

## 博士論文

論文題目      イオン液体ゲートの  
                         グラフェン電界効果トランジスタによる  
                         ガスセンシングの研究

氏 名            稲葉 亮

イオン液体ゲートの  
グラフェン電界効果トランジスタによる  
ガスセンシングの研究

稲葉 亮

---

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>4</b>
1.1 本研究の目的.....	4
1.2 研究の背景と従来の研究.....	6
1.2.1 グラフェン.....	6
1.2.2 グラフェンを用いたガスセンサ.....	8
1.2.3 従来の研究における課題.....	9
1.2.4 イオン液体.....	10
1.3 本研究で提案するグラフェンガスセンサ.....	11
1.4 本研究の意義.....	12
1.5 論文の構成.....	13
<b>第 2 章 原理</b> .....	<b>14</b>
2.1 緒言.....	14
2.2 グラフェンのバンド構造.....	14
2.2.1 グラフェンの原子構造.....	14
2.2.2 グラフェンのエネルギーバンド.....	16
2.3 グラフェン電界効果トランジスタ.....	17
2.3.1 MOSFET と固体ゲート GFET.....	17
2.3.2 固体ゲート GFET と液体ゲート GFET.....	20
2.3.3 イオン液体をゲートとする GFET.....	22
2.4 イオン液体のガス吸収.....	23
2.4.1 ヘンリーの法則.....	23
2.4.2 イオン液体のガス吸収.....	23
2.5 イオン液体中のガス分子の拡散.....	24
2.6 イオン液体中でのガス分子の吸着.....	27
2.6.1 Langmuir モデル.....	28
2.6.2 物理吸着と化学吸着.....	29
2.6.3 液相吸着.....	29
2.7 ガス分子からグラフェンへの電荷移動.....	30
2.8 ILGFET のガス応答.....	30
2.9 ILGFET の等価回路.....	31
2.10 結言.....	32
<b>第 3 章 センサの製作と基礎特性計測</b> .....	<b>34</b>
3.1 緒言.....	34
3.2 ILGFET ガスセンサの製作.....	34

3.2.1	GFET の設計	34
3.2.2	グラフェンの成長および転写	36
3.2.3	電極とグラフェンのパターンニング	39
3.2.4	チップ化・実装とイオン液体の配置	45
3.3	ラマン分光計測	49
3.3.1	ラマン分光計測の原理	49
3.3.2	ラマン分光計測の結果	50
3.4	空気中での ILGFET の電気特性計測	52
3.4.1	計測方法	53
3.4.2	ドレインソース電流ゲート電圧特性	53
3.4.3	ゲート電流ゲート電圧特性	56
3.4.4	ドレインソース電流ドレインソース電圧特性	58
3.4.5	ILGFET と GFET の比較	59
3.4.6	移動度の計算	60
3.5	結言	60
<b>第 4 章 ガス応答計測 ----- 61</b>		
4.1	緒言	61
4.2	実験方法	61
4.2.1	実験方法	61
4.2.2	チャンバ内のガス濃度計測	64
4.3	ガス応答計測	67
4.3.1	CVD グラフェンのアンモニア応答	67
4.3.2	ドレイン・ソース電極を保護したデバイスのアンモニア応答	70
4.3.3	1-3 層のグラフェンのアンモニア応答	72
4.3.4	他のガスへの ILGFET の応答およびイオン液体の種類とガス応答の関係	75
4.4	時間応答計測	80
4.4.1	液体の厚さと時間応答の関係	80
4.4.2	イオン液体の有無と時間応答の関係	83
4.5	アンモニアガス応答の繰り返し試験	86
4.5.1	反復試験	86
4.5.2	検出限界	89
4.6	結言	91
<b>第 5 章 結論 ----- 92</b>		
5.1	結論	92

5.2 今後の展望.....	93
<b>付録</b> .....	<b>95</b>
付録 A 本研究で使用了装置・薬品リスト .....	95
A.1 装置・機器.....	95
A.2 薬品.....	96
付録 B ILGFET ガスセンサアレイによるガス識別の検討.....	98
<b>参考文献</b> .....	<b>100</b>
<b>研究発表一覧</b> .....	<b>107</b>
<b>謝辞</b> .....	<b>109</b>

---

# 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の目的

---

本研究は、イオン液体をガス吸収の媒体とするグラフェンガスセンサの実現を目的とする。ガスセンシングのために、**Fig. 1.1**に示すような、グラフェンをチャネルとしイオン液体をゲート材料とする電界効果トランジスタ (Field-effect transistor, FET) をセンサに用いる。本論文では、このイオン液体をゲートとするグラフェン FET(Graphene FET, GFET) を「ILGFET」(Ionic liquid-gated graphene FET) と呼ぶ。グラフェンをイオン液体で覆った構造でガスセンサを構成することにより、素の状態のグラフェンを使用するガスセンサが抱える問題(応答速度, 回復, FET 駆動電圧)を改善することができる。

グラフェンは、正六角形格子の各点の位置に炭素原子が並んだ構造のシートであり、厚さは原子一層分である<sup>[1]</sup>。全ての原子が表面を構成しており、グラフェンの電気特性は周囲の環境の変化に大きく依存する<sup>[45]</sup>。従って、グラフェンをセンシング素子としたガスセンサは感度がよく、ppt レベルの低濃度ガスや単一分子のセンシングが報告されている<sup>[46][47]</sup>。しかし、現状のグラフェンガスセンサには主に以下に示す 3 つの問題がある。まず応答速度である。例えば、報告されているグラフェンアンモニアセンサの応答時間は数 10 分程度から長いものでは数時間である<sup>[48][49]</sup>。続いて、不完全な脱着が挙げられる。ある濃度のガスに応答させたのち、ガスを含まない雰囲気下に静置しても、応答した変化分の 20% しか回復しない。完全に回復させるには真空引きや加熱が必要になる<sup>[48]</sup>。最後に、ゲート電圧の問題がある。GFET ガスセンサは、ガスセンシングの現象論解明に役立つだけでなく、計測回路や他の電気デバイスとの統合を容易にする。しかし、従来の GFET ガスセンサは、グラフェンを二酸化ケイ素膜上に成膜して使用しており、電界効率が悪く駆動ゲート電圧が 10-100 V と高かった<sup>[48]</sup>。

以上の問題を解決するために、本研究ではイオン液体による電気化学ゲートに着目する。イオン液体は常温以下の融点を持つ塩である。言い換えれば、陽イオンと陰イオンがイオン結合した化合物のうち、常温で液体を示すものである。イオン液体の特徴として、(i) 耐熱性や化学的安定性に優れること、(ii) 飽和蒸気圧が非常に低く不揮発性を示すこと、(iii) 構成する全ての分子がイオンとして存在す

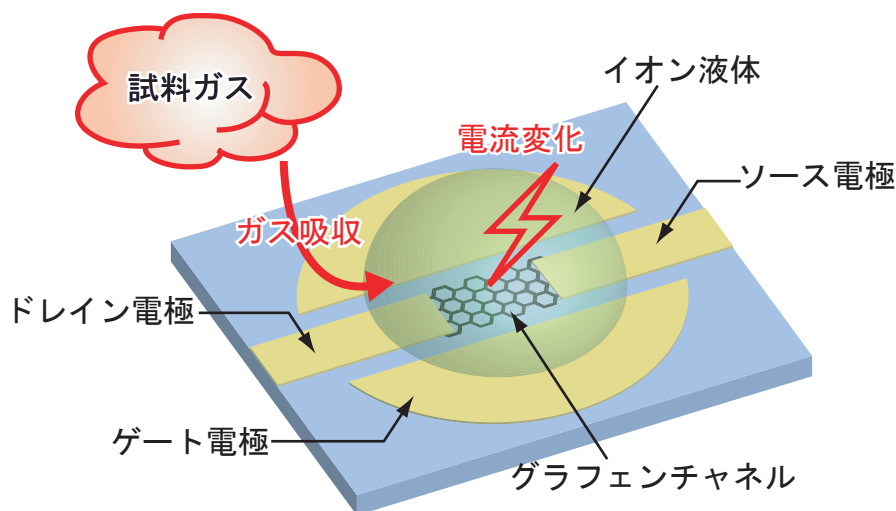


Fig. 1.1 イオン液体ゲートグラフェン FET の概要.

るためイオン強度や導電性が高いこと、(iv) ガスを良く吸収すること、などが挙げられる<sup>[66]-[73]</sup>。従って、グラフェンガスセンサのグラフェンをイオン液体で覆ったものは以下の点で優れる。(i)・(ii)の特徴から液体を封止することなく長期的に使用ができる。(iii) から容量の大きい電気二重層が形成されるため、効率よくゲート電圧を印加できる。GFET が気中でのグラフェンへのガス吸着に基づいていたのに対して、ILGFET は液中での吸着を利用する。この場合、(iv) から多くのガスがグラフェンに吸着することができる。空気中よりもイオン液体中の方がガスの分子密度が高くなりうるため、感度上昇および吸着(応答)速度改善も見込まれる。一部のガス分子は、グラフェンへの吸着エネルギーよりもイオン液体への溶解エネルギーの方が大きくなる。溶解状態の方がエネルギー的に安定するため、脱着(回復)が改善することも想定される。

本研究では、上述のような ILGFET によるガスセンシングの原理を議論する。ILGFET がガスを含む雰囲気下に置かれた場合、以下の現象が起こると考えられる。まずイオン液体の表面を介して雰囲気中からガスが吸収され、次にそのガスがイオン液体内を拡散し、続いてグラフェンとイオン液体界面に到達したガスがグラフェンに吸着し、最終的にその吸着したガス分子がグラフェンに電荷を与えてグラフェンの電気特性を変化させる。そこで、液体のガス吸収、液体内での物質の拡散、液中での固体への物質の吸着、気体分子からグラフェンへの電荷移動の理論を述べる。

さらに、本研究では ILGFET を実際に製作して電気特性のガス応答を計測する。グラフェンの基板への転写技術や半導体プロセス技術を利用して、ILGFET を製作する。空気中やガスを含む雰囲気下で電気特性を静的・動的に計測する。計測結果から理論と照らしあわせて考察を行い、上述の諸問題が解決できることを実証する。

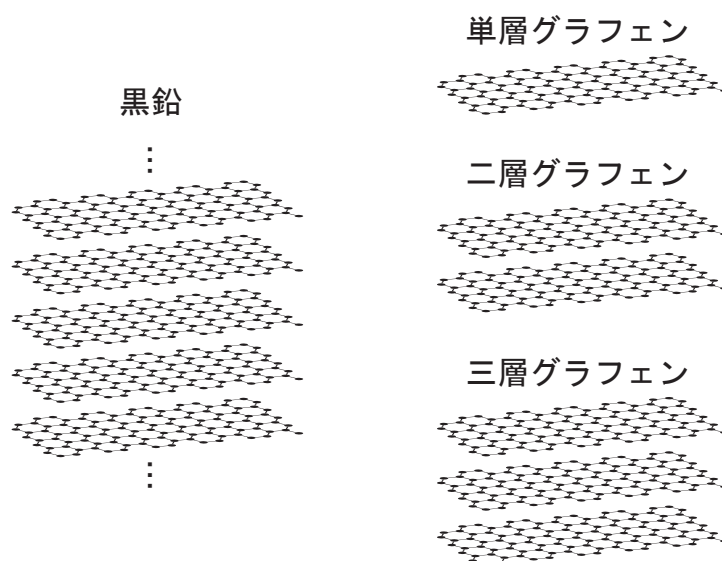


Fig. 1.2 黒鉛とグラフェン.

## 1.2 研究の背景と従来の研究

### 1.2.1 グラフェン

グラフェン (Graphene) は鉛筆の芯に代表される物質である黒鉛 (Graphite) に含まれている<sup>[2]-[4]</sup>. 黒鉛とグラフェンは層の数によって区別される. Fig. 1.2 に示すように, 黒鉛は正六角形格子状の炭素原子シートが多数積層されたものであり, グラフェンは狭義では 1 層のシートが独立して存在しているものを指す. 広義では 10 層程度の厚さまではグラフェンと呼ぶことがある. これは, 10 層以上のものはバルクの黒鉛と電気・機械特性が変わらないことを反映している. この観点から, 黒鉛と比べて電気・機械特性が大きく異なる 1 枚のシートのグラフェンを特に単層グラフェン (Single-layer graphene), 2 枚のものを 2 層グラフェン (Bilayer graphene), 3 枚のものを 3 層グラフェン (Trilayer graphene) と呼ぶ. なお, 1 層あたりの厚さは 0.335 nm である<sup>[39]</sup>.

黒鉛からグラフェンを単離する試みは古くから行われており, 主に化学的剥離と機械的剥離の 2 種類の方法が試されてきたが, 単層グラフェンを得ることはできなかった<sup>[2]</sup>. 前者は化学的処理を施し黒鉛の層間に他の分子を割りこませて剥離させる手法であるが, 層間物質を取り除いた生成物は丸まったグラフェンの塊であった<sup>[5]</sup>. 後者は黒鉛を基板に擦りつけるという原始的な手法ではあるが, 一定の成果を挙げた. 例えば, Y. Zhang らは原子間力顕微鏡カンチレバーの先端に黒鉛を取り付け, それを基板に押し付けることにより薄い黒鉛片を得た. しかし, この手法では厚さ 10-100 nm が限界であった<sup>[7]</sup>. 単層グラフェンの存在が実験的に証明されたのは 2004 年である. K. S. Novoselov と A. K.



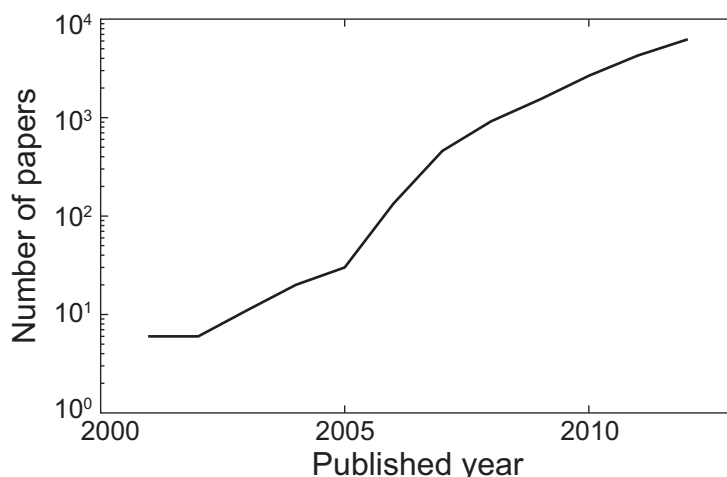


Fig. 1.3 グラフェンに関連する論文の数の推移.

Geim らは機械的剥離の新しい手法として、黒鉛片に粘着テープを貼って剥がす（あるいはそれを繰り返す）ものを考案し、黒鉛から 1 層のグラフェンを単離することに成功した<sup>[6]</sup>。この功績により、彼らは 2010 年にノーベル物理学賞を受賞した。（テープを利用して黒鉛の薄片を得るという手法自体は、Y. Fujibayashi による 1973 年の論文など、2004 年以前にも報告があるが、単層グラフェンの実現には至っていなかった<sup>[8]</sup>。）

現在では、単層グラフェンの製法として、粘着テープを用いた機械的剥離の他にも、化学気相成長法<sup>[9][10]</sup>やエピタキシャル成長法<sup>[11]</sup>、黒鉛を酸化させて剥離させたのち還元する手法（化学剥離）<sup>[12]</sup>が知られている。以下、それぞれの特徴を簡単にまとめる。化学剥離は、安価にグラフェンを量産できるが、酸化還元を行う関係上、他の方法と比べてグラフェンに化学的損失（官能基）が残りやすく、グラフェンの質が悪い。通常のグラフェンではなく、還元した酸化グラフェン（Reduced graphene oxide）という呼び方をするほどである。機械的剥離は安価に良質なグラフェンが得られるが、層数や成膜領域の制御が非常に難しく量産に向かないため、理論検証など実験室レベルの使用に限られる。化学気相成長法やエピタキシャル成長法は、均質で大面積のグラフェンが成膜できることが知られている。しかし、化学気相成長法は、メタンなどの炭化水素雰囲気下で銅箔やニッケル箔を約 900°C に、エピタキシャル成長法は、炭化水素雰囲気下で炭化ケイ素ウェハを約 1300°C に加熱する必要がある。高価な装置やウェハが必要となるため、これらの方法は高コストだが、均質で大面積のグラフェンを得ることができる<sup>[13][103]</sup>。材料や温度を加味するとエピタキシャル成長法の方が高コストだが、結晶サイズの大きいグラフェンを成長させることができる。

2004 年の発見以来グラフェンに関する研究が盛んになり、それに伴い、Fig. 1.3 に示すように論文数も指数関数的に増加している（2004 年に、「Graphene」をタイトルに含む論文は 20 件発表された。そ

の後、2008 年には 917 件、2012 年には 6178 件に増加した。) <sup>[104]</sup>。また、近年のグラフェン需要の高まりとともに、グラフェン試料の販売を開始する企業も増えつつある（国内ではグラフェンプラットフォーム株式会社や株式会社名城ナノカーボンなど）。グラフェンがここまで研究者を惹きつける要因にはその特異的な性質、柔軟性・光透過性・導電性・機械強度・表面積密度比などが挙げられる <sup>[14]</sup>。これらの特徴から、透明で柔軟な電極 <sup>[15]</sup> や高周波トランジスタ <sup>[16][17]</sup> などの電子デバイス材料への応用が見込まれている他、高い表面積密度比を活かして燃料電池やリチウムイオン電池の電極材料 <sup>[18]</sup> にも活用することができる。他の材料と混ぜて導電性 <sup>[19]</sup> や強度 <sup>[20]</sup> やガスバリア性 <sup>[21][22]</sup> を付加することも可能である。

## 1.2.2 グラフェンを用いたガスセンサ

第 1.2.1 項で述べたように、グラフェンの応用先は多岐にわたるが、ガスセンサもその中の一つである。グラフェンがガスセンサの材料として利用される理由は、感度と S/N 比にある。Fig. 1.2 に示すように、単層グラフェンは構成する全原子が表面に露出しているため、グラフェンの電気特性は周囲の環境の変化に感度良く応答する <sup>[45][50][92]</sup>。従来のガスセンサの主要な材料は金属酸化半導体 (Metal Oxide Semi-conductor, MOS) である。MOS 型ガスセンサの場合も、感度は表面積密度比に大きく依存するため、材料をポーラスにする工夫がなされている <sup>[93]</sup>。感度を規定する表面積密度比という観点において、グラフェンは理想的な材料である。感度に加えて、グラフェンは常温でもガスに応答するという特徴を持つ。MOS 型ガスセンサは、ガス応答性や電気伝導性を確保するために 300°C 程度の高温で使用する必要があるが、ヒータの消費電力が大きかった。しかし、グラフェンガスセンサの場合はヒータを使用する必要がない。また、グラフェンは高い電子移動度と損失の少ない結晶構造を持つため、ノイズの少ない素子を製作することができる <sup>[45][92]</sup>。このような S/N 比の改善は検出限界や分解能の向上につながる。

