

称号及び氏名	博士（工学） 福井 暁人
学位授与の日付	2023年3月31日
論文名	Study on the Surface Functionalization of Two-dimensional Materials for Electronic Device Applications (電子デバイス応用に向けた2次元材料表面の機能化に関する研究)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 秋田 成司 副査 竹井 邦晴 副査 桐谷 乃輔

論文要旨

2次元材料は、シート状の結晶構造を有する薄層が積み重なった結晶構造を示す化合物群の総称であり、世界中で研究が行われている。特に、単層（1層）の物質群は、バルクにはない特異な物性を示すことから、新たな光電子デバイスへの展開が期待されている。中でも最も盛んに研究されている材料であるグラフェンは、炭素原子が六角形の格子状に結合したシートで、わずか1原子分の厚みを持つ物質である。グラフェンは、 $250,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という高いキャリア移動度、物理化学的安定性、高い機械強度、熱伝導性、透明性といった優れた物理的特性を有しており、フレキシブルエレクトロニクス分野への応用が期待されている。一方、グラフェンにはバンドギャップがないため、特に電子半導体デバイスへの応用が制限されるという問題点がある。

一方で、グラフェンと同じ2次元材料である、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)にも注目が集まっている。TMDCは、遷移金属元素をS、Se、Teなどの酸素を除く16族元素で挟んだ3つの原子層からなる層状化合物である。また、TMDCはグラフェンが持つ優れた物理的特性に加え、単層においてもバンドギャップを持つ半導体であるため、電界効果トランジスタ(FET)やダイオード、半導体集積回路といった電子半導体

デバイス応用に加え、化学・光センサ、エネルギーハーベスタ、バレートロンクスデバイス、トポロジカル絶縁相でみられる量子スピンホール効果を利用した量子デバイスへの応用など、様々な応用が期待されている。

これら 2 次元材料のデバイス応用に際しては、電極に用いる金属と接触する領域のキャリア濃度を高めて接触抵抗を低減させるなど、キャリア濃度の制御が重要課題である。Si など従来の半導体材料に対しては、イオン注入が広く用いられてきた。しかし、2 次元材料は非常に薄い結晶構造を有しており、イオン注入をすると多量の格子欠陥が生じてしまうため、この方法が適用できないという問題点がある。そこで現在研究が進められているドーピング方法が分子ドーピングである。この方法では、ドーパントとなる分子を 2 次元材料の表面に接触させるだけで、分子と 2 次元材料間のエネルギー準位の差に応じて電子移動が生じる。この方法は、表面に分子を吸着させるのみの過程であるため、結晶格子の並進対称性や欠陥密度を維持したままキャリア濃度の制御が可能である。また、溶液プロセスであるため、簡便かつ一度に大面積へと処理できると共に、対象とする物質種によらず適用できるという利点がある。

このような背景から、本研究では 2 次元材料の電子デバイス応用に向けて、分子などのナノ材料との界面形成に着目し、2 次元材料の形状加工や、2 次元材料への電子移動を誘起することによる 2 次元材料表面の機能化に関する検討を行った。また、2 次元材料に処理する分子について、新たな合成法を開拓するとともに、これまで解析が不可能であったその反応過程を速度論的観点から解析した。

本論文は全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、ネットワーク構造に堆積した単層無機ナノワイヤを用いたリソグラフィ法を利用することで、新奇ナノカーボン材料「グラフェンナノリボンネットワーク」を大面積で作製する方法の開拓とその物性評価を行った。五酸化バナジウム (V_2O_5) のナノワイヤを、グラフェン上にカチオン性ポリマーの界面層を作成することで、静電的相互作用によって大面積かつ単層でネットワーク状に堆積する手法を考案した。また、 V_2O_5 ナノワイヤは酸化物であるため、グラフェンのエッチングに用いる酸素プラズマ照射に対して十分な耐性を有していると考えた。そこで、ナノワイヤを堆積したグラフェンに対して、酸素プラズマ照射によるエッチングを行い、表面形状観察を行ったところ、ネットワーク状の構造が残存している様子が見られた。また、ナノワイヤ除去後に表面形態とラマンスペクトル測定を行ったところ、ナノワイヤの形状を反映したネットワーク状の平坦な構造が観察でき、ラマンスペクトルにおいて、グラフェンのナノ構造に由来するピークが観測された。以上の結果からグラフェンナノリボンネットワークの作製に成功したと結論付けた。また、グラフェンナノリボンネットワークを用いて電界効果型トランジスタ(FET)を作製し、伝達特性を測定したところ、半導体的挙動を示し

