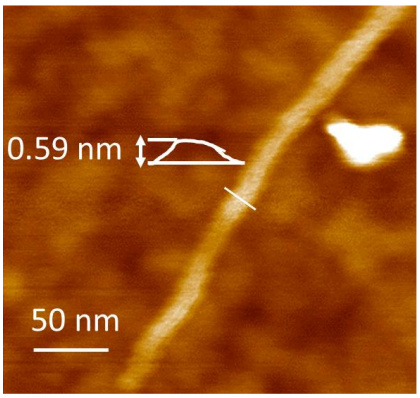


Fig. 5-4　AIPH を用いて得られた sGNR の AFM 像。

超音波の効果で開裂した C-C 結合がアンジップの起点になるのであれば、周囲にラジカル種が存在すれば、チューブ上に発生した炭素ラジカルと共有結合を形成し、アンジップが進行すると考えられる。そこでラジカル開始剤の一種である AIPH を用いてアンジップを試みた。Fig. 5-4 は AIPH を用いてアンジップされてできた sGNR の AFM によって得られたトポグラフィー像である。白線部に沿った高さプロファイルが 0.59 nm を示し、AIPH による DWNT のアンジップに成功したと判断できる。この結果から、ラジカル種の存在下でカーボンナノチューブのアンジップが進行することが分かった。超音波の影響でラジカル化した DWNT 上の炭素と AIPH から発生したラジカルが新たな共有結合を作り、アンジップが進行したと考えられる。また、ラジカル種をデザインすることにより、多様なエッジ修飾ができる可能性が示唆される。

5-3 結論

4-methoxyphenol、trans-stilbene および 1,4-dioctyloxybenzene を用いた DWNT のアンジップによる sGNR の作製に成功した。この結果から分散剤ポリマーPmPV のフェニレンビニレン構造及びオクチルオキシ基がアンジップに有効であり、また、フェノール水素がアンジップに有効であることが分かった。また、この結果は高品質な GNR を大規模かつ安価に作製できる可能性を示唆するものである。アンジップの機構として以下のようなものが考えられる。超音波の刺激によってカーボンナノチューブと上の一部の C-C 結合が切れ、ラジカル炭素が発生し、これが 4-methoxyphenol 上の水素または trans-stilbene の二重結合または 1,4-dioctyloxybenzene から発生したオクチルラジカルと共有結合を生成し、不可逆なアンジップ

となる。これを繰り返し、CNT 全体が切り開かれ、GNR になるというものである。ラジカル開始剤である AIPH による DWNT のアンジップに成功した。この結果はエッジ修飾された GNR の簡便な作製が可能であることを示唆するものである。

5-4 実験方法

DWNT 5 mg を大気下で 500 ℃で加熱し、欠陥を導入した。これをジクロロエタン中に 4-methoxyphenol、trans-stilbene、1,4-dimethoxybenzene,1,4-dioctyloxybenzene のいずれかとともに超音波で分散させ、引き続き 5 時間の超音波処理にかけ、アンジップを試みた。得られた分散液を SiO_2 または Mica 基板に滴下し、AFM で測定した。

イオン交換水中に界面活性剤を 1 mg･L^{-1} の濃度で溶解させ、10 ml の Sodium dodecyl sulfate (SDS)水溶液(1 mg/L)に熱処理した DWNT とともに 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride (AIPH) 30 mg を超音波処理によって分散させ、続けて 5 h の超音波処理にかけた。超音波処理の後、未反応の AIPH を濾過して取り除き、ろ紙上の固形物を再び界面活性剤溶液に分散させた。測定試料作成のため分散液を基板に滴下し、イオン交換水で洗うことで余分な界面活性剤を取り除いた。