以上の特徴から、これまで多くのグラフェンガスセンサの研究がなされてきた <sup>[45]-[61]</sup>。計測対象となるガスも多岐に渡り、水素、水蒸気、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、一酸化窒素、硫化水素、アンモニア、塩素などが挙げられる。F. Schedin らは、GFET のチャネルの設計を最適化した結果、二酸化窒素が引き起こすホール抵抗の増減が離散的になるという結果を得た <sup>[46]</sup>。これを解析し、この離散的増減は単一のガス分子がもたらしたものであると論じた。M. Gautam ら、H. E. Romero らは、GFET の電流電圧特性がアンモニアガスによって変化することを示し、実験結果からアンモニアガスからグラフェンへの電荷移動の量を求めた <sup>[48][49]</sup>。G. Chen らは、窒素（もしくはアルゴン）雰囲気下でグラフェンに紫外線を照射することにより、グラフェン中の不純物を除去した。さらに、このグラフェンを用いたガスセンサが、二酸化窒素やアンモニアに対して 1-100 ppt オーダ (parts per trillion, 1 兆分の 1)、一酸化窒素に対しては 100 ppq オーダ (parts per quadrillion, 1000 兆分の 1) の検出限界を持つことを示した <sup>[47]</sup>。これらの結果は、高感度、高 S/N 比というグラフェンの特長がもたらしたものである。

また、上述のような実験に基づいた研究だけではなく、第一原理計算を利用したグラフェンとガス分子の相互作用の研究もなされている。O. Leenaerts らは、水、アンモニア、一酸化炭素、二酸化窒素、一酸化窒素の 5 種類の無機ガスとグラフェン間の吸着エネルギーおよび電荷移動を一般化勾配近似下の第一原理計算により計算した<sup>[62][64]</sup>。その結果として、グラフェンとガス分子の分子軌道が相互作用することにより、電荷移動が起こることを示した<sup>[62]</sup>。X. Lin らは、水、アンモニア、一酸化炭素、二酸化窒素の 4 種類のガスとグラフェン間の吸着エネルギーを局所密度近似下の第一原理計算によって求めた<sup>[64]</sup>。X. Lin らの求めた吸着エネルギーは、O. Leenaerts らの求めたものより高い結果となったが、これは近似方法の違いによるものである。一方、Y. H. Zhang らは、ベンゼンなどの 3 種類の有機ガスとグラフェンとの間の吸着エネルギーおよび電荷移動を局所密度近似下の第一原理計算によって求めた<sup>[65]</sup>。

これらの従来研究における実験結果や第一原理計算による計算結果はよく一致している。例えば、O. Leenaerts らの研究において、アンモニアガス 1 分子からグラフェンへの電荷移動は電子 0.027 個に相当すると計算された。一方、M. Gautam ら、H. E. Romero らは、実験的に計測した GFET の電気特性の変化から電荷移動を計算し、それぞれ電子 0.04, 0.07 個相当の電荷移動が起こったと結論づけた。

### 1.2.3 従来の研究における課題

グラフェンガスセンサの課題は主に応答(吸着)速度, 回復(脱着), FET 駆動電圧の3つが挙げられる。

グラフェンガスセンサは応答速度が遅いという問題を抱えている。例えば、M. Gautam らは、アンモニアガス導入から 1 時間に渡るディラック電圧変化の過渡応答を示しているが、平衡には達していない<sup>[48]</sup>。H. E. Romero らも 5 時間の過渡応答を示しているが、同じく平衡には達していない<sup>[49]</sup>。

また、センサ応答の回復においても、常温ではガスの脱着が不完全になるという欠点を持っている。M. Gautam らは、ガス導入の後、ガスを含まない空気にグラフェンを晒したが、GFET のディラック電圧は、ガス導入により変化した分の 20% しか回復しなかった<sup>[48]</sup>。また、赤外線照射によりこれを改善することができたが、それでも 90% 程度の回復にとどまった。完全な回復には、真空引きと加熱が必要であった。F. Schedin らも、ガスを導入する際のグラフェンの抵抗変化率の過渡応答を示している<sup>[46]</sup>。こちらも同様に、ガス導入の後、真空引きを行っても回復しなかったが、真空引きに加えて加熱を行うことによって回復を実現した。このような回復のための、加熱・真空引き・赤外線照射等の操作の必要性は、消費電力や小型化を困難にする要因となる。

最後は、FET 駆動電圧の問題である。グラフェンのガスセンサは大きく抵抗型と FET 型の 2 種類に分けられる。抵抗型は単純にグラフェンの両端に電極をつけ、ガス濃度に依存するグラフェンの抵抗を計測するものである。FET 型はグラフェン両端の電極の他に、ゲート電極を持つ。グラフェンとゲート電極は絶縁膜で隔てられている。ゲート電極とグラフェン間にゲート電圧を印加することにより、電界効果を生じさせてグラフェンのキャリア密度を操作することができる。この GFET ガスセンサの利点は、キャリア密度の操作によりガスセンシングの物理現象の解明につながることで、ゲート電圧の最

1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  
([EMIM][BF<sub>4</sub>])

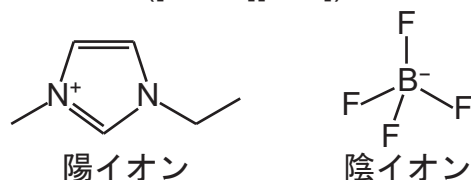


Fig. 1.4 代表的なイオン液体の構造式.

適化により感度向上が可能なこと、他の電子デバイスや回路との統合が容易になることなどが挙げられる<sup>[48]</sup>。しかし、従来の GFET の多くはゲート絶縁体に厚さ 300 nm 程度のシリコン熱酸化膜を利用している。そのため、電界効率が悪く、FET の駆動に 80 V と高いゲート電圧が必要だった<sup>[46][48]</sup>。この高いゲート駆動電圧は、低電力・低電圧デバイス (CMOS 互換デバイスや環境発電型もしくは電池駆動型センサなど) を実現する上でデメリットとなりうる。駆動電圧を 1 V 以下に抑えるためには、熱酸化膜の厚さを 4 nm 以下にする必要がある。しかし、この値は、現在までにグラフェンの成膜が報告されている熱酸化膜の厚さの最低値 (10 nm) よりも小さい<sup>[23]</sup>。また、酸化ハフニウムなどの高誘電率材料の薄膜をグラフェン上に成膜してゲート絶縁体として用いる GFET の研究もされている。シリコン熱酸化膜と比べてゲート駆動電圧を低くすることができるが、この手法ではグラフェンのガスに露出する部分を覆ってしまうため、ガスセンサには適用できない<sup>[24]</sup>。他のゲート電圧を低下させる方法として、グラフェンを電解質水溶液などの液体で覆い、液体とグラフェン間に形成される電気二重層をゲート絶縁体として使用することが提案されている<sup>[25]-[29]</sup>。しかし、この液体ゲートの GFET をガスセンサとして適用した例はない。

#### 1.2.4 イオン液体

イオン液体とは、常温以下の融点を持つ、すなわち常温で液体となる塩である (融点が室温以下のものを「室温イオン液体」、融点が 100°C 以下のものを「イオン液体」と区別する場合もある)<sup>[67]</sup>。通常、有機高分子の陽イオンと無機の陰イオンから構成される。代表的なイオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [EMIM][BF<sub>4</sub>]) の分子構造を Fig. 1.4 に示す<sup>[68]</sup>。イオン液体が他の塩化ナトリウム (融点 801°C) などの塩と比べて著しく低い融点を持つ理由は、イオンのルイス酸性・塩基性の強さにある。Na<sup>+</sup> は非共有電子対を持たない物質であり、Cl<sup>-</sup> は持つ物質である。従って、Na<sup>+</sup> は電子対を受け取ろうとし、Cl<sup>-</sup> は与えようとする。これがイオン結合の原動力であり、それぞれの強さをルイス酸性、ルイス塩基性と呼ぶ。Na<sup>+</sup> や Cl<sup>-</sup> はルイス酸性・塩基性が強いイオンであるが、[EMIM]<sup>+</sup> や [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> はルイス酸性・塩基性が弱い。従って、イオン間の結びつきが弱いため、融点が低い。

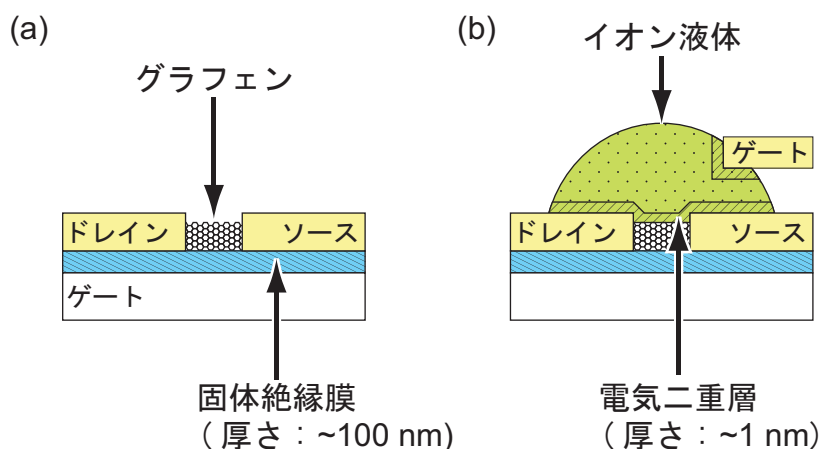


Fig. 1.5 従来のグラフェンFETガスセンサと提案するものとの比較. (a) 固体絶縁膜をゲートに利用するグラフェンFET(GFET). (b) イオン液体とグラフェン界面に形成される電気二重層をゲートに利用するグラフェンFET(ILGFET).

イオン液体は、蒸気圧が低く不揮発性であること、熱安定性が高く広い温度範囲で液体を示すこと、イオン導電性が高いこと、化学的に安定で広い電位窓を持つことといった特長を持つ<sup>[66]-[72]</sup>。このことから、化学プロセスの溶媒や電気化学プロセス・センシングのための電解質溶液、リチウムイオン電池用の電解液としての応用が期待されている<sup>[66][67]</sup>。前述した特長の他に、二酸化炭素やアンモニアをはじめとするガスをよく吸収するという特長も持っている<sup>[73]-[81]</sup>。また、ガスの選択性は陽イオンと陰イオンの組み合わせによって可変であることも知られている<sup>[75]</sup>。この特長から、化学プラント等における排ガスの回収メディアや、ガスセンサの材料として応用する研究もなされている<sup>[52][82]</sup>。

### 1.3 本研究で提案するグラフェンガスセンサ

第 1.1 節でも述べたように、本研究は、イオン液体をゲートとする GFET をガスセンサとして使用することを提案する。Fig. 1.5 に、従来の固体絶縁膜をゲートに用いる GFET ガスセンサと、本研究で提案する ILGFET ガスセンサの構造を示す。従来の GFET が、厚さ 100-300 nm の固体絶縁膜を介してゲート電極とグラフェン間にゲート電圧を印加したのに対し、ILGFET ではイオン液体とグラフェン間にゲート電圧を印加する。このとき、グラフェンとイオン液体の界面には厚さ 1 nm の電気二重層が形成され、この電気二重層がゲート絶縁体として振る舞う。この ILGFET は以下に述べる理由から、グラフェンガスセンサの諸問題、(応答速度、回復、FET 駆動電圧)を解決することができる。

イオン液体の比誘電率は約 10 であり<sup>[83]</sup>、 $\text{SiO}_2$  の比誘電率は約 4 である。従って、単純計算では、厚さ 200 nm の  $\text{SiO}_2$  を用いる固体ゲートの GFET に比べて、厚さ 1 nm のイオン液体の電気二重層を

ゲートに用いる ILGFET は、約 500 分の 1 のゲート電圧で GFET を駆動することができる<sup>[84][85]</sup>。

前節で述べたように、イオン液体はガスをよく吸収する。例えば、1 気圧のアンモニアガス雰囲気下にイオン液体 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) を静置すると、イオン液体とアンモニアの物質量比が約 6 になるまでアンモニアを吸収する<sup>[77][79]</sup>。1 気圧のアンモニアガスの単位体積当たりの分子数 (分子密度) は  $2.5 \times 10^{25} / \text{m}^3$  である。これは、GFET ガスセンサにおける、グラフェンチャネル周囲のガスの分子密度に相当する。一方、[EMIM][BF<sub>4</sub>] (分子量 198 g/mol, 密度 1.29 g/cm<sup>3</sup>) の分子密度は  $3.9 \times 10^{27} / \text{m}^3$  なので、吸収されたアンモニアの分子密度は  $5.3 \times 10^{26} / \text{m}^3$  となる。こちらは、ILGFET ガスセンサにおけるチャネル周囲のガスの分子密度となる。従って、GFET よりも ILGFET の方が、グラフェンの周囲に存在するアンモニアが約 20 倍多いことになる。これが、グラフェンの吸着サイトへのアンモニアの衝突確率をあげ、応答時間を短くすると考えられる。一方、グラフェンにアンモニアが吸着するときの吸着エネルギーが 2-10 kJ/mol なのに対し、イオン液体にアンモニアが吸収されるときに溶解エネルギーが 10-50 kJ/mol<sup>[62][77]</sup> である。これはアンモニア分子がグラフェンに吸着した状態よりも、イオン液体に溶解した状態の方がエネルギー的に安定していることを意味する。このエネルギー差から、吸着されたアンモニアの脱着が進むことも考えられるため、脱着の改善が起こると考えられる。

これらの特長に加え、イオン液体が不揮発性、電気化学的安定性を持つため、ILGFET ガスセンサはゲート電圧によるイオン液体の分解のおそれがないほか、封止せずともイオン液体が蒸発することがないため、長期間使用可能である<sup>[69][72]</sup>。

## 1.4 本研究の意義

---

これまでに行われてきたグラフェンガスセンサの研究は、素のグラフェンもしくは触媒金属等で化学修飾したグラフェンを用いるものであった。従って、固体のグラフェンとガスの 2 相の問題 (グラフェンへの吸着, 吸着したガスからグラフェンへの電荷移動) として取り扱われてきた。しかし、本研究では液相であるイオン液体とグラフェンとガスの 3 相の問題 (イオン液体のガス吸収, 吸収されたガスのイオン液体内における拡散, 拡散したガスのイオン液体内におけるグラフェンへの吸着, 吸着したガスからグラフェンへの電荷移動) を取り扱う必要がある。すなわち、液体中でのグラフェンとガスの相互作用のほか、グラフェンとイオン液体、イオン液体とガスの相互作用を加味する必要があり、本研究はグラフェンガスセンシングの学術領域に新しい知見をもたらすことができる。

グラフェンガスセンサは、グラフェンが常温でもガスに応答するという特性から、ヒータの必要ない低消費電力なガスセンサとして期待されている。しかし、GFET の高い駆動電圧や、脱着時における加熱もしくは真空引きの必要性が、これを妨げる要因となっている。本研究が提案する ILGFET 型のガスセンサにより、この問題を解決することができる。その暁には、環境発電と組み合わせた自立型センサシステムや多量のセンサを用いたセンサネットワークシステムなどに、グラフェンガスセンサを組み込むことが可能となる。

## 1.5 論文の構成

---

本論文は 5 章で構成される。以下に各章の概要を示す。

### 第 1 章 序論

本研究の目的とその背景および研究の意義について述べた。

### 第 2 章 理論

ILGFET がガスに反応するまでの経路として、イオン液体表面におけるガスの吸収、吸収されたガスのイオン液体中における拡散、グラフェンへのガスの吸着、ガスからグラフェンへの電荷移動という 4 つの段階を踏むと考えられる。これらに関する理論、すなわち、いかにして ILGFET のガスの応答が起こり、その応答がどのようなものになるのか、という点について説明する。

### 第 3 章 センサの製作と基礎特性計測

第 2 章に述べる理論を実験的に実証するために、本研究で実験に使用したセンサの製作方法や、製作されたセンサの基礎特性について述べる。製作方法はおおまかに、基板上へのグラフェンの成膜、グラフェンチャンネルと各電極のパターニング、グラフェン上へのイオン液体の配置の 3 つの段階に別れる。センサの基礎特性については、ラマン分光計測によるグラフェンの質の解析と空気中での ILGFET の電流電圧特性を述べる。

### 第 4 章 ガス応答計測

製作された ILGFET のガス応答特性の実験方法と結果およびそこから得られた考察について述べる。実験により、第 2 章に述べる理論を実証する。グラフェンの電流電圧特性のガス応答を、グラフェンの質・イオン液体の寸法・ガスの種類・イオン液体の種類を主なパラメータとして実験を行う。

### 第 5 章 結論

本研究を通して得られた結論について述べる。

---

## 第 2 章 原理

### 2.1 緒言

---

本章では、イオン液体ゲートのグラフェン電界効果トランジスタ (ILGFET) がなぜガスに応答するかを説明する。第 4 章に述べる実験にはアンモニアガスを試料ガスとして主に使用したため、本章でも理論の具体例を示す際、アンモニアガスに関して議論を行う。

まず、グラフェン電界効果トランジスタ (GFET) の電流電圧特性の原理について述べる。グラフェンはバンドギャップのないバンド構造を持っている。正六角形格子の構造から求められたエネルギーバンド (エネルギーの分散関係) をまとめ、電界効果トランジスタ (FET) としての電流電圧特性を論じる。液体ゲートの GFET がどのように振る舞うかを、固体ゲートと対比させて説明する。さらに、蒸気圧やイオン強度を比較したうえで、イオン液体を液体ゲートの材料として採用する理由を述べる。

次に、イオン液体のガス吸収や液体中でのガスの拡散が、ILGFET のガス応答にどのような影響を及ぼすかを説明する。ヘンリーの法則や拡散方程式にもとづいて、イオン液体にガスが吸収されてからグラフェンにたどり着くまでのガス分子の挙動を論じる。

続いて、イオン液体とグラフェン界面の近傍に存在するガス分子がグラフェンに吸着した際の現象について述べ、ILGFET のガス応答をまとめる。ガス分子からグラフェンへの電荷の授受やそれによる電流電圧特性の変化について議論する。

最後に、ILGFET の等価回路を示し、設計指針を述べる。

### 2.2 グラフェンのバンド構造

---

#### 2.2.1 グラフェンの原子構造<sup>[105][107]</sup>

グラフェンは炭素の数ある同素体のうちの一つである。従って、物性を論じるためには、炭素の議論から始める必要がある。炭素は 6 つの電子を持つ。Fig. 2.1(a) に示すように、独立した炭素原子にお



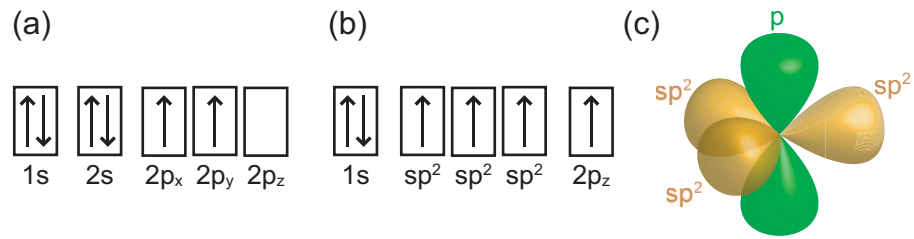


Fig. 2.1 炭素の電子軌道と電子配置. (a) 独立した炭素原子の電子配置. (b) 結晶を作る炭素原子の電子配置. (c)  $sp^2$  混成軌道と p 軌道の幾何的關係. [105]