たことから、グラフェンナノリボンネットワークが半導体物性を示すことが明らかとなった。

第3章では、2次元材料のキャリア濃度を制御するために適用できる分子ドーパントの新規合成法を開発するとともに、その反応過程を速度論的観点から解析した。対象分子として、2次元材料である二硫化モリブデン(MoS_2)やカーボンナノチューブへの電子ドーピングを示すことが報告されている viologen 分子を選択した。Viologen 分子の合成には、市販の2価の viologen 分子を水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) で還元する必要がある。しかしながら、大量の NaBH_4 が必要であり、 NaBH_4 が溶媒の水と反応し水素が生じるため、反応過程の解析ができない。そこで、還元能を有し、室温において穏やかに反応する還元剤として、有機溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を利用することにより、viologen 分子を合成する手法を開発した。DMF は親水性溶媒であるため、2価の viologen 分子の水溶液と混合することで反応させ、その反応過程を吸収スペクトル測定により追跡した。その結果、既報の1価および0価の viologen 分子の吸収ピークが、時間経過に伴い変化している様子が観測された。吸光度と分子の生成量は、ランベルト・ベールの法則から比例関係にあるため、吸光度の時間変化に対してフィッティングを行い、速度論的な観点から反応過程の解析を行った。解析モデルとして、2段階の逐次反応を用いて解析したところ、1価の分子が不安定なラジカル種であることを反映した反応速度定数が得られるとともに、2価から1価への反応が律速反応であることが明らかとなった。この反応によって得られた viologen 分子を MoS_2 -FET に対して処理したところ、伝達特性において電流値の上昇と閾値電圧の負側へのシフトが確認できたことから、 MoS_2 に対して電子注入がなされていることが明らかとなった。

第4章では、第3章において用いた還元能を有する DMF を用いて、2次元材料である MoS_2 に対して電子注入を行う方法を開拓するとともに、そのメカニズムについて実験と理論計算の両面から詳細に検討した。さらに、 MoS_2 -FET を用いて、夾雑溶液内の DMF を選択的に検出するセンサの開発を行った。 MoS_2 -FET に対して DMF を処理したところ、伝達特性において電流値の上昇と閾値電圧の負側へのシフトが観測されたことから、DMF から MoS_2 への電子移動が起きていることが明らかとなった。このメカニズムについて検討するため、DMF と同様の溶媒分子や DMF と同じ官能基を持つ分子についても同様の処理を行ったところ、伝達特性の変化はほとんど見られず、特異的な相互作用であることが分かった。そこで、DMF の吸着サイトとして、 MoS_2 の格子欠陥に着目し、 MoS_2 中の硫黄置換酸素を減らす操作として N_2/H_2 ガス中でのアニール、硫黄置換酸素を増やす処理としてオゾン照射を行った MoS_2 -FET を作製し、DMF を処理したところ、硫黄置換酸素が増加した MoS_2 -FET においてのみ、伝達特性における電流値の上昇が強く確認された。したがって、酸素置換サイトが特異な相互作用を誘起していると想定される。また、理論計算の観点からも検討したところ、DMF が MoS_2 の硫黄置換酸素サイト上で配向した状態で吸着する場合が最も吸着エネルギーが高く