References

1. Cano-Márquez, A. G.; Rodríguez-Macías, F. J.; Campos-Delgado, J.; Espinosa-González, C. G.; Tristán-López, F.; Ramírez-González, D.; Cullen, D. A.; Smith, D. J.; Terrones, M.; Vega-Cantú, Y. I., Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2009,** *9* (4).
2. Janowska, I.; Ersen, O.; Jacob, T.; Vennégues, P.; Bégin, D.; Ledoux, M.-J.; Pham-Huu, C., Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. *Appl. Catal. A-Gen.* **2009,** *371* (1-2).
3. Elías, A. L.; Botello-Méndez, A. R. R.; Meneses-Rodríguez, D.; Jehová González, V.; Ramírez-González, D.; Ci, L.; Muñoz-Sandoval, E.; Ajayan, P. M.; Terrones, H.; Terrones, M., Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels. *Nano Lett.* **2010,** *10* (2), 366-372.
4. Kosynkin, D. V.; Lu, W.; Sinitskii, A.; Pera, G.; Sun, Z.; Tour, J. M., Highly Conductive Graphene Nanoribbons by Longitudinal Splitting of Carbon Nanotubes Using Potassium Vapor. *ACS Nano* **2011,** *5* (2), 968-974.
5. Guo, Y.; Jiang, L.; Guo, W., Opening carbon nanotubes into zigzag graphene nanoribbons by energy-optimum oxidation. *Phys. Rev. B* **2010,** *82* (11).
6. Song, Z.; Mu, X.; Luo, T.; Xu, Z., Unzipping of carbon nanotubes is geometry-dependent. *Nanotechnol.* **2016,** *27* (1), 015601.
7. Li, F.; Kan, E.; Lu, R.; Xiao, C.; Deng, K.; Su, H., Unzipping carbon nanotubes into nanoribbons upon oxidation : A first-principles study. *Nanoscale* **2012,** *4* (4), 1254-1257.
8. Tsetseris, L.; Pantelides, S. T., Graphene nano-ribbon formation through hydrogen-induced unzipping of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2011,** *99* (14), 143119.
9. Rangel, N. L.; Sotelo, J. C.; Seminario, J. M., Mechanism of carbon nanotubes unzipping into graphene ribbons. *J. Chem. Phys.* **2009,** *131* (3), 031105.
10. Lee, K.; Lee, C., Electric field-induced unzipping of hydrogenated carbon nanotubes into graphene nanoribbons. *Curr. Appl. Phys.* **2014,** *14* (3), 337-339.
11. Zhao, H.; Xu, W.; Song, L.; Mei, Q.; Chen, C.; Miao, L.; Jiang, J., External electric field induced oxygen-driven unzipping of carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* **2012,** *112* (7), 074316.
12. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **2010,** *5* (5), 321-325.
13. Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T.; Ogawa, T., Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015,** *5*.

14. Fukumori, M.; Pandey, R.; Fujiwara, T.; TermehYousefi, A.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Tanaka, H.; Ogawa, T., Diameter dependence of longitudinal unzipping of single-walled carbon nanotube to obtain graphene nanoribbon. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017,** *56* (6S1).
15. Tang, C.; Guo, W.; Chen, C., Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **2011,** *83* (7).
16. Shinde, D. B.; Debgupta, J.; Kushwaha, A.; Aslam, M.; Pillai, V. K., Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133* (12), 4168-71.

第 6 章

結論

本博士論文はCNTアンジップ法によるsGNRの作製と、その電気物性に焦点を当て、研究を行ったものである。

第 1 章ではグラフェンおよびグラフェンナノリボンの先行研究について説明し、併せて本論文の構成について説明した。

第2章ではDWNTに対してアンジップ法を行い、DWNTはMWNTよりアンジップによるsGNR作製に適した原料だと示された。DWNTをアンジップすることで2層GNRが作られ、これが引きはがされることでsGNRになる。sGNRの電気的性質は吸着させるC15-NDIナノ粒子の個数を変えることでコントロールできる。この方法はGNRにバンドギャップを発生させる有望な方法である。バンドギャップはGNRに吸着したC15-NDIナノ粒子の周りのネック構造にできる。この方法によって従来型の半導体デバイスより優れたデバイスを開発できるだろう。NDIが吸着したGNRの電流-電圧曲線のプラトー幅は吸着したC15-NDIナノ粒子の個数に比例して変化する。さらにGNRの電気的性質も変化し、C15-NDIナノ粒子の吸着後は半金属性からp型半導体性になる。

第3章では平坦な有機分子HAT-CN6のsGNRへの吸着によって金属性からp型半導体性への遷移を制御することに成功した。 FET測定とPCI-AFMの結果から、sGNRの電気的特性の変化を確認することができる。 さらに、HAT-CN6は、10 nmよりも広いGNRにおいてバンドギャップを開くためのより強力な分子ナノ粒子であることが見出された。プラトー幅は、sGNR 上に吸着されたナノ粒子の数に比例する。 また、活性化エネルギーが温度依存性測定によって得られた。 バンドギャップを開くこの技術は、将来の半導体エレクトロニクス用途に有望であり得る。

第4章ではSWNTからsGNRを作製することに成功した。PCI-AFMによる電気特性測定とラマン分光法による分析を行った。 得られたGNRのPCI-AFM分析の結果は、半導体挙動を示した。 SWNTの超音波処理時間を変化させて得られたラマンスペクトルを、カイラリティ依存アンジッププロセスについて正確に調べた。 超音波処理プロセス中、SWNT