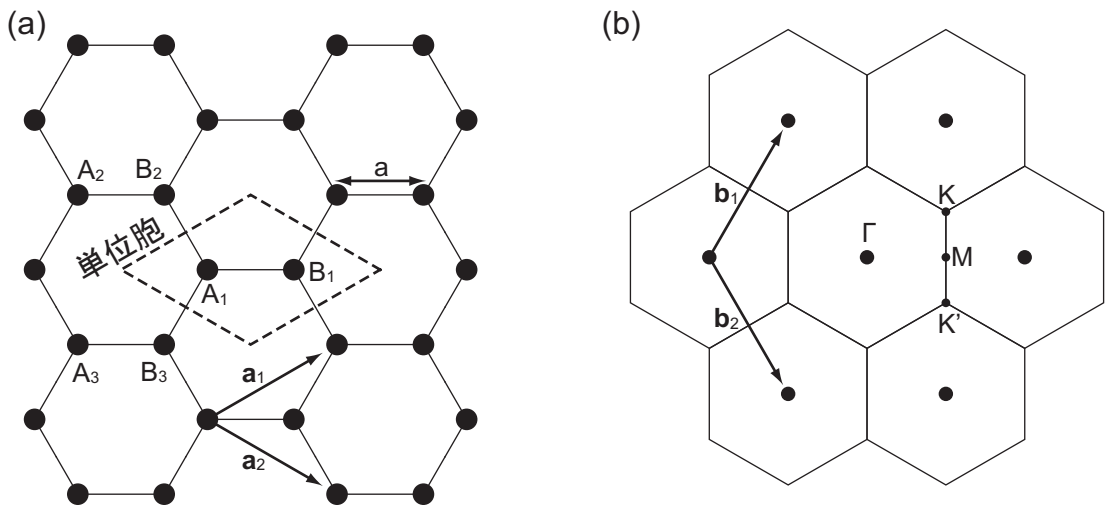


Fig. 2.2 グラフェンの結晶構造. (a) 実空間の格子. (b) ブリュアン域の格子. [105]

いて、電子は 1s 軌道に 2 個、2s 軌道に 2 個、3 つの 2p 軌道のうち、 $2p_x$  軌道と  $2p_y$  軌道に 1 個ずつ位置している。炭素原子が集まってグラフェン・フラーレン・カーボンナノチューブなどの結晶を作る場合、Fig. 2.1(b) のように、2s 軌道の電子 1 個が  $2p_z$  軌道に励起され、さらに  $2s \cdot 2p_x \cdot 2p_y$  軌道が 3 つの  $sp^2$  混成軌道を作る。  $sp^2$  混成軌道と残りの p 軌道の位置関係は Fig. 2.1(c) のようになる。  $sp^2$  混成軌道の 3 個の電子は隣接する炭素原子の電子と  $\sigma$  結合という強い結合を作る。これがグラフェンの高いヤング率などの機械的特性の要因となる。また、残りの  $2p_z$  軌道の電子は、 $\pi$  結合という結合を作る。この  $\pi$  結合の電子は、原子核に強く束縛されることがない。従って、電子は非局在化した状態となる。これがグラフェンの高い導電性の要因となる。

グラフェンの結晶構造は、Fig. 2.2(a) に示すような正六角形格子である。点線で示す菱型のような、

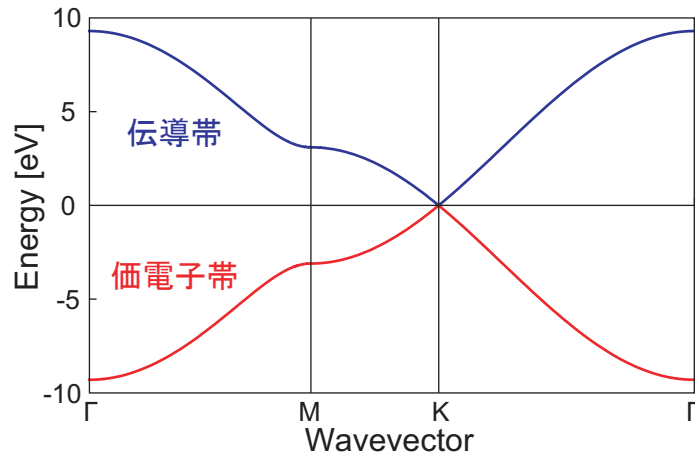


Fig. 2.3 グラフェンのエネルギーの分散関係. [105]

2つの炭素原子 A, B を持つ単位胞から格子が構成されている。原子間の距離  $a$  は 0.14 nm である。格子の基本ベクトルは、

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \quad (2.1)$$

と表すことができる。この基本ベクトルから、エネルギー分散関係を表すために使用するブリュアン域の基本ベクトルを求めると、

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

となる。ただし、基本ベクトル  $\mathbf{a}_3$  は、グラフェンに垂直上向きで長さ  $a$  の単位ベクトルとした。求めたブリュアン域の格子を Fig. 2.2(b) に示す。

### 2.2.2 グラフェンのエネルギーバンド [33][105]-[107]

第 2.3 節において GFET の電流電圧特性を説明するために、まずグラフェンのエネルギー分散関係をまとめる。

最近接強結合近似および価電子帯伝導帯の対称性の仮定を用いると、シュレーディンガー方程式を解くことができ、グラフェンのエネルギーの分散関係  $E(\mathbf{k})$  は、

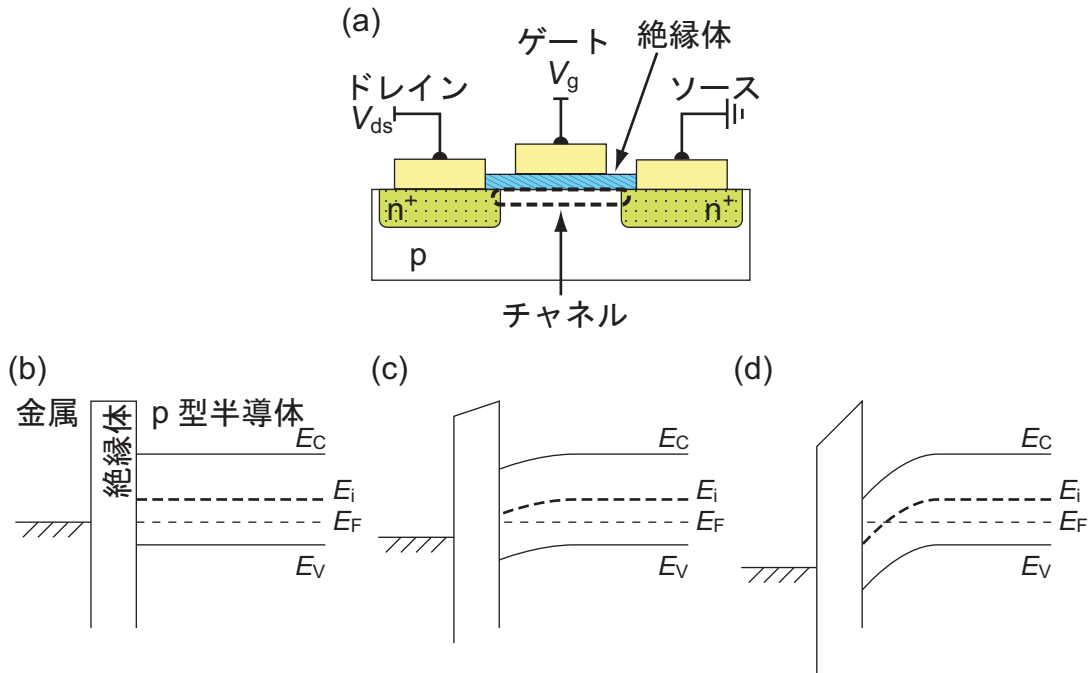


Fig. 2.4 MOSFETの構造と動作. (a)MOSFETの構造. ゲートとチャネル間の (b) 熱平衡状態, (c) 空乏状態, (d) 反転状態のバンド図. [108]

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \gamma \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x \cos \frac{a}{2} k_y + 4 \cos^2 \frac{2a}{2} k_y} \quad (2.3)$$

のように表される. ただし,  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  は第 2.2.1 項で説明したブリュアン域の座標である.  $\gamma$  は近接する炭素原子のワニエ関数の重なり積分である.

求めたエネルギーの分散関係を,  $\gamma$  を 3.1 eV として図示すると, Fig. 2.3 のようになる. 伝導帯のエネルギーの極小点と価電子帯のエネルギーの極大点がブリュアン域の格子点  $\mathbf{K}$  上で重なり, 等しい値のエネルギーをとる. 従って, グラフェンは Si などの半導体とは異なり, バンドギャップを持たない.

## 2.3 グラフェン電界効果トランジスタ

### 2.3.1 MOSFET と固体ゲート GFET<sup>[1][6][108]</sup>

Fig. 2.4 に Si などの半導体を利用して製作される FET の 1 種である MOSFET (Metal-oxide-semiconductor FET) と GFET の構造の概略を示す. MOSFET と GFET を対比させながら, GFET の電流電圧特性を説

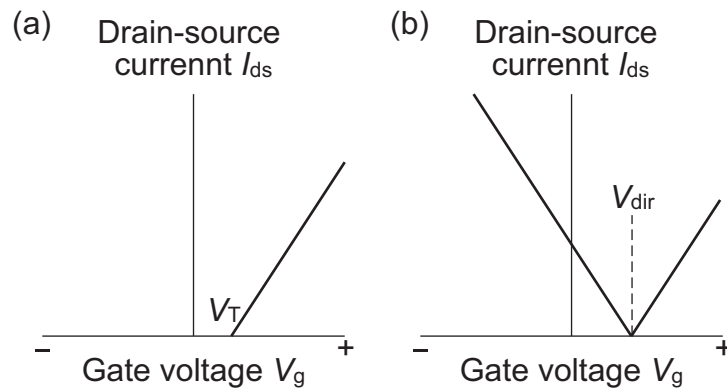


Fig. 2.5 MOSFET と GFET の電流電圧特性の比較. (a)MOSFET<sup>[108]</sup>, (b)GFET の  $V_g$ - $I_{ds}$  特性の概略.

明する.

Fig. 2.4(a) に示すのは n 型の MOSFET である. 図内に点線で示すチャネル領域は絶縁体を挟んでゲート電極と向き合っている, すなわち MOS ダイオードの構造をしているので, MOSFET の動作の理解のためには MOS ダイオードから議論を始める必要がある.

Fig. 2.4(b) は熱平衡状態の MOS ダイオードのバンド構造を表している. バンド図において, 電子のエネルギー準位の正方向を上にしてある. 従って, 電子は低い方が, 正孔は高い方が安定する. 熱平衡状態では, p 型半導体のフェルミ準位  $E_F$  と金属電極の準位が等しくなっている. この状態では, 真正フェルミ準位  $E_i$  (伝導帯のエネルギー  $E_C$  と価電子帯のエネルギー  $E_V$  の中間の準位) よりも,  $E_F$  が低いため, 半導体中のキャリアは正孔が支配的であり p 型である. Fig. 2.4(c) は低い正のゲート電圧  $V_g$  を印加した状態である. この状態では, 絶縁体と半導体界面の  $E_V$  よりも遠方の  $E_V$  が高いため, 正孔はよりエネルギーの低い遠方に移動する. 従って, 界面の正孔が少なくなる (空乏する). また, 依然として界面のフェルミ準位は  $E_F < E_i$  であり, p 型である. Fig. 2.4(d) は十分な正の  $V_g$  を印加した状態である. このとき,  $E_F > E_i$  となる. 電子はよりエネルギーの低い界面に集まるため, 半導体は電子が支配的な n 型となる. 熱平衡状態の正孔密度と同じ電子密度が得られるときの  $V_g$  をしきい値電圧  $V_T$  と呼ぶ.

上述の MOS ダイオードの動作をもとに, MOSFET の動作を説明する.  $V_g$  が 0 もしくは負の場合は, ドレイン電極からソース電極までの半導体が, 順に n 型-p 型-n 型となる. 従って, 正負いずれのドレインソース電圧  $V_{ds}$  に対しても逆バイアス状態の pn ダイオードが介在することになるため, チャネルに電流は流れない. 一方, ゲート電極に正の  $V_g (> V_T)$  を印加すると, ドレイン電極からソース電極までが全て n 型の半導体で導通することになるため,  $V_{ds}$  に応じたドレインソース電流  $I_{ds}$  が流れることとなる. このような MOSFET の動作は, バンドギャップのある半導体と n-p-n 型の接触がもたらした

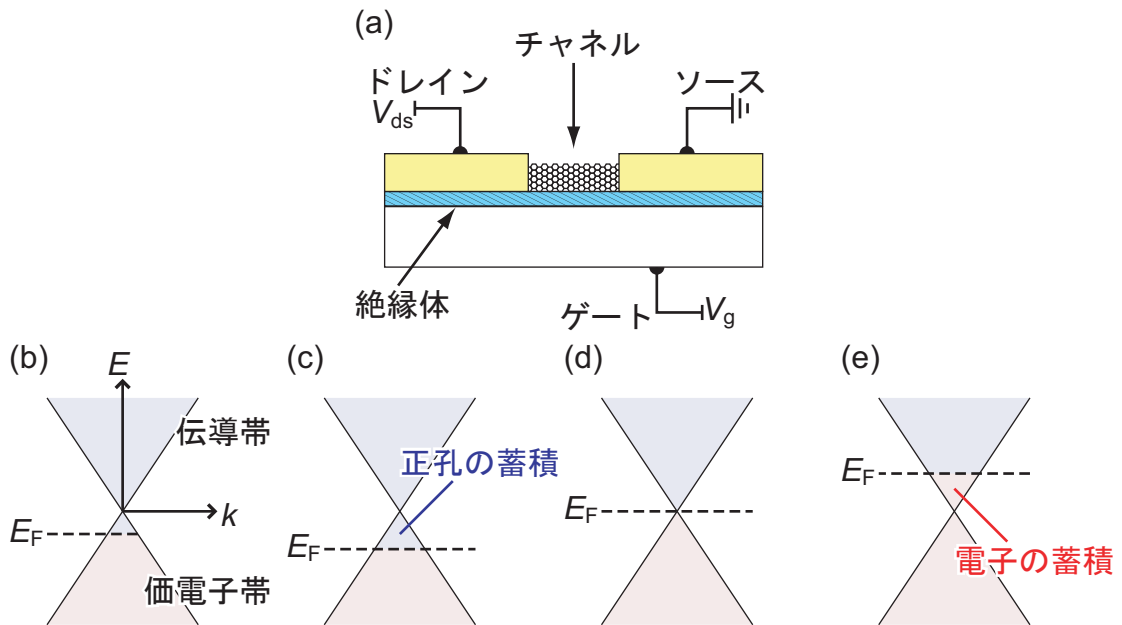


Fig. 2. 6 GFET の構造と動作. (a)GFET の構造. (b) ゲート電圧を印加しないとき, (c) 負および (d,e) 正のゲート電圧を印加したときの状態. [1]

ものである.

この動作を式で表現すると,  $V_g > V_T$  の範囲で,

$$\frac{I_{ds}}{V_{ds}} = \frac{Z}{L} \mu C (V_g - V_T) \quad (2.4)$$

となる. ただし,  $L$  はチャネル長,  $Z$  はチャネル幅,  $\mu$  は電子移動度,  $C$  はチャネルとゲート間の単位面積当たりの容量である. この MOSFET のドレインソース電流ゲート電圧 ( $I_{ds}-V_g$ ) 特性は Fig. 2. 5(a) のようになる.

Fig. 2. 6(a) に示すのは, ボトムゲートと呼ばれるタイプの GFET である. MOSFET の構造と異なる点は, チャネルがグラフェンであることと, ゲート電極がグラフェンの下部に存在することであるが, 電圧の印加方式は同様である. MOSFET の場合, 正の  $V_g$  を印加した場合のみ電流を流すことができたが, GFET の場合, 金属とグラフェンはオーミックな接触を作るので, 0 あるいは正負いずれの  $V_g$  でもドレインソース間に電流を流すことができる [38].

Fig. 2. 6(b) に  $V_g$  を印加しない状態のグラフェンのエネルギーバンド図を示す. グラフェンは第 2.2 節に述べたように, K 点において伝導帯と価電子帯のエネルギーが等しくなる (バンドギャップを持たない). 不純物を持たない理想的なグラフェンにおいて,  $V_g$  を印加しない状態では, 伝導帯と価電子帯

の接点 ( $E = 0$ とする) に  $E_F$  が位置する。しかし、空気中に置かれたグラフェンでは、表面に水や酸素が吸着することによって  $E_F$  が下がり、**Fig. 2. 6(b)** のように正孔が蓄積した状態となる。**Fig. 2. 6(c)** は負の  $V_g$  を印加した際の状態である。負電圧の印加により  $E_F$  が押し下げられ、正孔がさらに蓄積する。**Fig. 2. 6(d)** はある一定の正の  $V_g$  を印加した際の状態である。このとき、 $E_F$  がちょうど  $E = 0$  の点まで上がり、正孔・電子の蓄積がなく、キャリア密度が最も小さい状態となる。この状態をとるために必要なゲート電圧をディラック電圧  $V_{dir}$  と定義する。ここからさらに  $V_g$  を大きくしていくと、**Fig. 2. 6(e)** に示すような状態となる。**Fig. 2. 6(c)** とは逆に  $E_F > 0$  となるので、グラフェンには電子が蓄積する。電流はキャリア密度が大きいほど流れやすい。従って、電流は  $V_g = V_{dir}$  で最小値をとる。そこから正および負のいずれの方向に  $V_g$  を変化させても、電子か正孔のいずれかのキャリアが増加することになるため、電流も増加する。

こちらも同様に動作を式で表すと、

$$\frac{I_{ds}}{V_{ds}} = \frac{Z}{L} \mu C |V_g - V_{dir}| \quad (2.5)$$

となる。この GFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性は、**Fig. 2. 5(b)** のようになる。このような正孔および電子のいずれも電流キャリアとなる性質を両極性 (Ambipolar) と呼ぶ。

**式(2.5)** は、チャンネルのコンダクタンス  $G_{ds}$  を表している。導電率  $\sigma$  は多数キャリアのキャリア密度と移動度と電気素量の積により求められるので、

$$G_{ds} = \frac{\sigma d}{L} = q \mu \frac{n Z d}{L} = \frac{Z}{L} \mu C (V_g - V_{dir}) \quad (2.6)$$

$$n = \frac{C}{q} (V_g - V_{dir})$$

となる。ただし、 $n$  はキャリア密度、 $q$  は電気素量、 $\mu$  は移動度、 $d$  はグラフェンチャンネルの厚さである。電子密度を正、正孔密度を負のキャリア密度で表すとして、絶対値記号を外す。また、グラフェンのキャリア密度が、通常体積密度ではなく面密度で表されることを加味している。

ここで、チャンネルにガス分子が吸着した際の挙動を考える。グラフェンとガス分子の分子軌道が相互作用を起こすことにより、 $E_F$  が変化して  $V_{dir}$  が増減する。この  $V_{dir}$  の変化量を  $\Delta V_{dir}$  とすると、相互作用後のキャリア密度  $n'$  は、**式(2.6)** より、

$$n' = \frac{C}{q} (V_g - (V_{dir} + \Delta V_{dir})) = \frac{C}{q} (V_g - V_{dir}) - \frac{C}{q} \Delta V_{dir} = n + \Delta n \quad (2.7)$$