なることが明らかとなった。さらに、部分状態密度や部分電荷密度の計算から、バンドギャップ内に新たな準位は形成されていない一方で、DMF が MoS₂ の硫黄置換酸素サイト上で配向した状態において、MoS₂ の硫黄置換酸素サイトを中心に、電子移動が起きていることが明らかとなった。このような DMF と MoS₂ の特異的な相互作用に関する知見を利用し、MoS₂-FET を用いて溶液内 DMF センサの開発を行った。MoS₂-FET 上にマイクロ流体デバイスを接合し、溶液を交換・保持できる機構を作製し、DMF と細胞培養などで用いられる生理食塩水の混合溶液を導入したところ、溶液中の DMF 濃度に応じて電流値が変化したことから、夾雑溶液中においても DMF を検出できることが明らかとなった。また、DMF 濃度と電流値の変化の関係が、1 μL/mL から 100 μL/mL の領域で線形に変化していることから、この領域において DMF 濃度を測定可能であることが明らかとなった。また、溶液導入後の過渡応答測定から、溶液導入後 40 秒程度で電流値が変化し、電流値の飽和には 5 分程度を要することが明らかとなった。さらに、DMF と類似する分子溶液においては、電流値の変化がほとんど見られないことから、DMF 分子のみを選択的に検出可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、本研究で得られた研究成果を総括し、将来展望について述べた。

本研究では、ナノ材料との界面に着目して、2 次元材料を用いた新たな電子デバイスの作製の可能性を提案した。2 次元材料のデバイス展開に対し、ドーパント調整の効率化、分子の堆積形態と 2 次元材料の形態、分子と 2 次元材料間の相互作用の観点から、本研究は基礎的知見を与えるものである。

審査結果の要旨

本論文は、電子デバイス応用に向けた 2 次元材料の表面機能化に関する研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 2 次元材料であるグラフェンを、半導体デバイスとして大面積での応用を可能にすることを目的として、新奇カーボン材料「グラフェンナノリボンネットワーク」の開発を行った。グラフェン上に無機ナノワイヤをネットワーク上に単層かつ均一に堆積する手法を確立し、プラズマ照射によってリソグラフィを行うことで、ナノワイヤの形状を反映したグラフェンが残存していることを、表面形状観察およびラマン分光測定から明らかにした。また、電気特性の測定により作製したグラフェンナノリボンネットワークが半導体的挙動を示すことを明らかにした。
- (2) 2 次元材料に対する電子ドナー性分子である viologen 分子の効率的な調整法の開拓を目的として、viologen 分子の反応過程の速度論的解析を行った。還元性溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)と viologen 分子水溶液を混合する新たな合成手法を用いることで、吸収スペクトルの時間変化から反応過程の解析を可能にした。また、2 段階の逐次反応を仮定した速度論的解析により、viologen 分子が 2 価から 1 価に変化する反応が律速反応であることを明らかにした。さらに、本合成手法によって得られた分子が、2 次元半導体 MoS_2 に対して電子ドーピング能を有することが、電気特性およびラマン分光測定から明らかとなった。
- (3) 人体および細胞に対して毒性を有する DMF 分子を溶液中においても高感度かつ選択的に検出可能なセンサの開発を目的として、2 次元半導体 MoS_2 と DMF 分子間の相互作用について検討を行うとともに、 MoS_2 トランジスタを用いた溶液内 DMF 分子センサの開発を行った。検討の結果、 MoS_2 中の硫黄置換酸素サイトと DMF 分子が特異的に相互作用することで、DMF 分子から MoS_2 への電子移動が起きることが、実験と DFT 計算の両面から示唆された。また、 MoS_2 トランジスタとマイクロ流体デバイスを接合して作製した溶液センサにおいて、溶液中の DMF を高感度かつ選択的に検出可能であることが明らかとなった。

以上の成果は、ナノ材料と 2 次元材料の界面に着目した 2 次元材料の表面機能化において基礎的知見を与えるものであり、2 次元材料の電子デバイス応用や 2 次元材料を基盤とした学問分野の発展に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。