は、欠陥部位から長軸方向に向かってアンジップされている可能性が非常に高い。 ラマンスペクトル測定はまた、より直径が小さい SWNT がより大きい SWNT より早くアンジップされたことを証明した。

第 5 章では 4-methoxyphenol、および trans-stilbene を用いた DWNT のアンジップによる GNR の作製に成功した。この結果から分散剤ポリマーPmPV のフェニレンビニレン構造がアンジップに有効であり、また、フェノール水素がアンジップに有効であることが分かった。また、この結果は高品質な GNR を大規模かつ安価に作製できる可能性を示唆するものである。アンジップの機構として以下のようなものが考えられる。超音波の刺激によって DWNT と上の一部の C-C 結合が切れ、ラジカル炭素が発生し、これが p-methoxyphenol 上の水素または trans-stilbene の二重結合と共有結合を生成し、不可逆なアンジップとなる。これを繰り返し、CNT 全体が切り開かれ、GNR になるというものである。ラジカル開始剤である AIPH による DWNT のアンジップに成功した。この結果はエッジ修飾された GNR の簡便な作製が可能であることを示唆するものである。

第 6 章では、上記の様に各章で得られた結論をまとめた。

これらの結果から GNR とその有機分子との複合体はエレクトロニクス材料として有望であることが示された。これらの結果は将来のグラフェンベースのエレクトロニクスの発展に資するものである。

謝辞

本研究を進めるにあたって指導教員の大阪大学理学研究科化学専攻小川琢治教授、九州工業大学生命体工学研究科人間知能システム工学専攻の田中啓文教授ならびに関西学院大学理工学部化学科の田中大輔准教授には丁寧かつ熱心なご指導を承りました。ここに感謝の意を表します。また、研究遂行上不可欠な測定のご支援をいただいた大阪大学工学研究科の小林慶裕教授ならびに根岸良太助教、九州工業大学生命体工学研究科の早瀬修二教授ならびに尾込祐平助教、北九州学術研究都市共同研究開発センターの江口正徳博士に心よりお礼申し上げます。数々の事務処理をはじめ、様々なご援助とご声援を承りました研究室秘書の安部貴子氏、竹田亮子氏に感謝いたします。

研究室同期の猪瀬朋子氏、Murni Handayani 氏をはじめ、研究生活において様々な有形、無形のご協力をいただいた大阪大学理学研究科化学専攻物性有機化学研究室の皆様及び九州工業大学生命体工学研究科人間知能システム工学専攻知能創発ナノシステム研究室の皆様に心より感謝します。

末尾になりましたが、ご協力いただいたすべての方々に感謝の念を申し上げて、謝辞とさせていただきます。

平成 29 年 8 月　福森　稔

業績

第 2 章

Hirofumi Tanaka, Ryo Arima, Minoru Fukumori, Daisuke Tanaka, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Seiya Kasai, Toyo Kazu Yamada, Takuji Ogawa
Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles
Sci. Rep. **5** 12341 2015

第 3 章

Reetu Raj Pandey, Minoru Fukumori, Amin TermehYousefi, Masanori Eguchi, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka
Tuning the electrical property of a single layer graphene nanoribbon by adsorption of planar molecular nanoparticles
Nanotechnol. **28** 175704 2017

第 4 章

Minoru Fukumori, Reetu Raj Pandey, Taizo Fujiwara, Amin TermehYousefi, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa
Diameter dependence of longitudinal unzipping of single-walled carbon nanotube to obtain graphene nanoribbon
Jpn. J. Appl. Phys. **56** 06GG12 2017

その他の業績

Hirofumi Tanaka, Liu Hong, Minoru Fukumori, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa
Influence of nanoparticle size to the electrical properties of naphthalenediimide on single-walled carbon nanotube wiring
Nanotechnol. **23** 215701 2012

Amin Termeh Yousefi, Minoru Fukumori, Pandey Reetu Raj, Polin Liu, Lingxiang Fu, Samira Bagheri, Hirofumi Tanaka
Progress on nanoparticle-based carbon nanotube complex: fabrication and potential application
Rev. Inorg. Chem. **36** 183 2016

国際会議

Minoru Fukumori, Hirofumi Tanaka, Ryo Arima , Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Controlling Electronic Properties of Graphene Nanoribbon by Oragaic Molecules AsiaNano2012 Crowne Plaza Lijiang Ancient Town, China, Sep. 2012

Minoru Fukumori, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa
Fabrication and electric properties of graphene nanoribbons obtained by SWNT
MTLS 1068 Pacifichem2015 Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, U.S.A., Dec 17 2015