となる。すなわち、 $-C \Delta V_{dir} / q$  に相当するキャリア密度の変化  $\Delta n$  が起こると解釈することもできる。

### 2.3.2 固体ゲート GFET と液体ゲート GFET<sup>[109][110]</sup>

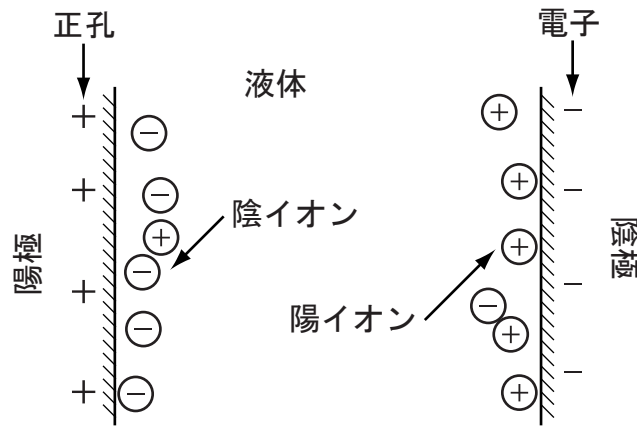


Fig. 2.7 電気二重層の模式図. [110]

式 (2.5) に示すように、グラフェンチャネルを流れる電流は、単位面積当たりの容量  $C$  と過電圧  $V_{go} = |V_g - V_{dir}|$  に比例する。従って、 $C$  が大きいほど、小さい  $V_{go}$  で同じ電流を得ることができる。単位面積当たりの容量は、

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad (2.8)$$

で計算することができる。ただし、 $d$  はゲート絶縁体の厚さ、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\epsilon$  は絶縁体材料の比誘電率である。固体ゲートの GFET に頻繁に使用されるゲート絶縁膜として、厚さ 300 nm の  $\text{SiO}_2$  が挙げられる。 $\text{SiO}_2$  の比誘電率 3.9 を用いて計算すると、この絶縁膜の面積当たりの容量  $C$  は  $120 \mu\text{F}/\text{m}^2$  となる。GFET のゲート駆動電圧を下げるためには、 $d$  を小さくする、あるいは  $\epsilon$  を大きくする必要がある。

液体に浸した固体電極に、液体の電位を基準として正(負)電圧を印加すると、電極と液体の界面の電極側に正孔(電子)、液体側に陰イオン(陽イオン)が集まり、電荷が蓄積される。言い換えると、Fig. 2.7 に示すように、液体に浸した2つの固体電極間に電圧を印加すると、陽極に正孔、液体中の陽極近傍に陰イオン、液体中の陰極近傍に陽イオン、陰極に電子が集まる。このイオンの濃度勾配が起こる領域を電気二重層と呼ぶ。電気二重層の形成により、電位差は電気二重層に集中するため、液体のバルク部分では電位差が無くなる(電位差を打ち消そうと電荷が動いた結果、電気二重層ができる)。電気二重層の厚さは約 1 nm である。コンデンサと同様の働きをするため、ゲート絶縁体として使用することができる。電気二重層の厚さを 1 nm、比誘電率を水の比誘電率である 80 とすると、 $C$  は  $0.71 \text{ F}/\text{m}^2$  である。これは、上述の  $\text{SiO}_2$  の例の 6000 倍に及ぶ。従って、液体の電気二重層をゲート絶縁体として用いることにより、駆動電圧を下げるができる。

Table 2.1 各種液体の性質の比較

	イオン液体	シリコンオイル	食塩水
蒸気圧	$10^{-10}$ Pa	$10^{-8}$ Pa	$10^3$ Pa
導電性	$10^0$ S/m	$10^{-12}$ S/m	$10^0$ S/m
電位窓	4.3 V	10 V	1.2 V

(距離 10  $\mu\text{m}$  で相対する  
電極間に存在する液体の  
絶縁破壊強さ)

なお、溶媒・溶質・電極の電気化学反応が起こるのに十分な電圧を与える場合は、液体と電極間に電気化学電流が流れるため、絶縁体として使用することはできない。例えば、pH が 7 の水は +0.82 V (vs SHE) 以上の正電圧、あるいは -0.41 V (vs SHE) 以下の負電圧を印加した場合、水の電気分解が起こる。従って、少なくとも溶媒の分解の起こらない電圧の範囲、電位窓の領域で使用する必要がある。

### 2.3.3 イオン液体をゲートとする GFET

本研究で液体ゲートにイオン液体を使用する理由は、飽和蒸気圧、導電性（イオン強度）、電位窓、ガス吸収性の4点である<sup>[111]</sup>。

イオン液体の飽和蒸気圧は室温下で  $10^{-10}$  Pa オーダと言われており、非常に低く不揮発性である<sup>[70]-[72]</sup>。これは、拡散ポンプ用シリコンオイルの蒸気圧（アルバックテクノ株式会社製の油拡散ポンプ油 ULVOIL D-31 は 20°C で  $2.1 \times 10^{-8}$  Pa）に匹敵する値であり、水の飽和蒸気圧（20°C で 2.3 kPa）とはかけ離れている<sup>[112]</sup>。不揮発性の液体であれば、封止することなく長期間使用できるため、液体のガス吸収能力を最大限利用することができる。

イオン液体は導電性が非常に高い。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) は 12 mS/cm である<sup>[113]</sup>。これは、1% の食塩水の導電性が 17.6 mS/cm であることを考えると、電解質溶液として十分である<sup>[94]</sup>。液体ゲートにおいて、液体自身の導電性は、電界効果の応答速度に関与する。後の第 2.9 節でも述べるが、液体ゲートの GFET において、電気二重層のキャパシタには、直列につながる液体自身の抵抗を介してゲート電圧が印加される。従って、RC 直列回路となる。抵抗成分での電圧降下やキャパシタへの充電速度を考えると、抵抗は低いほど良い。

イオン液体は電気化学的安定性が高い。すなわち、電圧を印加した際に液体自身が電気化学反応を起こしはじめる電圧が高い。電気化学デバイスの溶媒として使用するためには、この電圧より小さい電圧の範囲、すなわち電位窓で使用する必要がある。ゲート電圧を印加する必要性を考えると、電位窓は広いほうが望ましい。第 2.3.2 項でも述べたように、水の電位窓は 1.23 V である<sup>[110]</sup>。これに対



し, [EMIM][BF<sub>4</sub>] の 4.3 V である<sup>[113]</sup>.

以上を表にまとめると **Table 2.1** のようになる<sup>[70]-[72][94][110]-[115]</sup>. イオン液体は液体ゲートの材料として, 蒸気圧や電位窓の観点から電解質水溶液よりも優れ, 導電性の観点からオイルなどの有機材料よりも優れる. さらに, イオン液体はガスをよく吸収することが知られている<sup>[73]-[81]</sup>. これは液体ゲートの GFET をガスセンサとして使用する上で重要な性質である. イオン液体のガス吸収に関しては, **第 2.4 節**において言及する.

イオン液体の電気二重層容量は, 陽・陰イオンの種類やバイアス電圧に依存するが, 報告されている実験値は 20-100 mF/m<sup>2</sup> の範囲内である<sup>[84]-[88]</sup>. これは, イオン液体の比誘電率 (約 10)<sup>[83]</sup> と電気二重層厚さ (約 1 nm) から計算した値が 88 mF/m<sup>2</sup> であることと合致する. 従って, **第 2.3.2 項**に概算した水を用いた液体ゲートほどではないにせよ, イオン液体ゲートは駆動電圧を, 300 nm の SiO<sub>2</sub> の固体ゲートに比べて 170 分の 1 から 830 分の 1 に抑えることができる.

## 2.4 イオン液体のガス吸収

### 2.4.1 ヘンリーの法則<sup>[116]</sup>

溶質を含む溶液が気相と気液平衡をなしているとき, 溶質の蒸気圧  $p$  は溶質のモル分率  $\chi$  に比例する. すなわち,

$$p = k_H \chi \quad (2.9)$$

である. これをヘンリーの法則といい, 比例定数  $k_H$  をヘンリー定数とよぶ. ヘンリーの法則は, 溶質が低濃度でかつ溶媒と化学反応を起こさないときに成立する.

### 2.4.2 イオン液体のガス吸収<sup>[116]</sup>

[EMIM][BF<sub>4</sub>] のアンモニアガス吸収のヘンリー定数に関して, 25°C において 746 kPa という実験値が報告されている<sup>[77]-[79]</sup>. ここから, イオン液体中のアンモニア分子の分子密度 (単位体積当たりの分子数) を求め, 空気中の分子密度との比較を行う.

まず, 分圧が 1 気圧のアンモニアの分子密度を求める. アンモニアは分子間相互作用が強く, 理想気体の状態方程式を適用することができない. そのため, ファンデルワールスの状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2.10)$$

を用いる. ただし,  $p$  は圧力,  $n$  は物質量,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $V$  は体積,  $a$  および  $b$  はファンデルワールス係数である. アンモニアのファンデルワールス係数  $a$  は 0.4225 Pa m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>,  $b$  は 3.713

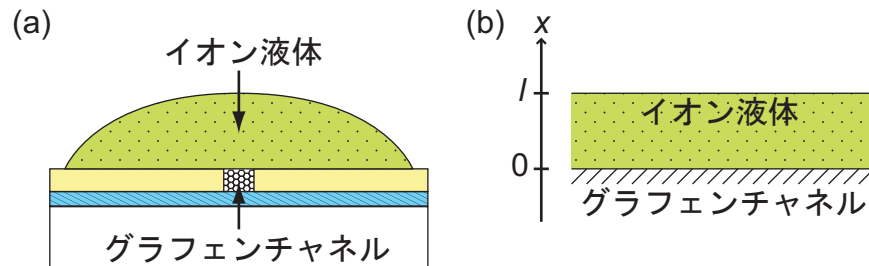


Fig. 2.8 イオン液体の形状とモデル化. (a)ILGFET の断面図. (b)1次元モデル.

$\times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  である. 従って, 式 (2.10) より, アンモニア分子 1 mol の 1 気圧 (1013 hPa) かつ  $20^\circ\text{C}$  における体積は,  $2.39 \times 10^{-2} \text{ m}^3$  となる. アボガドロ数をこの体積で割ることにより, 1 気圧かつ  $20^\circ\text{C}$  におけるアンモニアの分子密度は  $2.51 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  と求められる.

続いて, 1 気圧のアンモニアガス中に置かれたイオン液体 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) 中のアンモニアの分子密度を求める. 式 (2.9) および, 気圧と前述したヘンリー定数から, アンモニアのモル分率は, 0.136 となる. この値から分子密度を計算するためには, 溶媒すなわち [EMIM][BF<sub>4</sub>] の分子密度が必要となる. [EMIM][BF<sub>4</sub>] の分子量は 198 g/mol, 密度は  $1.29 \text{ g/cm}^3$  である. これらの値から計算すると  $1 \text{ m}^3$  当たり 6510 mol の分子が存在することがわかる. 従って, [EMIM][BF<sub>4</sub>] の分子密度は  $3.92 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  である. アンモニアのモル分率をかければ, [EMIM][BF<sub>4</sub>] 中のアンモニアの分子密度を  $5.33 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$  と求めることができる.

以上から, 1 気圧のアンモニアガス雰囲気よりも, ガス雰囲気下に置かれたイオン液体の中の方が, 21 倍アンモニアの分子密度が高いことを示した. これはイオン液体によって, 感度が向上する可能性を示唆している. また, 分子密度は吸着速度にも影響するため, 反応速度の向上も起こりうる. 実際には, 本研究が計測対象とするガス濃度は ppm オーダであるが, アンモニアガスの分圧とモル分率は比例関係にあるため, 低濃度においても上述の雰囲気中と液体中の分子密度の比が維持される.

## 2.5 イオン液体中のガス分子の拡散<sup>[17]</sup>

イオン液体の表面から吸収されたガス分子は, 拡散現象に従って, グラフェンチャンネルまで輸送される. 本節では, 拡散方程式から求められたグラフェンチャンネル近傍のガス分子の濃度変化をまとめ, 時間応答とイオン液体の厚さの関係を求める.

イオン液体は通常 Fig. 2.8(a) に示すような概形をしている. これを, 拡散方程式を解くために Fig. 2.8(b) のように 1 次元化して簡略化する. グラフェンとイオン液体の界面を  $x$  座標 0 で表し, イオン液体の表面すなわちイオン液体の厚さを  $l$  としている.

このようなモデルのイオン液体内に吸収されたガス分子は, 以下に示す 1 次元の拡散方程式に従う.

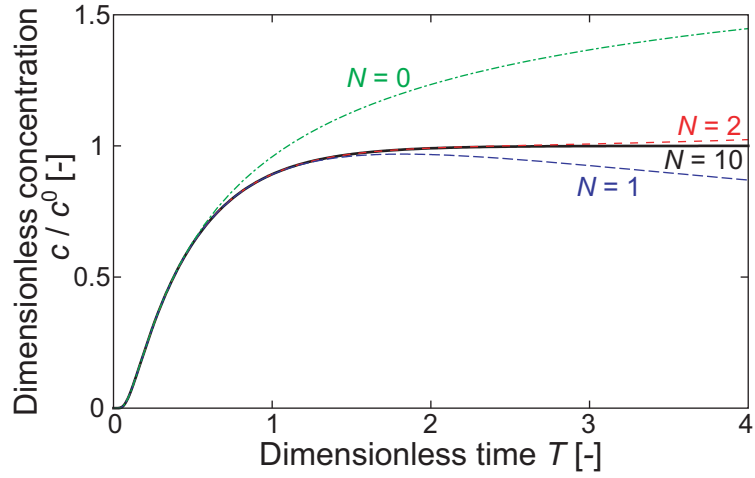


Fig. 2.9  $x = 0$  における濃度の時間変化.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.11)$$

ただし,  $D$  は拡散係数,  $c(x,t)$  はガス分子の濃度である. また, これを解くための境界条件を

$$\begin{aligned} c &= c_0 & (x = l, t \geq 0) \\ \partial c / \partial x &= 0 & (x = 0, t \geq 0) \end{aligned} \quad (2.12)$$

とする. これは, イオン液体表面におけるガス濃度を  $c_0$  で一定とする境界条件である. この境界条件のもと, ラプラス変換・逆変換を利用して式 (2.11) を解くと,

$$c = c_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{Dt}} + c_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2.13)$$

という級数解を導くことができる.

なお, 式 (2.11) は,  $T = Dt/l^2$  と  $X = x/l$  により,

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \quad (2.14)$$

と無次元化することができる. そこで, 式 (2.13) に表されるグラフェン表面における濃度の時間変化  $c(0,t)$  を  $T$  に対してプロットすると Fig. 2.9 のようになる. ただし, 各線は式 (2.13) の無限級数を  $n = N$  ま

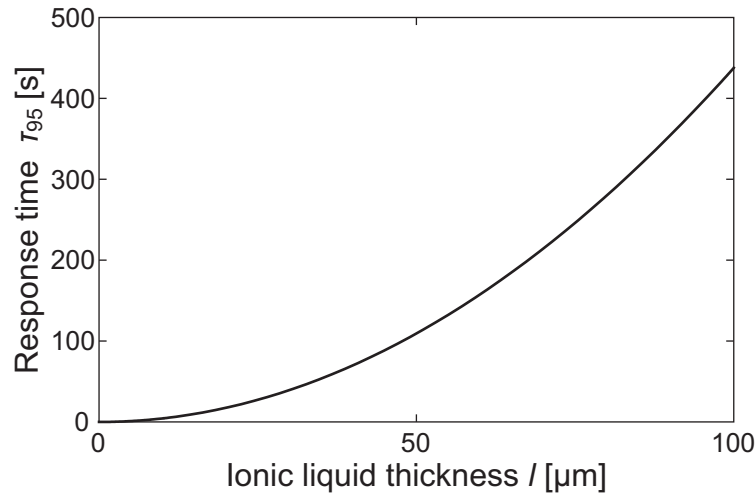


Fig. 2.10 イオン液体の厚さと95%応答時間の関係.

で計算したものである.  $n$  が 10 になるまで加算すれば, 十分収束することがわかる. ここから, 95% の濃度変化が得られるまでの時間  $\tau_{95}$  を求めると,  $T$  が 1.3129 のとき, すなわち,

$$\tau_{95} = \frac{1.3129l^2}{D} \quad (2.15)$$

となる. 拡散したガスがグラフェンに吸着するまでの時間を無視する場合,  $\tau_{95}$  がセンサの応答時間となる.

イオン液体 [EMIM][BF<sub>4</sub>] の拡散係数は  $2-4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  と報告されている<sup>[89][90]</sup>. そこで, 拡散係数を  $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  とおくと, イオン液体の厚さ  $l$  と応答時間  $\tau_{95}$  との関係は, Fig. 2.10 のように計算される. 応答時間が厚さの2乗に比例するため (式 (2.15)), イオン液体を薄くすると応答時間が著しく早くなる. この場合, 応答時間を1分以内にする場合は, イオン液体の厚さを  $37 \mu\text{m}$  以下にすればよいと見積もることができる.

ここまでの議論は, イオン液体表面における濃度を一定とする境界条件 (式 (2.12)) を用いたが, 実際には, 表面から一定の割合でガスを吸収するという境界条件とするべきである. 吸収は表面濃度と平衡濃度の差に比例すると考える. すなわち, 第 2.4 節に述べたような平衡濃度を  $c_0$ , 液体表面における濃度  $c(l, t) = c_s$  とし, 境界条件は,

$$\begin{aligned} -D\partial c/\partial x &= \alpha(c_0 - c_s) & (x=l, t \geq 0) \\ \partial c/\partial x &= 0 & (x=0, t \geq 0) \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる. ただし,  $\alpha$  は比例定数である. この境界条件を用いて式 (2.11) を解くと, 濃度に関して,

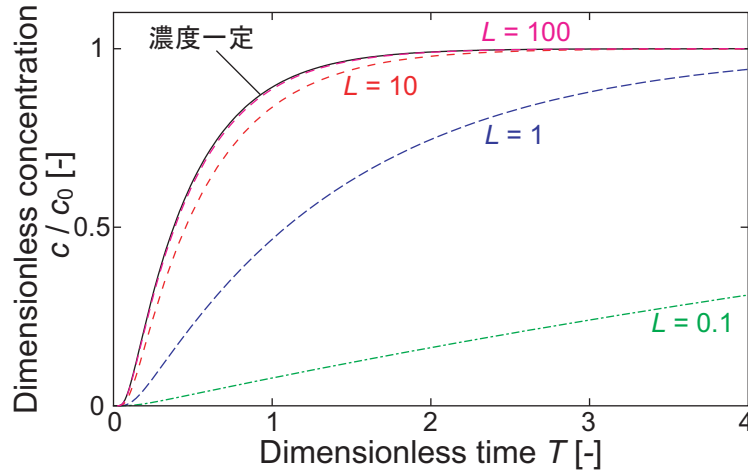


Fig. 2.11 濃度一定および気液平衡の 2 種類の境界条件から計算した濃度の時間変化.

$$c = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(\beta_n x/l) \exp(-\beta_n^2 Dt/l^2)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} \quad (2.17)$$

という級数解が得られる。ただし,  $L = l\alpha/D$  であり,  $\beta_n$  は

$$\beta_n \tan \beta_n = L \quad (2.18)$$

の  $n$  番目の解である。

濃度一定 (式 (2.12)) および吸収一定 (式 (2.16)) の境界条件に対応する解である式 (2.13) と式 (2.17) を, Fig. 2.11 に図示する。表面における吸収が十分速いとき, すなわち,  $L \gg 0$  のとき, 式 (2.17) は式 (2.13) に収束することがわかる。これは, 液体表面における濃度が瞬時に平衡濃度に到達して一定になることを意味している。一方,  $L$  が 10 のとき, 95% 応答時間を計算するための式 (2.15) の係数は, 1.5845 となる。すなわち, 応答時間が 1.17 倍になることがわかる。同様に,  $L$  が大きいほど応答時間が遅くなる。

## 2.6 イオン液体中でのガス分子の吸着<sup>[95][116][118]-[120]</sup>

イオン液体とグラフェンの界面におけるガス分子の濃度と, グラフェンチャンネルに吸着するガス分子の量の間, 成り立つと推測される関係性を述べる。液相 (気相) 中の吸着質の濃度 (分圧) と吸着媒への吸着量との関係を吸着等温線という。ここでは, 代表的な吸着等温線のモデルから, イオン液体中のガス濃度とチャンネルへの吸着量との関係を予想する。また, 吸着の際のエネルギーの変化について

て考察を行う。

### 2.6.1 Langmuir モデル

Langmuir の吸着等温線モデルは最も一般的な吸着のモデルである。このモデルでは以下の3点を仮定する。

- (1) 吸着質は吸着媒の表面の特定の場所(吸着サイト)に吸着する。
- (2) 吸着サイトには1つの分子のみ吸着することができる。
- (3) 吸着サイトへの吸着エネルギーは均一で、かつ吸着質同士の相互作用はない。

吸着量を、全吸着サイトの量に対する分子が吸着した吸着サイトの量の比、すなわち被覆率  $\theta$  で表す。吸着現象は、分子が吸着していないサイトに衝突した際に一定の確率で起こると考えられる。衝突する確率は、温度が一定であれば分子密度に比例する。従って、吸着速度は空いたサイトの割合  $1 - \theta$  と分子の濃度  $c$  に比例する。脱着も一定の確率で起こるため、脱着速度は吸着されたサイトの割合  $\theta$  に比例する。そのため、 $\theta$  の時間微分に関して、

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a c (1 - \theta) - k_d \theta = -(k_a c + k_d) \left( \theta - \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \right) \quad (2.19)$$

が成り立つ。ただし、 $k_a$ 、 $k_d$  はそれぞれ吸着および脱着の比例係数である。平衡状態において、式(2.19)が0となるため、平衡状態の被覆率  $\theta_e$  は、

$$\theta_e = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (2.20)$$

となる。ただし、 $K = k_a/k_d$  である。

一方、式(2.19)を、

$$\begin{aligned} \theta &= 0 & (t = 0) \\ \theta &= \theta_e & (t \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (2.21)$$

の境界条件で  $\theta$  に関して解くと、

$$\theta = \theta_e \{1 - \exp(-(k_a c + k_d)t)\} \quad (2.22)$$

となる。

式(2.20)および式(2.22)は、分子の濃度  $c$  が高い(分子密度が高く衝突頻度が上がる)ほど、被覆率  $\theta$  が上がるとともに、時定数が下がって平衡状態に到達するまでの時間が短くなることを意味している。

分子の衝突頻度は分子密度と分子の平均速度の積に比例する。分子の平均速度はマクスウェルの速

度分布に従うため、温度のみに依存し、温度が等しければ液中でも気中でも等しくなる。第2.4.2項で述べたように、イオン液体中において、気中よりもアンモニアガスの分子密度が高くなる。そのため、気中より、イオン液体中のグラフェンとガスの吸着の方が平衡に早く到達し、反応速度が速くなることが考えられる。

## 2.6.2 物理吸着と化学吸着

吸着には大きく分けて、物理吸着と化学吸着の2種類が存在する。物理吸着では、吸着質は化学構造を保ったまま、吸着媒に吸着する。この際、吸着質と吸着媒を結びつける分子間相互作用はファンデルワールス力である。一方、化学吸着では吸着の際、吸着質および吸着媒が化学反応を起こす。例えば、Ptへの $H_2$ の吸着では、 $H_2$ がHに解離してPt-Hの結合を作る。物理吸着ではファンデルワールス力で結合しているため、化学結合を起こすため活性化エネルギーが必要な化学吸着と比べて、結合が弱く、吸着や脱着の速度が速いという特徴を持つ。

物理吸着と化学吸着は吸着時のエネルギーの変化により分けることができる。化学吸着によるエンタルピーの変化が通常200 kJ/mol前後になるのに対し、物理吸着のエンタルピー変化は20 kJ/mol前後となる。

第一原理計算によりアンモニアとグラフェンの吸着エネルギーを求める研究が2例報告されている<sup>[62][63]</sup>。独立したグラフェンとアンモニア分子のエネルギーをそれぞれ $E_{GP}$ 、 $E_{NH_3}$ とし、グラフェンがアンモニアと吸着した際の全体のエネルギーを $E_{GP-NH_3}$ とすると、

$$E_{ad} = E_{GP} + E_{NH_3} - E_{GP-NH_3} \quad (2.23)$$

のように吸着エネルギー $E_{ad}$ を定義することができる。第一原理計算を解く際に局所密度近似 (Local density approximation, LDA) を用いた場合、 $E_{ad}$ は100 meV、一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation, GGA) を用いた場合、 $E_{ad}$ は20-30 meVと計算されている。LDAを用いた吸着エネルギーの計算値は実際よりも高めに、GGAを用いた吸着エネルギーの計算値は低めになることが知られている。そのため、実際の $E_{ad}$ は20-100 meVの範囲に含まれると考えられる。

上述の $E_{ad}$ はグラフェン上に1分子が吸着する際のエネルギーである。比較のため、このエネルギーを単位物質量当たりのエネルギーに換算する必要がある。電気素量とアボガドロ数から、分子1個当たりの吸着エネルギー20-100 meVは、単位物質量当たり1.9-9.6 kJ/molと換算される。従って、グラフェンへのアンモニアの吸着は物理吸着であることが推察される。

## 2.6.3 液相吸着

本節で述べてきた吸着のモデルは、気相吸着を想定している。気相吸着においては、吸着質と吸着媒の2つの物質しか存在しないため、これらの相互作用のみ考慮すればよい。これに対し、液相吸着の場合は溶質と溶媒が競争的に吸着質に吸着することになるため、溶質・溶媒・吸着媒の3つの物質

間の相互作用を考える必要がある。ただし、溶質と吸着媒間の吸着等温線は気相吸着と同様のモデルをたてることができる。

本研究の場合、溶質・溶媒・吸着媒に当たるのは、それぞれガス分子・イオン液体・グラフェンである。イオン液体がガス分子を吸収するエネルギーが高い、もしくはイオン液体がグラフェンに吸着するエネルギーが高い場合は、ガス分子のグラフェンへの吸着を阻害するおそれがある。上述したように、グラフェンへのアンモニア分子の吸着エネルギーは 1.9-9.6 kJ/mol である<sup>[62][63]</sup>。イオン液体のアンモニア分子の吸収エネルギーが 10-50 kJ/mol と報告されていることを考えると<sup>[77]</sup>、エネルギー的にはアンモニアのグラフェンへの吸着が不利である。しかし、**第2.4.2項**に述べたように、イオン液体中はアンモニアの密度が空気中と比べて 21 倍になる。従って、これがエネルギー差を補うとも考えられる。また、気中のアンモニア濃度が減少した際に、エネルギー差によって脱着が促進される可能性も考えられる。

## 2.7 ガス分子からグラフェンへの電荷移動<sup>[62]</sup>

---

グラフェンにガス分子が吸着した際、ガス分子の分子軌道とグラフェンの分子軌道が相互作用を起こし、グラフェンのフェルミ準位を増減させる。このフェルミ準位の変化により、グラフェン中のキャリア密度が変化する。例えば、グラフェンのフェルミ準位よりも高いエネルギーを持つガス分子の最高被占軌道がグラフェンに作用した場合、グラフェンのフェルミ準位が押し上げられ、キャリアとして電子密度が増加する。グラフェンの準位よりも低い最低空軌道が作用した場合は、逆にグラフェンのフェルミ準位が下がり、正孔密度が増加する。このようなキャリア密度の変化は、グラフェンの導電性を変化させる。このようなキャリア密度変化を、ガスからグラフェンへの電荷移動と考えることもできる。本研究も含め、グラフェンガスセンサの多くは、フェルミ準位変化に伴う導電性変化を利用してガス濃度を計測している。

アンモニアガスの場合、最高被占軌道がグラフェンと作用する。第一原理計算によると、1 個のアンモニア分子が吸着した場合は、電子 0.027 個分に相当する負電荷 (電気素量を  $q$  として  $0.027q$  の電荷) がグラフェンへ与えられることとなる<sup>[62][64]</sup>。同様に、水、二酸化窒素、一酸化窒素、一酸化炭素の場合は  $0.025q$ ,  $0.099q$ ,  $-0.018q$ ,  $-0.012q$  となる<sup>[62]</sup>。従って、アンモニア、一酸化窒素、一酸化炭素はドナーとして、水、二酸化窒素はアクセプタとして働くことがわかる。また、ベンゼンはドナーとして働き、 $-0.03q$  の電荷移動を起こすという計算結果もある<sup>[65]</sup>。ただし、前述の無機ガスの計算は GGA、ベンゼンの計算は LDA を用いているため、単純な比較はできない。

## 2.8 ILGFET のガス応答

---

ILGFET のガス応答は、イオン液体のガス吸収、液体内のガス分子の拡散、グラフェンチャネルへのガス分子の吸着、ガス分子からグラフェンへの電荷移動の 4 つの要素が引き起こすと考えられる。



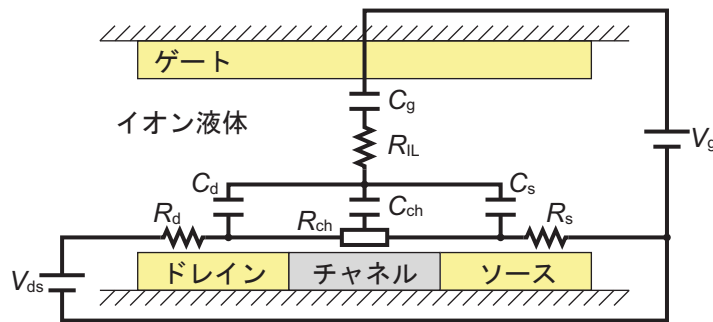


Fig. 2.12 ILGFET の等価回路.

第 2.3 節に述べたように、ILGFET の電流電圧特性のシフト量  $\Delta V$  は電荷移動の量  $\Delta n$  に比例するので、 $\Delta V \propto \Delta n$  .

第 2.4 節に述べたように、ヘンリーの法則より、平衡時におけるイオン液体中のガスの濃度  $c$  はイオン液体外のガスの圧力  $p$  に比例する．従って、 $c \propto p$  .

第 2.5 節に述べたように、拡散現象は応答時間に影響するが、平衡時のガス濃度には影響しない．応答時間  $\tau_{95}$  はイオン液体の厚さ  $l$  の 2 乗に比例する．従って、 $\tau_{95} \propto l^2$  .

第 2.6 節に述べたように、吸着するガス分子の量  $M$  は濃度に依存する．依存関係として、Langmuir のモデルを適用する場合は、 $M \propto Kc/(1 + Kc)$  となる．

第 2.7 節に述べたように、ガス分子はそれぞれ電荷移動を起こす．電荷移動の量は吸着したガス分子の数に比例する．すなわち、 $\Delta n \propto M$  .

以上から、ILGFET のガス応答は、応答量が  $\Delta V \propto Kc/(1 + Kc)$ 、応答時間が  $\tau_{95} \propto l^2$  の関係で表すことができる．と推測できる．

## 2.9 ILGFET の等価回路

Fig. 2.12 に ILGFET 全体の等価回路を示す．

ゲート電圧  $V_g$  を印加した際、電気二重層はグラフェンチャネルだけでなく、ドレイン・ソース・ゲートの各電極と液体間に形成される．従って、ドレイン・チャネル・ソースの容量  $C_d \cdot C_{ch} \cdot C_s$  が並列につながり、液体自体の抵抗  $R_{IL}$  およびゲートの容量  $C_g$  と直列につながる．また、ドレインソース電圧  $V_{ds}$  は、チャネルへの配線の役割をするドレイン・ソース電極の抵抗  $R_d \cdot R_s$  を介して、チャネル抵抗  $R_{ch}$  に印加されることとなる．

静的な状態において  $V_g$  は、 $C_g$  および  $C_d \cdot C_{ch} \cdot C_s$  に分配されることとなる． $V_g$  の電位差を十分にグラフェンチャネル上の電気二重層に印加するためには、

$$C_g \gg C_{ch}, C_d, C_s \quad (2.24)$$

である必要がある。電気二重層容量は面積に比例するため、式 (2.24) を満たすためには、イオン液体とゲート電極の接触面積を大きく、イオン液体とドレイン・ソース電極・グラフェンチャネルとの接触面積を小さくすれば良い。

同様に、 $V_{ds}$  も  $R_d$  と  $R_{ch}$  と  $R_s$  に分配される。グラフェンチャネルの電気特性を調べるためには、

$$R_{ch} \gg R_d, R_s \quad (2.25)$$

であることが望ましい。 $R_d$  や  $R_s$  を小さくするためには、配線幅や厚さを大きくすればよい。配線幅を大きくする場合は、イオン液体との接触面積すなわち  $C_d \cdot C_s$  が大きくなるため、式 (2.24) の条件に関して不利になってしまう。従って、配線の厚さを大きくするのが望ましい。

## 2.10 結言

本章では、本研究において提案する ILGFET ガスセンサにおいて、ガスに対するセンサの応答を決定づける理論をまとめた。

グラフェンのエネルギーの分散関係を用いて、グラフェンの FET の電流電圧特性、およびその特性とキャリア密度・ゲート容量との依存関係を求めた。キャリア密度が増加したとき、電流電圧特性の電圧シフトが起こることを示した。ここまでの理論は固体のゲート絶縁膜を想定しているが、それを液体ゲートへと拡張した。液体とグラフェン間に形成される電気二重層をゲート絶縁膜として利用した場合、電気二重層が 1 nm オーダの厚さを持つことから、ゲート駆動電圧が低下することを示した。また、液体をゲートとして用いる上で必要な性質（電位窓、蒸気圧、導電性、ガス吸収性）の観点から、3種類の液体（イオン液体・電解質水溶液・シリコンオイル）を比較し、イオン液体が GFET ガスセンサの液体ゲートの材料として適していることを述べた。雰囲気中のガスの濃度とイオン液体内に吸収されるガスの濃度の関係（ヘンリーの法則）およびイオン液体のアンモニア吸収量の文献値から、イオン液体内のアンモニアガス分子の分子密度を求めた。また、[EMIM][BF<sub>4</sub>] の場合、アンモニアガスの分子密度が雰囲気中と比べて 21 倍高いことを示した。イオン液体の表面に吸収されたガス分子が、拡散によってグラフェン近傍まで運ばれ、最終的に液体内のガス濃度が一定となるまでの時間（センサの応答時間に相当）を、拡散方程式およびイオン液体の拡散係数の文献値から求めた。ガスの吸着に要する時間を無視する場合、応答時間を 1 分以内にするためには、イオン液体の厚さを 37  $\mu\text{m}$  以下にすれば良いことが推測された。イオン液体中のガス濃度とガス分子がグラフェンに吸着する量との関係、すなわち吸着等温線に関する理論を述べた。また、グラフェンにアンモニア分子が吸着する際の吸着エネルギーを換算した。イオン液体のアンモニアの吸収エネルギーがグラフェンへのアンモニアの吸着エネルギーよりも高いことから、ガスセンサの回復（ガスの脱着）がイオン液体によって向上する可能性に言及した。ガスが吸着した際のグラフェンへの電荷移動を第一原理計算により求めた従来研究

をまとめた。ILGFET のガス応答がガスの濃度と非線形の関係を持ち、それが吸着等温線に由来することを示した。最後に、ILGFET の構成要素 (ドレイン・ソース・ゲート電極, グラフェンチャネル, イオン液体) 間の等価回路から, 設計指針に言及した。

---

## 第 3 章 センサの製作と基礎特性計測

### 3.1 緒言

---

本章では、第 4 章に述べる実験に使用したイオン液体ゲートグラフェン電界効果トランジスタ (ILGFET) 型のガスセンサの製作方法とその基礎特性について述べる。

製作方法に関して、まずは ILGFET のグラフェンチャネルや電極の設計について述べる。続いて、実際に ILGFET を製作した方法として、化学気相成長法 (Chemical vapor deposition, CVD) によるグラフェンの成長方法、シリコーンゴムを用いたグラフェンの基板上への転写方法、マイクロマシン技術を使用したグラフェンと電極のパターニング、イオン液体のグラフェン上への滴下方法を説明する。

続いて、製作した ILGFET の基礎特性を調べるために行った、グラフェンのラマン分光計測および空気中での ILGFET の電流電圧特性計測の結果についてまとめる。ラマン分光計測により、製作した ILGFET のグラフェンチャネルに存在するグラフェンの性質を評価する。電流電圧特性計測の結果から、イオン液体をゲートとして用いることにより電界効果が得られることを示す。

### 3.2 ILGFET ガスセンサの製作

---

#### 3.2.1 GFET の設計

試作と実験を繰り返すため、ILGFET は  $\square 1$  inch のウェハ上に半導体プロセスを利用して一括製作することとした。フォトリソグラフィによるパターニングおよびダイシングによるチップ化の後には、ピンセットによる取り回しや、針の手動操作によるイオン液体の配置と電極への配線が必要になる。つまり、1 枚当たりの収量は多いほうが望ましいが、最低限の大きさを確保しなければならない。以上のことを考慮して、チップの大きさは縦 2 mm、横 3 mm とした。11 行 7 列にチップを配置し、そのうち左端・右端の列の中央にあたる 2 個をアライメントマーク用の空間とし、四隅の 4 個はデッドスペースとした。すなわち 1 枚のウェハから最大 71 個のチップが得られる設計である。

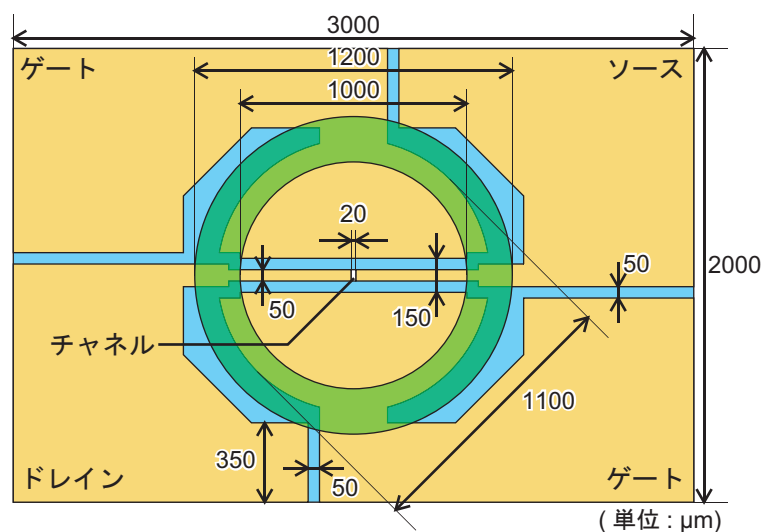


Fig. 3.1 GFET の主要部の寸法.