Minoru Fukumori, Amin TermehYousefi, Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka
Unzip of Single- and Double-walled Carbon Nanotubes to Synthesize Single-Layer Graphene Nanoribbon Using Radical Initiator
P-T4-004 M&BE9 ANA Crowne Plaza, Kanazawa, Japan, Jun. 29 2017

M. Fukumori, T. Ogawa, H. Tanaka
Effect of Radical Initiator or Polymerization Inhibitor in Fabrication of Single layer Graphene Nanoribbon by Unzipping of Single- or Double-walled Carbon Nanotubes

Confirmation Number: 11658927

Special Rightsholder Terms & Conditions

The following terms & conditions apply to the specific publication under which they are listed

Nanotechnology
Permission type: Republish or display content
Type of use: Thesis/Dissertation

TERMS AND CONDITIONS

The following terms are individual to this publisher:

These special terms and conditions are in addition to the standard terms and conditions for CCC's Republication Service and, together with those standard terms and conditions, govern the use of the Works.

As the 「 User 」you will make all reasonable efforts to contact the author(s) of the article which the Work is to be reused from, to seek consent for your intended use. Contacting one author who is acting expressly as authorised agent for their co-author(s) is acceptable.

User will reproduce the following wording prominently alongside the Work:

- the source of the Work, including author, article title, title of journal, volume number, issue number (if relevant), page range (or first page if this is the only information available) and date of first publication. This information can be contained in a footnote or reference note; and
- a link back to the article (via DOI); and
- if practicable, and IN ALL CASES for new works published under any of the Creative Commons licences, the words "© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved"

Without the express permission of the author(s) and the Rightsholder of the article from which the Work is to be reused, User shall not use it in any way which, in the opinion of the Rightsholder, could: (i) distort or alter the author(s)' original intention(s) and meaning; (ii) be prejudicial to the honour or reputation of the author(s); and/or (iii) imply endorsement by the author(s) and/or the Rightsholder.

This licence does not apply to any article which is credited to another source and which does not have the copyright line '© IOP Publishing Ltd'. User must check the copyright line of the article from which the Work is to be reused to check that IOP Publishing Ltd has all the necessary rights to be able to grant permission. User is solely responsible for identifying and obtaining separate licences and permissions from the copyright owner for reuse of any such third party material/figures which the Rightsholder is not the copyright owner of. The Rightsholder shall not reimburse any fees which User pays for a republication license for such third party content.

This licence does not apply to any material/figure which is credited to another source in the Rightsholder's publication or has been obtained from a third party. User must check the Version of Record of the article from which the Work is to be reused, to check whether any of the material in the Work is third party material. Third party citations and/or copyright notices and/or permissions statements may not be included in any other version of the article from which the Work is to be reused and so cannot be relied upon by the User. User is solely responsible for identifying and obtaining separate licences and permissions from the copyright owner for reuse of any such third party material/figures where the Rightsholder is not the copyright owner. The Rightsholder shall not reimburse any fees which User pays for a republication license for such third party content.

User and CCC acknowledge that the Rightsholder may, from time to time, make changes or additions to these special terms and conditions without express notification, provided that these shall not apply to permissions already secured and paid for by User prior to such change or addition.

User acknowledges that the Rightsholder (which includes companies within its group and third parties for whom it publishes its titles) may make use of personal data collected through the service in the course of their business.

If User is the author of the Work, User may automatically have the right to reuse it under the rights granted back when User transferred the copyright in the article to the Rightsholder. User should check the copyright form and the relevant author rights policy to check whether permission is required. If User is the author of the Work and does require permission for proposed reuse of the Work, User should select 'Author of requested content' as the Requestor Type. The Rightsholder shall not reimburse any fees which User pays for a republication license.

If User is the author of the article which User wishes to reuse in User's thesis or dissertation, the republication licence covers the right to include the Accepted Manuscript version (not the Version of Record) of the article. User must include citation details and, for online use, a link to the Version of Record of the article on the Rightsholder's website. User may need to obtain separate permission for any third party content included within the article. User must check this with the copyright owner of such third party content. User may not include the article in a thesis or dissertation which is published by ProQuest. Any other commercial use of User's thesis or dissertation containing the article would also need to be expressly notified in writing to the Rightsholder at the time of request and would require separate written permission from the Rightsholder.

User does not need to request permission for Work which has been published under a CC BY licence. User must check the Version of Record of the CC BY article from which the Work is to be reused, to check whether any of the material in the Work is third party material and so not published under the CC BY licence. User is solely responsible for identifying and obtaining separate licences and permissions from the copyright owner for reuse of any such third party material/figures. The Rightsholder shall not reimburse any fees which User pays for such licences and permissions.