第2.9節に述べたように、ILGFET の設計として、電気二重層容量の観点から、ドレイン・ソース電極の配線の面積を小さく、ゲート電極の面積を大きくするのが望ましい。また、接触抵抗の観点から、ドレイン・ソース電極の配線幅および厚さを広くとるのが望ましい。チャンネル位置を視覚的に判断し、さらに手動操作でイオン液体を乗せるための大きさを確保するため、チャンネルを中心とした直径 1.1 mm の円によりゲート電極を構成した。イオン液体の手動配置のためには直径は大きいほどよいが、チップの端部には絶縁のための接着剤が塗られることになるほか、イオン液体が広がるのを防ぐ撥油・撥水膜 (CYTOP) のためのスペースも必要になることを考慮した。CYTOP も、撥油・撥水のためには面積を大きくしたいが、接着剤や配線のための銀ペーストを塗るための空間を広く確保することを考慮した。

第3.2.3項に示す工程に従って ILGFET を製作する場合、電極のパターニングのためにリフトオフを行う。この際、超音波やピラーニャ洗浄などによってリフトオフを促進させると、グラフェンが剥がれてしまう。これらの方法をとることができないため、電極の厚さは溶液に浸すだけでリフトオフが可能な厚さに限られる。本研究では、この厚さを 40 nm とした。

チャンネルの長さは長いほど、チャンネルの抵抗値が高くなり、ドレイン・ソース電極とチャンネルとの間の接触抵抗の影響を下げることができる。しかし、本研究で使用するグラフェンは、ウェハへの転写工程 (第3.2.2項に後述) において傷が付いてしまうことを避けられない。チャンネルが長いと傷を含む可能性が高くなる。これを考慮し、チャンネルの長さを 20  $\mu\text{m}$  とした。チャンネルおよびドレイン・ソース電極の幅は 50  $\mu\text{m}$  である。イオン液体とドレイン・ソース電極との接触面積は、イオン液体とゲート電極との接触面積より小さいほうが望ましい。そのため、幅は小さいほどよい。しかし、第3.2.3項

に述べる製作方法の都合により、チャンネルの長さが薄膜のレジストのパターニングにより定まるのに対し、幅は厚膜レジストのパターニングによって定まる。ウェハ内の幅のばらつきなどの製作誤差の影響を小さくするために、 $50\ \mu\text{m}$ にとどめた。

ウェハをダイシングしてチップ化する際、ブレードの回転および冷却水や切削水によってチップの端部の約  $200\ \mu\text{m}$  の領域の金が剥がれてしまう現象が見られた。そこで、剥離が起こった時でもゲートへ安定して通電させるため、配線幅を  $350\ \mu\text{m}$  とした。また、各電極間の間隙幅は  $50\ \mu\text{m}$  とした。これは、厚膜レジストによるパターニングの精度を考慮したものである。また、絶縁に用いる接着剤が疎水性のため、間隙すなわち熱酸化膜の露出幅が広いと弾かれてしまうことも考慮した。

### 3.2.2 グラフェンの成長および転写

本研究で使用したグラフェンは、(i) エタノールを用いた CVD により銅箔上に成長させ、その後ウェハ上にシリコンゴムを用いて転写したもの（以降「CVD グラフェン」と呼ぶ）、および(ii) グラフェンプラットフォーム株式会社から購入したもの（以降層数に応じて「単層・2層・3層グラフェン」と呼ぶ）、の2種類である。ここでは(i)のグラフェン試料の製作方法の詳細な説明と(ii)の簡易な説明を行う。いずれも、熱酸化した Si ウェハ上にグラフェン膜を転写させることができ、**第 3.2.3 項**以降の製作過程はどちらにも適応可能である。

#### アルコールを炭素源に用いた CVD

**第 3.2.1 項**に述べるように、本研究で使用するグラフェンは1-3層、チャンネル長  $20\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅  $50\ \mu\text{m}$  である。□1 inch のウェハ内に ILGFET のチップを71個製作する。**第 1.2.1 項**に述べたように、グラフェンの成膜方法は、機械剥離・化学剥離・CVD・エピタキシャル成長の4種類がある。良質なグラフェンを得るために、化学剥離を用いることはできない。また、チップ数の都合上、少数の製作に向く機械剥離は採用できない。そのため、CVD もしくはエピタキシャル成長に限られるが、本研究ではより低い温度で成膜ができる CVD を採用した。

グラフェンの CVD は、金属の薄膜を炭素を含む低真空雰囲気下で  $900^\circ\text{C}$  前後に加熱することにより、金属表面にグラフェンを成膜するものである。金属としてニッケル箔を使用した場合、高温時に炭素がニッケルの表層に溶解込み、冷却する際に炭素が析出して結晶化し、グラフェンが成膜される<sup>[9]</sup>。金属として銅箔を使用した場合、加熱することによって銅の表面が触媒作用を起こし、炭素を結晶化させる<sup>[10]</sup>。従って、典型的には、ニッケル箔を用いた場合数10層のグラフェンが成膜され、銅箔を用いた場合数層のグラフェンが成膜される。また、炭素源としては、主にメタンなどの炭化水素ガスとエタノールなどの有機溶媒を選択することができる。ガスを使用する場合は有機溶媒の蒸気圧に比べて炭素の分圧を低く抑えることができ、結果として単層のグラフェンを得やすい。一方、有機溶媒の場合は2-5層になりやすい<sup>[30]</sup>。ここでは、グラフェンの層数を抑えるために金属膜として銅箔を使用し、取り扱い上の安全性を確保するために炭素源としてエタノールを使用した<sup>[31][32]</sup>。

以下、CVD プロセスを説明する<sup>[10][31][32]</sup>。

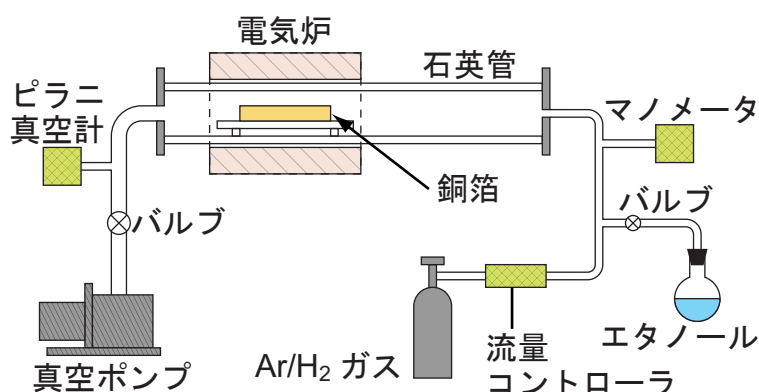


Fig. 3.2 CVD 装置の概要.

まず，銅箔を準備する．銅箔には，株式会社ニラコ製の純度 99.9%，厚さ 50  $\mu\text{m}$  の銅箔 CU-113263 を使用した．これを縦 2 cm，横 1 cm の大きさに金属バサミで切断し，アセトンとイソプロパノールに 3 分間ずつ浸して有機洗浄を行った．有機洗浄の後，表面の平滑化を行うために，フッ酸に 1 分浸して，その後純水を用いて洗浄した．後の工程で銅をエッチングするため，銅箔の厚さは薄いほうが望ましいが，厚さ 50  $\mu\text{m}$  未満のものは取り回しに支障をきたすため，50  $\mu\text{m}$  を選択した．

**Fig. 3.2** に CVD 装置の概要を示す．まず，銅箔を石英管内に静置し，真空ポンプで石英管内を真空引きしながら，3% の水素を含むアルゴンガスを標準状態換算 300  $\text{cm}^3/\text{min}$  の流量で石英管に流した．続いて，この状態を保ちながら，石英管を電気炉で 900 $^{\circ}\text{C}$  まで 20 分間かけて昇温し，銅箔をアニールするために 10 分間 900 $^{\circ}\text{C}$  を保った．その後，900 $^{\circ}\text{C}$  のままアルゴンガスを止め，エタノールの蒸気を流した．このとき，30 秒かけてエタノールの蒸気圧をマンメータの値で 1 kPa まで上げ，さらに 4 分 30 秒 1 kPa のままエタノールを流し続けた．最後に，エタノールを止め，電気炉をずらしてどけた後に扇風機で石英管に送風し，もう一度同じ流量でアルゴンガスを流しながら，石英管を 7 分間かけて常温まで冷却した．

以上の工程から，銅箔上に数層のグラフェンを成膜した．

### ウェハ上へのグラフェンの転写

シリコーンゴムである PDMS(Polydimethylsiloxane) を介して，銅箔上のグラフェンをウェハ上に転写させるプロセスの一連の流れを **Fig. 3.3** に図示する．転写対象となるウェハは表面を熱酸化した Si ウェハ (□ 1 inch, p 型, 抵抗率 10-20  $\Omega\text{cm}$ ) を用いた．これは，酸素ガスを 1.5 L/min の流量で流しながら，1100 $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間熱酸化させることにより，約 300 nm の酸化膜をウェハ上に成膜したものである．表面を酸化させる理由は，絶縁とグラフェンの観察のためである．300 nm 前後の酸化膜上では，可視光によるグラフェンの視認性が良い<sup>[34]-[36]</sup>．

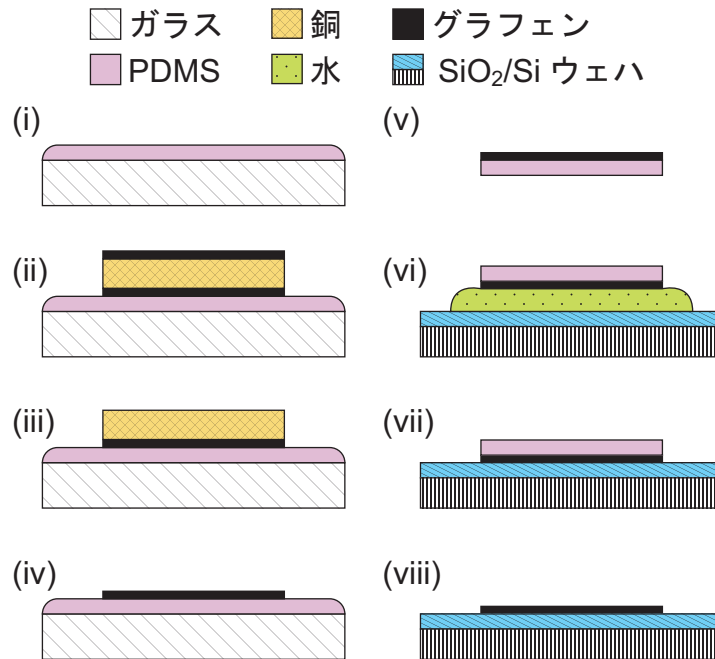


Fig. 3.3 グラフェンの転写プロセス.

(i) 厚さ 400  $\mu\text{m}$  のガラス上に、硬化前の液状の PDMS(KE-106, 信越化学工業株式会社) を 600 rpm で 50 秒スピコートした。

(ii) PDMS 上にグラフェンを成膜した銅箔を静置した。上から落とすのではなく、まず銅箔の片端だけを PDMS に触れさせて斜めにし、続いてもう一方の端を約 10 秒間かけてゆっくり降ろすことにより、気泡の混入をある程度防ぐことができる。時間をかけすぎると銅箔下の PDMS が薄くなってしまい、後の工程でハンドリングできなくなってしまうので注意する。その後、70°C のホットプレート上で 30 分程度バークすることにより、PDMS を完全に硬化させた。バークが不十分だとやはりハンドリングできなくなるので、少し過剰にバークする。

(iii) 銅箔上側の PDMS に触れていないグラフェンを 5 sccm, 50 W の酸素プラズマに 30 秒間晒すことによりドライエッチングした。これは、次工程のウェットエッチングの際に、上面のグラフェンが下面に付着することを防ぐためである。ただし、グラフェンの成膜は完璧ではないので、ウェットエッチング自体は上面にグラフェンが残っていても可能である。特に銅箔と PDMS の間に大きい気泡(直径 2 mm 以上)が混入した場合は、真空引きの際に銅箔が変形してしまうため、この工程は飛ばした方がよい。

(iv) 銅箔を 45°C の銅エッチャントに 30 分前後浸してエッチングし、純水洗浄した。

(v) グラフェンのある領域の PDMS をメスで切り出し、ガラスからはがした。



(vi) 転写対象となるウェハを, アセトンとエタノールを用いて3分ずつ超音波洗浄したのち, 5 sccm, 50 W の酸素プラズマに10秒かけることにより表面をクリーニングした. 続いて, 水を約0.1 mL ウェハ上に滴下した後, グラフェンをウェハ側に向けた状態の PDMS を水の上に乗せた. 水をグラフェンとウェハで挟む形となる. 水が溢れるので, 余分な水をペーパータオル(ベンコット)で拭きとった. グラフェンが傷つくのを防ぐために, PDMS とウェハ間に摩擦をできる限り発生させないように注意して作業を行った.

(vii) 70°C のホットプレート上で20分程度ベークすることにより, ウェハとグラフェン間の水を完全に蒸発させ, グラフェンとウェハを密着させた. このウェハをビニール袋に入れて真空パックし, 12-24時間静置した.

(viii) 70°C のホットプレート上で加熱したアセトンの中にウェハを浸して, ウェハから PDMS を剥がした. 一部 PDMS とウェハがくっついている場合は, PDMS の浮いた部分をピンセットで挟んで引き剥がした. その後 PDMS を剥がしたウェハをイソプロパノールで洗浄した. 続いて, 400°C の炉の中で10分アニールして, ウェハとグラフェンの密着性を高めた. 最後に, ウェハを炉から出した直後にイソプロパノールに浸し, PDMS の残渣などを除去した. (vi) の工程と同様に, PDMS とウェハ間の摩擦を発生させないように注意した.

#### 業者から購入したグラフェン試料

上述の方法によって製作したグラフェン試料は層数の制御ができない. そこで, グラフェンプラットフォーム株式会社に, 層数が既知の単層, 2層, 3層グラフェンのウェハ上への転写を依頼した. 転写対象のウェハとして, 上述の CVD グラフェンを転写したウェハと同じものを使用した.

本研究において転写を依頼した単層グラフェンは, 銅箔上に CVD を用いて成膜したものである. また, 2層グラフェンは, 単層グラフェンを成膜した銅箔を2枚用意して, 1枚からもう1枚にグラフェンを転写したものである. このときの転写には polymethylmethacrylate (PMMA) が使用されている<sup>[37]</sup>. 3層グラフェンも, 2層のものと同様に, 3枚の銅箔上の単層グラフェンを1枚に集約したものである. これらの単層, 2層, 3層グラフェンを PMMA を用いてウェハ上に転写する<sup>[37]</sup>. このような製作方法の都合上, 2層および3層に関して, グラファイトからの機械剥離等の方法で生成したグラフェン(ABスタック)とは積層具合や層間の結合が異なるものができる可能性がある.

### 3.2.3 電極とグラフェンのパターンニング

#### CYTOP をパターンしない場合のプロセス

マイクロマシン技術を利用して, グラフェンを成膜したウェハ上で, グラフェンチャンネルやソース・ドレイン・ゲートの各電極をパターンニングした. **Fig. 3.4** にそのプロセスフローを示す.

(i) リフトオフによる金のパターンニングのため, まず厚膜のネガレジスト ZPN 1150-90 をパターンニングした. この際, リフトオフの後に, 全ての電極上とグラフェンチャンネル上に Cr/Au が残るようにした. チャンネル上にも Cr/Au を残す理由は, (iv) のグラフェンのドライエッチングの工程の際, 金属マス

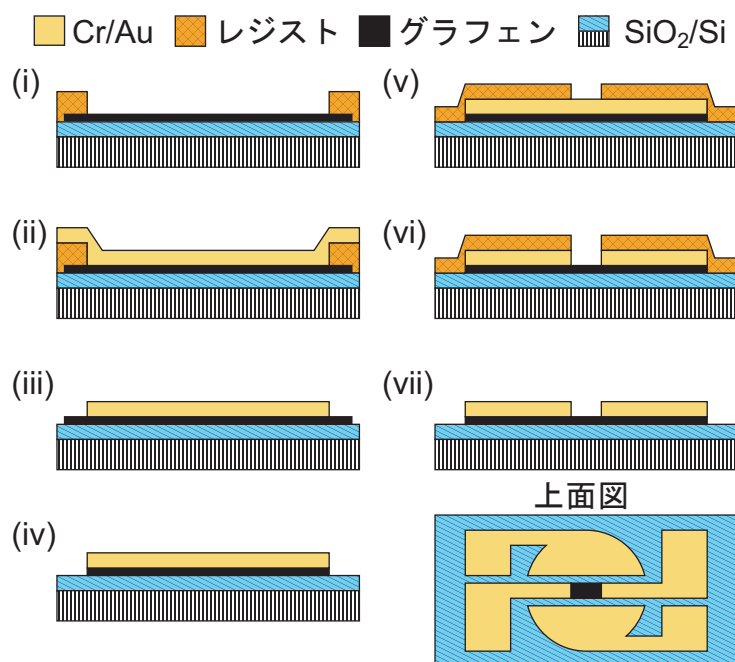


Fig. 3.4 チャンネルと電極の製作方法.

クとして使用するためである。厚膜レジストを使用するのは、リフトオフの際、超音波を使用せずにレジスト除去を行うためである。

(ii) レジストのパターニングされたウェハ上に Cr を 4 nm, Au を 36 nm 真空蒸着した。Cr は Au とグラフェンおよび  $\text{SiO}_2$  との間の密着層となる。

(iii) レジストをリフトオフして余分な Cr/Au を除去した。まず、ディスポカップに剥離液 104 を 10 mL 注ぎ、ホットプレート上で  $70^\circ\text{C}$  に加熱した上で、剥離液の中にウェハを 20 分程度浸した。続いて、ディスポカップを手でよく振って剥離液をかき混ぜ、剥がれかけた Cr/Au を完全に剥がした。このとき、超音波を使用してしまうとグラフェンが剥がれてしまうので、超音波の使用は不可能である。その後、イソプロパノールで 2 度洗浄した。

(iv) 余分な領域のグラフェンをドライエッチングした。5 sccm, 50 W の酸素プラズマで 30 秒間エッチングすると、グラフェンは完全に除去された。グラフェンによって導通状態 ( $0.1\text{-}1\text{ k}\Omega$ ) であったソース (ドレイン) 電極とゲート電極の間が絶縁状態になることにより、これを確かめた。

(v) ポジレジスト OFPR-23cp をパターンして、グラフェンチャンネル部分以外をレジストで覆った。

(vi) 金エッチャントに 15 秒浸し、その後純水洗浄、クロムエッチャントに 5 秒浸し、その後純水洗浄して、チャンネル部分を覆う Cr/Au をエッチングした。

(vii) 最後に、残ったレジストを、再度完全に露光して現像することにより除去した。(アセトンとイ

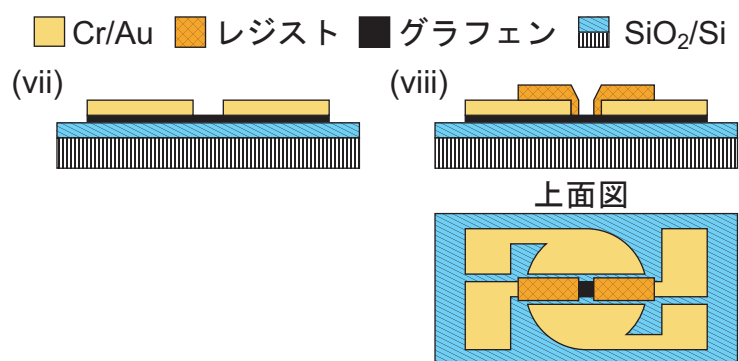


Fig. 3.5 ドレインソース電極の保護プロセス.