As well as CCC, the Rightsholder shall have the right to bring any legal action that it deems necessary to enforce its rights should it consider that the Work infringes those rights in any way.

For STM Signatories ONLY (as agreed as part of the STM Guidelines)

Any licence granted for a particular edition of a Work will apply also to subsequent editions of it and for editions in other languages, provided such editions are for the Work as a whole in situ and do not involve the separate exploitation of the permitted illustrations or excerpts.

Other Terms and Conditions:

STANDARD TERMS AND CONDITIONS

1. Description of Service; Defined Terms. This Republication License enables the User to obtain licenses for republication of one or more copyrighted works as described in detail on the relevant Order Confirmation (the "Work(s)"). Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") grants licenses through the Service on behalf of the rightsholder identified on the Order Confirmation (the "Rightsholder"). "Republication", as used herein, generally means the inclusion of a Work, in whole or in part, in a new work or works, also as described on the Order Confirmation. "User", as used herein, means the person or entity making such republication.

2. The terms set forth in the relevant Order Confirmation, and any terms set by the Rightsholder with respect to a particular Work, govern the terms of use of Works in connection with the Service. By using the Service, the person transacting for a republication license on behalf of the User represents and warrants that he/she/it (a) has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all such terms and conditions on behalf of User, and (b) shall inform User of all such terms and conditions. In the event such person is a "freelancer" or other third party independent of User and CCC, such party shall be deemed jointly a "User" for purposes of these terms and conditions. In any event, User shall be deemed to have accepted and agreed to all such terms and conditions if User republishes the Work in any fashion.

3. Scope of License; Limitations and Obligations.

3.1 All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The license created by the exchange of an Order Confirmation (and/or any invoice) and payment by User of the full amount set forth on that document includes only those rights expressly set forth in the Order Confirmation and in these terms and conditions, and conveys no other rights in the Work(s) to User. All rights not expressly granted are hereby reserved.

3.2 General Payment Terms: You may pay by credit card or through an account with us payable at the end of the month. If you and we agree that you may establish a standing account with CCC, then the following terms apply: Remit Payment to: Copyright Clearance Center, 29118 Network Place, Chicago, IL 60673-1291. Payments Due: Invoices are payable upon their delivery to you (or upon our notice to you that they are available to you for downloading). After 30 days, outstanding amounts will be subject to a service charge of 1-1/2% per month or, if less, the maximum rate allowed by applicable law. Unless otherwise specifically set forth in the Order Confirmation or in a separate written agreement signed by CCC, invoices are due and payable on "net 30" terms. While User may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the Order Confirmation, the license is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if complete payment for the license is not received on a timely basis either from User directly or through a payment agent, such as a credit card company.

3.3 Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) is "one-time" (including the editions and product family specified in the license), (ii) is non-exclusive and non-transferable and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Order Confirmation or invoice and/or in these terms and conditions. Upon completion of the licensed use, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work (except for copies printed on paper in accordance with this license and still in User's stock at the end of such period).

3.4 In the event that the material for which a republication license is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) which are identified in such material as having been used by permission, User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service or otherwise) for, any of such third party materials; without a separate license, such third party materials may not be used.

3.5 Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any license granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Republished with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc. " Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote but not as a separate electronic link) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

3.6 User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is defamatory, violates the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

4. Indemnity. User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein, or any use of a Work which has been altered in any

unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy or other tangible or intangible property.

5. Limitation of Liability. UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for this license. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors and assigns.

6. Limited Warranties. THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS". CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

7. Effect of Breach. Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the license set forth in the Order Confirmation and/or these terms and conditions, shall be a material breach of the license created by the Order Confirmation and these terms and conditions. Any breach not cured within 30 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such license without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

8. Miscellaneous.

8.1 User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to these terms and conditions, and CCC reserves the right to send notice to the User by electronic mail or otherwise for the purposes of notifying User of such changes or additions; provided that any such changes or additions shall not apply to permissions already secured and paid for.

8.2 Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online here: http://www.copyright.com/content/cc3/en/tools/footer/privacypolicy.html.

8.3 The licensing transaction described in the Order Confirmation is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the license created by the Order Confirmation and these terms and conditions or any rights granted hereunder; provided, however, that User may assign such license in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in the new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

8.4 No amendment or waiver of any terms is binding unless set forth in writing and signed by the parties. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the licensing transaction described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any terms set forth in the Order Confirmation and/or in these terms and conditions or CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

8.5 The licensing transaction described in the Order Confirmation document shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such licensing transaction shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.If you have any comments or questions about the Service or Copyright Clearance Center, please contact us at 978-750-8400 or send an e-mail to info@copyright.com.

v 1.1

Clo