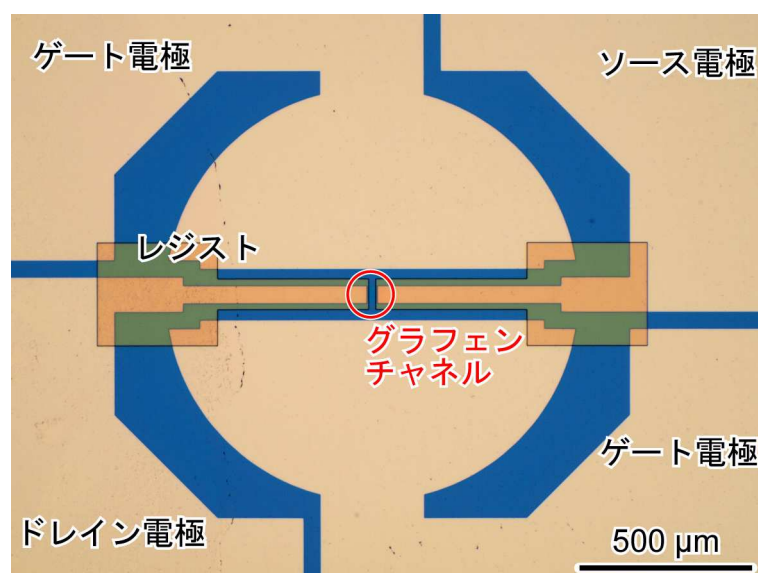


Fig. 3.6 レジストによるドレイン・ソース電極の保護を行った場合のGFETの外観.

ソプロパノールによる有機溶媒洗浄でも同じようにレジストを除去することができる。) )

#### イオン液体がドレイン・ソース電極と接触しないデバイスのプロセス

前述の方法では、グラフェンと同様にドレイン・ソース電極もイオン液体に接することとなる。従って、ドレイン・ソース間に電圧を印加した際、イオン液体を電流が流れるリークが発生する可能性がある。また、センサが応答したとき、これがグラフェンとガスの反応によるグラフェンの電気特性変化に起因するのか、あるいは、金とイオン液体界面における反応に起因するのかを特定することがで

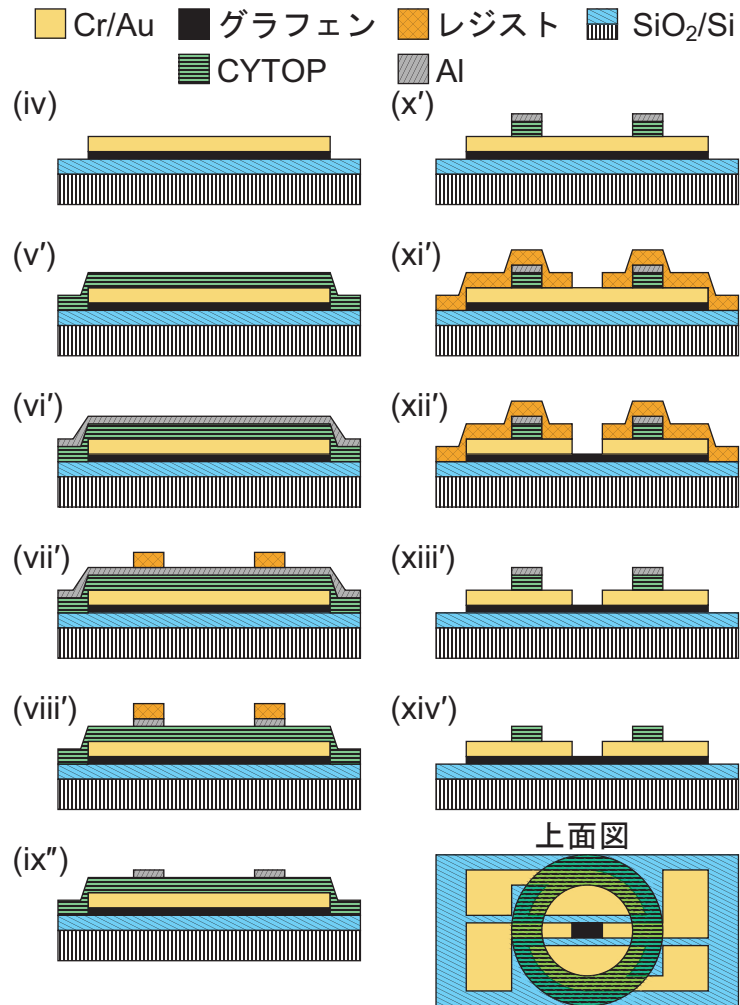


Fig. 3.7 CYTOPのパターニングをする場合の製作工程.

きない. そこで, 前述のプロセスに後工程を加え, ドレイン・ソース電極をレジストで保護したデバイスを製作した.

Fig. 3.5 にそのプロセスを示す.

(viii) ポジレジスト OFPR-23cp をパターンして, ドレイン・ソース電極をレジストで覆った. イオン液体とそれらの電極が確実に接触しないようにするために, ドレイン・ソース電極からグラフェンチャネル部分に少しはみ出すような形でレジストをパターンした.

製作した GFET の顕微鏡写真を Fig. 3.6 に示す.

### CYTOP をパターンする場合のプロセス

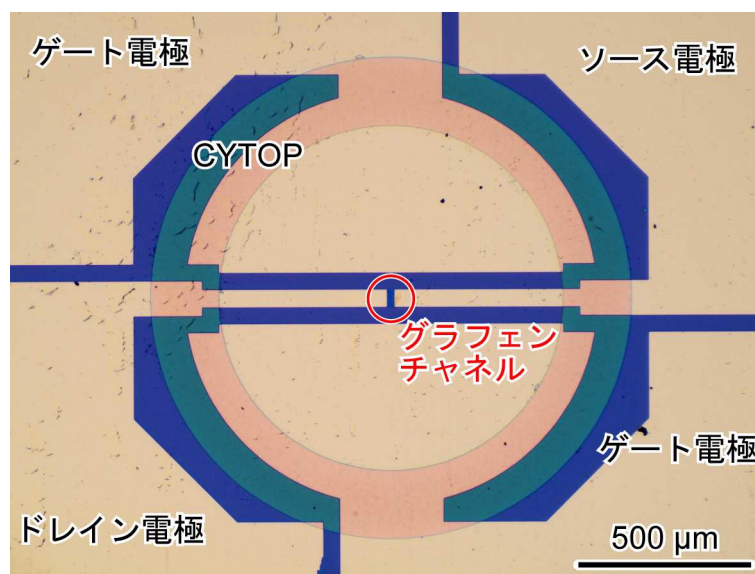


Fig. 3.8 GFETの外観。CYTOPをパターンした場合。

疎水性のイオン液体を使用する場合、イオン液体と金電極の親和性が高く、実験中に液体が広がってしまうという事例が見られた。そこで、疎水性のイオン液体を使用する場合は、撥油性膜であるCYTOPをパターンニングし、液体が広がるのを防いだ。

CYTOPをパターンニングする場合のプロセスフローをFig. 3.7に図示する。前述のCYTOPをパターンしない場合のプロセスフロー(Fig. 3.4)のうち、(i)~(iv)までの工程は共通の製作方法をとった。

(v') 撥油性コーティング材料のCYTOPを電極およびチャネルのマスクとなるCr/Auの上にスピニングコートし、ベークした。

(vi') CYTOP上に、Alを100 nm蒸着した。CYTOPのパターニングの際、レジストをコートする必要がある。しかし、CYTOPがレジストを弾いてしまうため、CYTOP上に通常のレジストをスピニングコートすることはできない。そのため、Alをマスクとして用いた。

(vii') Al上にOFPR-23cpをパターンニングした。

(viii') アルミエッチャントに15秒程度浸して純水洗浄することにより、Alをエッチングした。

(ix') アセトンとイソプロパノールの有機洗浄を行い、Al上に残ったレジストを除去した。後の酸素プラズマによるCYTOPの除去の工程のときにレジストが残っていた場合、プラズマのエネルギーによりレジストがガラス化し、除去できなくなってしまうからである。この有機洗浄はレジストが少量残っても問題にはならない(少量の場合はレジストがガラス化する前に完全に除去できる)。

(x') 5 sccm, 50 Wの酸素プラズマで3分間、CYTOPをエッチングした。エッチングレートを考慮すると2分間で十分エッチングできている可能性も高い。

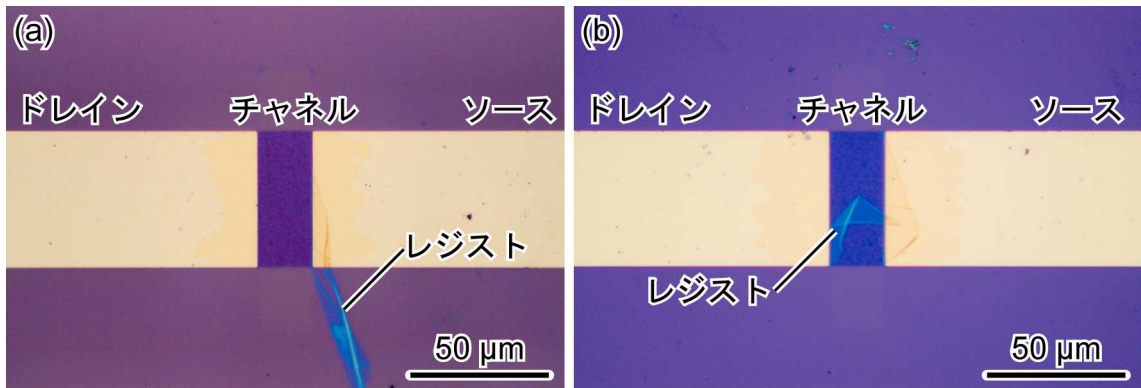


Fig. 3.9 グラフェンチャンネルの写真. (a) レジストがチャンネル上に残らなかったもの. (b) 残ったもの.

(xi') OFPR-23cp をパターンニングした. グラフェンチャンネル上の Cr/Au を除去する必要がある. CYTOP のパターンニングは終わっているが, ここで先に Al を除去してしまうと, やはり CYTOP がレジストをはじいてしまう. そのため, Cr/Au の除去のためのレジストパターンニングができなくなってしまう. この理由から, Al を除去する前にチャンネル上の Cr/Au を除去する方法を採った.

(xii') 金エッチャントに 15 秒浸し, その後純水洗浄, クロムエッチャントに 5 秒浸し, その後純水洗浄して, チャンネル部分を覆う Cr/Au をエッチングした.

(xiii') 残ったレジストを, 再度完全に露光して現像することにより除去した.

(xiv') 最後に, 再度 アルミエッチング液に 15 秒程度浸して純水洗浄することにより, CYTOP のパターン上に残った Al をエッチングした.

以上の工程により製作した, CYTOP をパターンした センサの写真を図 3.8 に示す.

#### 収率および抵抗計測

□ 1 inch のウェハ内に縦 2 mm, 横 3 mm の GFET を 71 個製作した. 71 個のうちグラフェンチャンネルが絶縁状態でなかったものは, 例えば, CVD で成膜したグラフェンの場合 35 個, 購入した単層グラフェンの場合 55 個, 2 層グラフェンの場合 61 個, 3 層グラフェンの場合は 59 個であった. 一部が絶縁状態 (断線) になってしまったのは, 転写時にグラフェンの膜に傷が付いてしまったことが原因と考えられる. 第 3.2.2 項に述べたように, CVD で成膜したグラフェンの場合は, 転写の最終工程においてアセトン内とはいえ PDMS を物理的に剥がすのに対し, 購入したグラフェンの場合は, PMMA を化学的に溶解させる. この製作条件の差により, 断線したものの個数に差が生じていると考えられる.

グラフェンチャンネルの抵抗値の平均は, CVD を用いて成膜したグラフェンの場合 5.12 k $\Omega$ , 購入した単層グラフェンの場合 1.5 k $\Omega$ , 2 層グラフェンの場合 180  $\Omega$ , 3 層グラフェンの場合, 140  $\Omega$  であっ

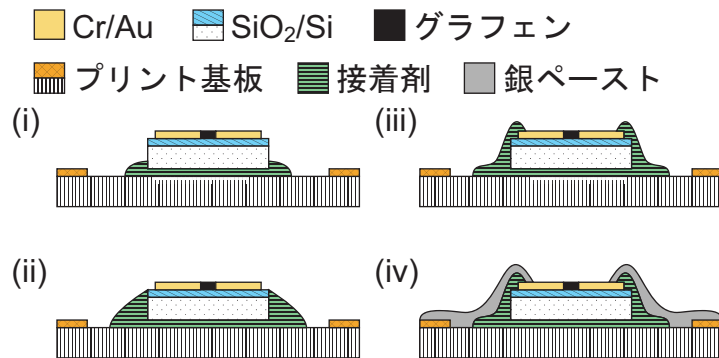


Fig. 3.10 プリント基板への実装方法.

た．平均値に対する標準偏差は，成膜したグラフェンの場合 98%，単層グラフェンの場合 42%，2 層グラフェンの場合 16%，3 層グラフェンの場合 21% であった．特に CVD で成膜したグラフェンの抵抗値のばらつきが多かったため，実験の際は，抵抗値が 5 k $\Omega$  以下のものを使用した．なお，チャンネル上の Cr/Au を除去する前（工程 (iv) あるいは (ix') の前）に測ったドレイン電極とソース電極の間の配線抵抗は平均して 50  $\Omega$  であった．これは，グラフェンチャンネルの抵抗値と比較すると（特に 2 層・3 層グラフェンに関して）無視できない値であり，電流計測の際には考慮する必要がある．

グラフェンチャンネルの拡大写真を Fig. 3.9 に示す．図示するように，チャンネル上にレジストが残ってしまうものがあつた．およそ 40% のチャンネル上にレジストが残つた．そのため，顕微鏡観察によりレジストがチャンネル上に残っていないことを確認したもののみを実験に使用した．

### 3.2.4 チップ化・実装とイオン液体の配置

#### ダイシング

前述のように， $\square 1$  inch のウェハ内に 71 個の GFET を製作した．これをそれぞれの GFET チップに切り分けるために，ダイシングソーを使用して切断を行った．

#### プリント基板への実装

実験においてチップをソースメータに接続するために，チップをプリント基板に乗せて，配線を施した．Fig. 3.10 にその工程を図示する．

以降の工程および実験の際は，静電気が発生しないよう注意した．冬に完成したデバイスを取めたシャーレの開閉を行うと，グラフェンチャンネルの抵抗が M $\Omega$  オーダに上がることが頻繁に起こつた．そこで，綿 100% で化学繊維を含まない衣類を着用して作業を行った．クリーンルーム内の作業場所では卓上型静電気除電用プロア (MIEX-1000, ミドリ安全株式会社) による送風を行った．

- (i) 少量の瞬間接着剤をプリント基板に塗り，チップを基板に固定した．

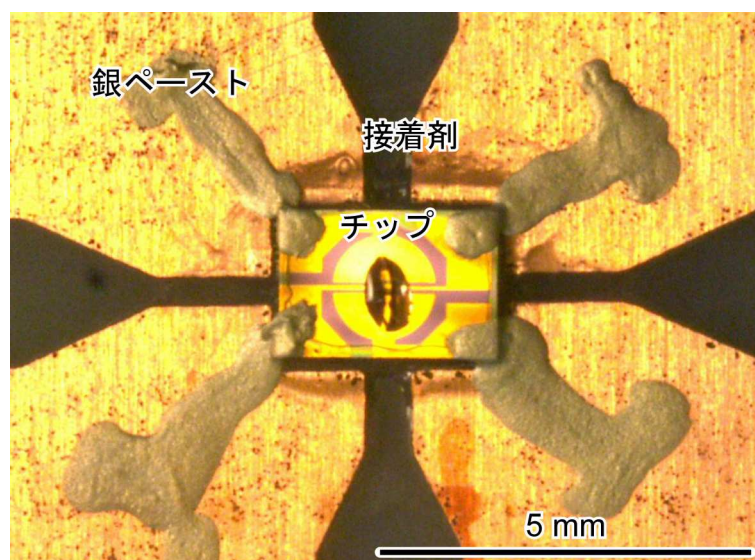


Fig. 3.11 チップを実装したプリント基板の写真.

(ii) チップの側面に瞬間接着剤を塗った．側面は Si がむき出しになっており，後に銀ペーストで配線をする際に各電極が短絡してしまうため，絶縁が必要である．また，ワイヤボンディングにより配線を浮かせて短絡を防ぐことも検討した．しかし，ボンディングの際の超音波によりグラフェンチャンネルが断線してしまうため，ワイヤボンディングは適用できなかった．

(iii) 数分乾燥させて接着剤の粘度が増したら，接着剤の一部を爪楊枝を用いてチップの上面に乗せた．接着剤は疎水性のため，Si の熱酸化膜にはじかれてしまう．そのため，粘性が低いうちに接着剤を塗っても，熱酸化膜上から電極上に移動してしまい，絶縁することができない．

(iv) 接着剤が乾燥するまで 1 時間程度静置させたのち，爪楊枝を使用して導電性銀ペーストを塗り，チップ上の電極とプリント基板の配線を導通させた．その後 1 時間程度静置して銀ペーストを乾燥させた．第 4.2.1 項で説明するように，実験の際は計測装置とプリント基板の間の配線にコンタクトプローブを使用する．プリント基板の銅部分にコンタクトプローブを直接接触させた場合，接触が不安定になってしまうため，プローブを接触させる部分にも銀ペーストを塗った．接着剤および銀ペーストの乾燥のため，1 時間常温で静置する代わりに，60-70°C で 10 分間バークしても良い．

チップをプリント基板に実装した様子を Fig. 3.11 に示す．ただし，写真に写っているチップには既に後述する方法でイオン液体が配置されている．

#### イオン液体の配置と表面形状計測

イオン液体を Fig. 3.12 に示す方法によりチップ上に配置した．使用したイオン液体は，1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF<sub>4</sub>], 東洋合成工業株式会社製)，N,N-diethyl-N-methyl-N-



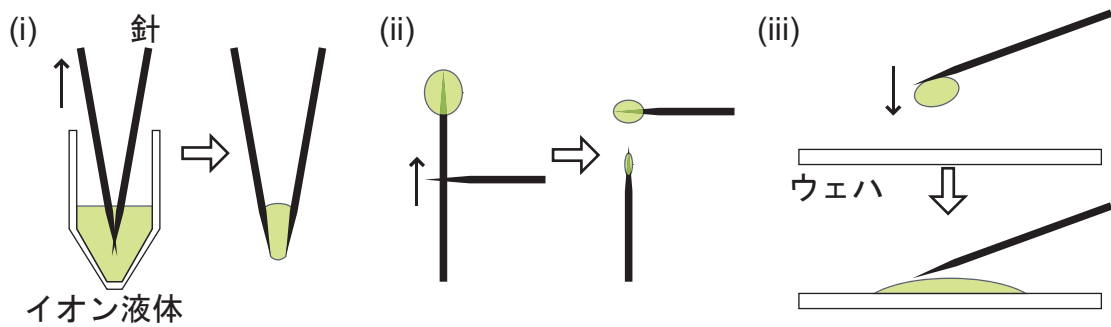


Fig. 3.12 イオン液体の配置方法.

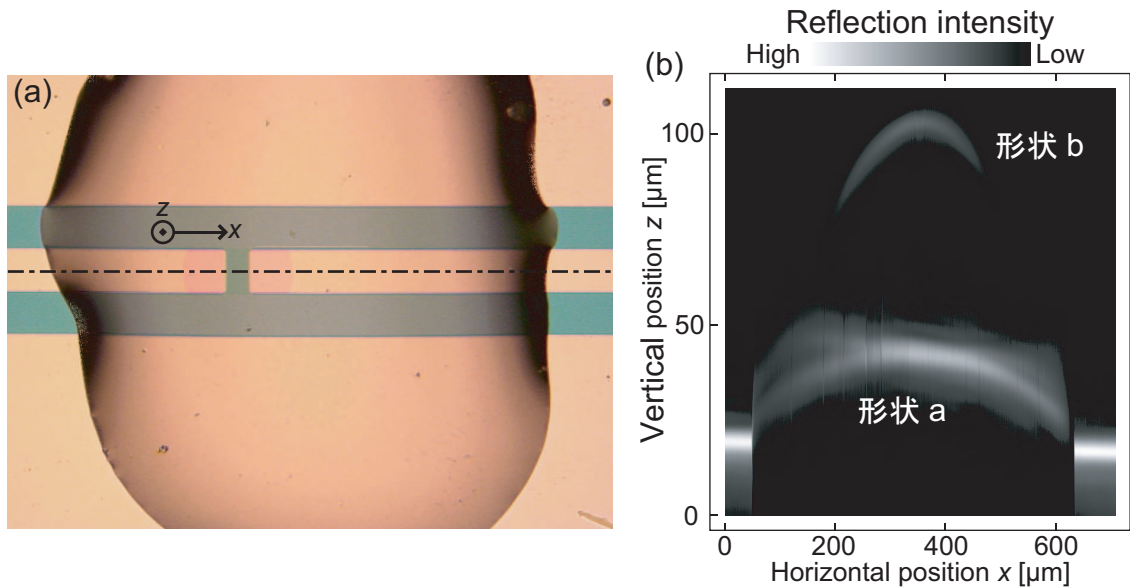


Fig. 3.13 レーザ一段差計による表面形状計測. (a) 顕微鏡写真. (b) レーザー反射強度の2次元分布.

(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate ([DEME][BF<sub>4</sub>], 日清紡績株式会社製), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([EMIM][TFSI], 東洋合成工業株式会社製) の3種類である. このうち, [EMIM][TFSI] は疎水性, 他は親水性である. また, イオン液体 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) とポリマー (Polyethyleneimine, PEI, branched, 分子量: 10,000, 常温液体, Alfa Aesar 製) を混合したものも使用した. 少量のポリマーとイオン液体を混ぜてよく攪拌し, 5時間程度静置した後, 溶け残ったポリマーの上澄みを取り除いて使用した. PEI はアミノ基を多く持つポリマーであり, そのアミノ基に

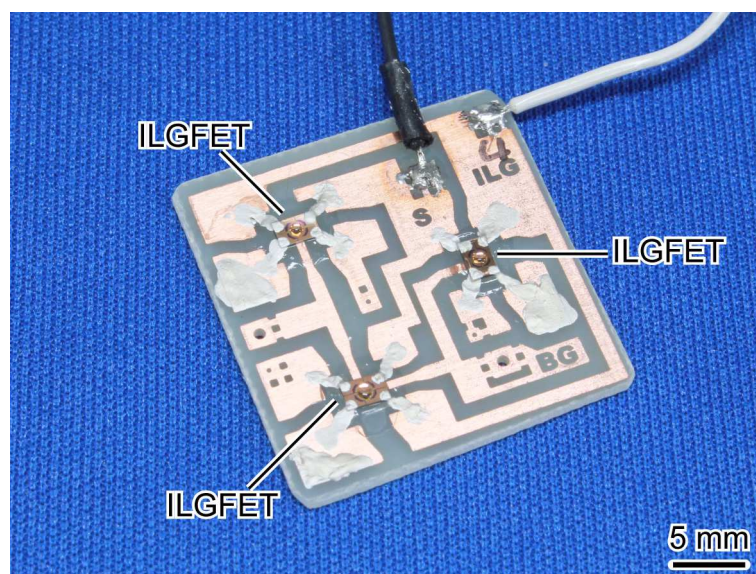


Fig. 3.14 ILGFET センサアレイの写真.

よって効率的に二酸化炭素を吸収することが知られている<sup>[100]</sup>. A. Star らは, PEI を用いてコーティングすることにより, カーボンナノチューブを用いた二酸化炭素ガスセンサを実現した<sup>[101]</sup>.

液体を配置する量は 10-100 nL であるため, シリンジやピペットを使用することはできない. そこで, 以下の方法をとった.

(i) 針 (KM5, タングステンカーバイドプローブ, 株式会社共和理研製) を使用してイオン液体を容器内から取り出した. この際, 針がイオン液体を弾くため, 2本の針で液体を挟むようにして取り出した.

(ii) 液体の量を減らすために, 片方の針でもう片方の針の先端を撫でるように動かし, イオン液体の液滴を片方からもう片方へ移した. この際, もとの針に少量残ることがあったため, これが適量だった場合はそのまま使用し, 適量でない場合はいずれかの液滴を拭きとったあと, 同じ操作を繰り返した.

(iii) 液滴のついた針をウェハに近づけて, 液滴を針からウェハに移した. この後, 液滴を減らす場合はペーパータオル (キムワイプあるいはベンコット) の端で吸い取り, 増やす場合はここまでの工程を繰り返した. また, 厚さを薄くしたいときは, 針を用いて液滴を広げた. 必要に応じて実体顕微鏡を使用した.

イオン液体をチップ上に配置した後, 液体の表面形状をレーザ段差計を用いて計測した. 計測例を Fig. 3.13 に示す. Fig. 3.13(b) は, Fig. 3.13(a) 中の一点鎖線上のレーザ光の反射強度分布を示している. イオン液体のない部分, すなわち, 分布の両端では, 反射光の最も強かった  $z$  座標が金の電極の高さを示している. 分布の中央部分には, 反射光の分布が 2つの領域に存在する. そのうち, 形状 a は

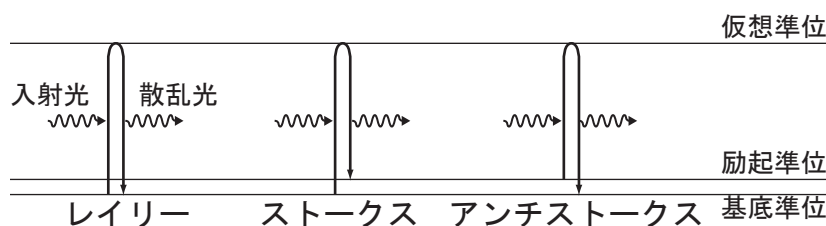


Fig. 3. 15 3種類の散乱光とエネルギー準位の関係.

レーザー光がイオン液体内に入射して金電極で反射したものである。この部分は、実際にはイオン液体外の金電極と同じ高さであるが、イオン液体の屈折率が空気より高く光路長が長くなるため、液体外よりも高い位置で反射光がピークとなる<sup>[91]</sup>。一方、形状 b は、イオン液体表面における反射を反映している。従って、金電極の高さと形状 b の高さの差が、イオン液体の厚さとなる。この例の場合では、チャンネル上でのイオン液体の厚さは 77  $\mu\text{m}$  であった。

ガス応答を複数の ILGFET 間で比較するなどの目的のために、センサをアレイ化して使用する場合は、1 つのプリント基板に 3 つないし 4 つのチップを同時に実装した。3 つのチップを実装した例を Fig. 3. 14 に示す。

### 3.3 ラマン分光計測

#### 3.3.1 ラマン分光計測の原理

製作した ILGFET のグラフェンの質を確認するために、ラマン分光計測を行った<sup>[39]-[44]</sup>。ラマン分光計測とは、レーザー光を試料に当てた際の散乱光のスペクトルを計測し、試料の性質を調べるものである。散乱光の発生原理を Fig. 3. 15 に示す。散乱光の大部分は入射光と同じ波長のレイリー散乱である。これは、レーザー光のエネルギーにより分子が基底状態から仮想準位に励起されたのち、励起状態(仮想準位)から基底状態に戻る際に、入射光と同じエネルギーの光が散乱光として出るものである。レイリー散乱以外にも波長の異なる弱い散乱光を観測することができる。波長がわずかに長波長側(短波長側)にシフトした散乱光をストークスラマン光(アンチストークスラマン光)という。ストークスラマン光とは、仮想準位から戻る際に、基底状態よりもわずかに高いエネルギーの励起準位に戻るため、レイリー散乱よりも小さなエネルギーの光すなわち波長の長い光が出るものである。このエネルギー準位は分子振動や格子振動(フォノン)の状態に依存するため、ストークスラマン光の波長や強度から試料の特性を調べることができる。なお、アンチストークスラマン光とは、元々励起準位にあったものが仮想準位に励起されたのちに基底準位にもどるものである。通常、ストークスラマン光の方が光強度が強いため、こちらを計測に使用することが多い。グラフェンのラマン分光計測も例外

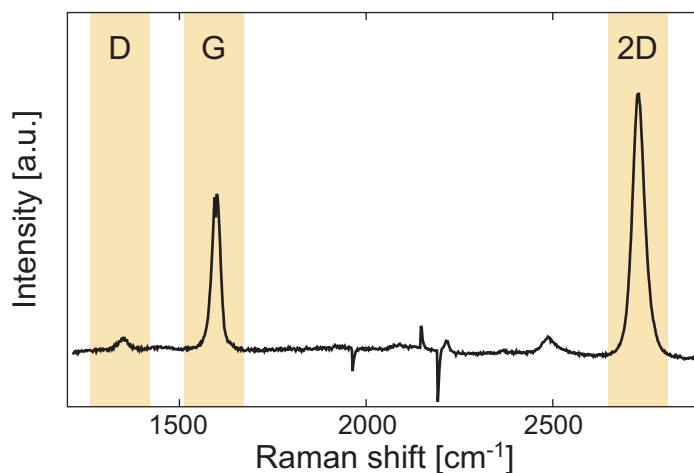


Fig. 3.16 単層グラフェンのラマンスペクトルの例.

ではない。

グラフェンのラマン分光計測の例を Fig. 3.16 に示す。横軸に入射レーザー光と散乱光の波数の差をとり、縦軸に散乱光の強度をとる。グラフェンの特性を調べる際には、Dバンド (~1300 cm<sup>-1</sup>)、Gバンド (~1600 cm<sup>-1</sup>)、2Dバンド (~2700 cm<sup>-1</sup>) の3つの波数帯のピークを利用する。グラフェンの層が厚くなるほど、Gバンドのピークが強くなり、2Dバンドのピークが弱くブロードになる。従って、Gバンドと2Dバンドのピークの比や2Dバンドの半値幅を利用することにより、層数の評価を行うことができる。また、Dバンドはグラフェンの結晶構造の損失が多いと強くなる。従って、Dバンドが明らかに小さければ良質のグラフェンといえる。この試料の場合、Gバンドに対するDバンドのピーク強度の比(D-G比)は0.08、Gバンドに対する2Dバンドのピーク強度の比(2D-G比)は1.7である。従って、この例の場合、確かに結晶損失の少ない単層グラフェンが存在していることが確認できる。

### 3.3.2 ラマン分光計測の結果

第3.2節に説明した製作工程のうち、電極やチャネルを形成した後、ダイシングによるチップ化の前にラマン分光計測を行った。製作時に使用したグラフェンは、業者から購入した単層、2層、3層グラフェンおよび自らCVDにより成長させたグラフェン(CVDグラフェン)である。グラフェンチャネル部分に青色のレーザー光(波長488 nm, 出力40 mW, スポットサイズ~10 μm)を照射し、散乱光を分光器(Acton Spectrapro 2300i, Princeton Instruments社製)を用いて分光計測した。

まず、CVDグラフェンのラマン分光計測を行った。そのスペクトルを Fig. 3.17 に示す。D-G比は0.4、2D-G比は0.6である。Fig. 3.16 に示した単層グラフェンのスペクトルよりもD-G比が高く、2D-

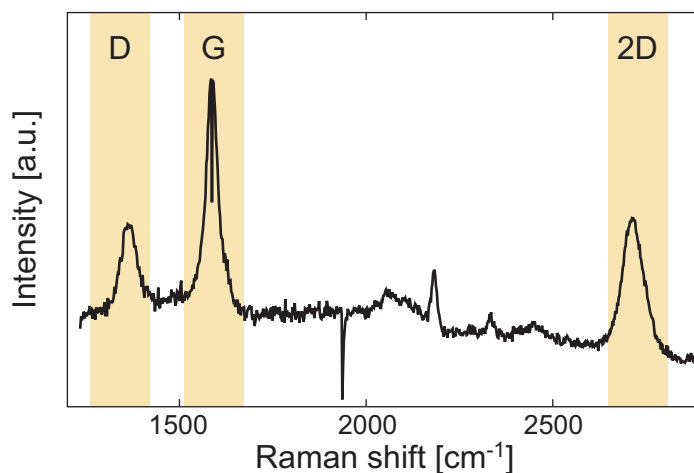


Fig. 3.17 CVD グラフェンのラマンスペクトル.

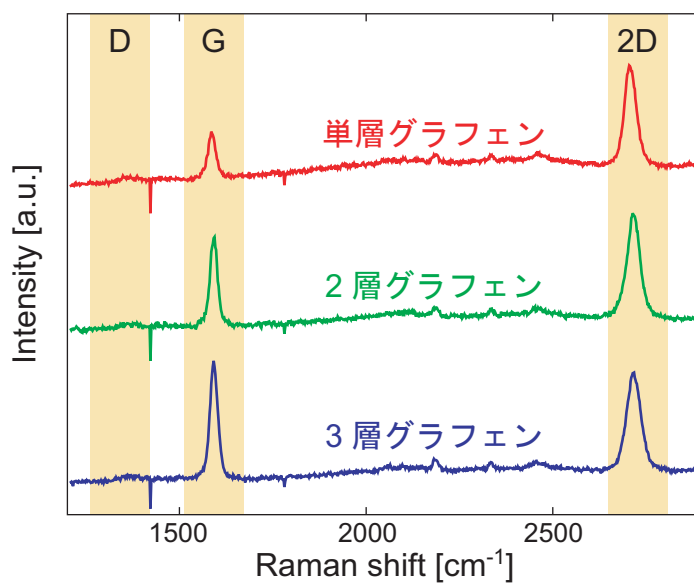


Fig. 3.18 単層, 2層, 3層グラフェンのラマンスペクトル.

G 比が小さい. 従って, 結晶損失を持つ数層グラフェンが存在していると言える. D バンドすなわち結晶損失の存在は 2D バンドのピークを低くブロードにする<sup>[44]</sup>. そのため, この状態のグラフェンの層数を厳密に評価することはできない.

続いて, 単層, 2層, 3層グラフェンから製作した GFET を使用して, ラマン分光スペクトルを計測

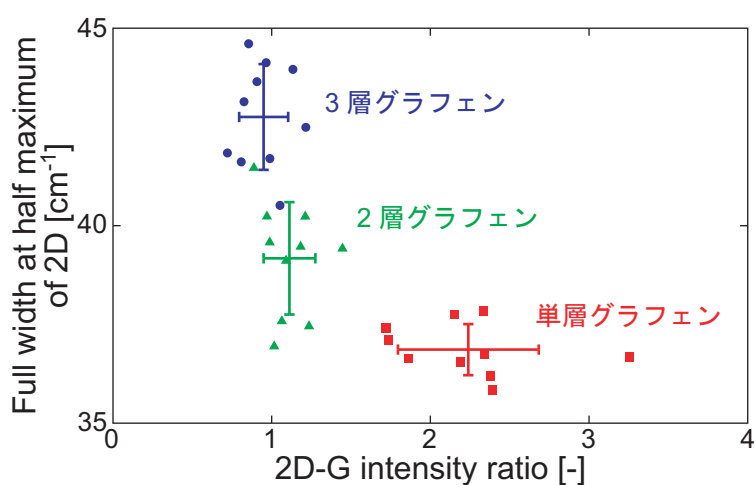


Fig. 3.19 単層・2層・3層グラフェンのラマンスペクトルにおける2Dバンドの半値幅と2D-Gバンド強度比との関係。

した。単層、2層、3層グラフェンに関してそれぞれ10個ずつのGFETチャネルのラマン分光計測を行った。各層数のグラフェンの典型的なラマンスペクトルをFig. 3.18に示す。層数が増えるごとに、Gバンドのピークが強くシャープになり、2Dバンドのピークが弱くブロードになった。また、いずれもDバンドのピークは観察できなかった。全ての試料に対して、2Dバンドの半値幅および2D-G比を計算した結果をFig. 3.19に示す。単層、2層、3層グラフェンの半値幅の平均値はそれぞれ37, 39, 43  $\text{cm}^{-1}$ 、強度比の平均値はそれぞれ2.24, 1.11, 0.94となった。Y. Haoらの報告では、単層、2層、3層グラフェンの半値幅はそれぞれ28, 52, 56  $\text{cm}^{-1}$ であった<sup>[42]</sup>。また、Y. Wangらの報告では、それぞれ約30, 45, 50  $\text{cm}^{-1}$ であった<sup>[43]</sup>。実験結果は、前者よりも後者の報告に近いものであった。これは、前者の試料製作方法が黒鉛の機械的剥離によるものであったのに対し、後者の製作方法がCVDを用いて成膜した単層グラフェンを積層するものであったことが原因と考えられる。第3.2.2項に示すように、実験に使用した試料の製作方法は、後者のものと同種の方法である。また、2層(3層)の半値幅が後者の従来研究より狭かったことに関しては、試料が2層(3層)グラフェンというよりもむしろ2回(3回)積層した単層グラフェンに近いいため、単層グラフェンの半値幅に近い値になったと考えられる。

以上の結果から、CVDグラフェンが「損失を含む数層グラフェン」であること、単層、2層、3層グラフェンが「確かに単層、2層、3層の層数を持つ損失の少ないグラフェン」であることを確認した。

### 3.4 空気中でのILGFETの電気特性計測

### 3.4.1 計測方法

製作した ILGFET が FET として動作するかを確かめるために、電流電圧特性を計測した。ゲート電圧  $V_g$  およびドレインソース電圧  $V_{ds}$  を印加して、ゲート電流  $I_g$  およびドレインソース電流  $I_{ds}$  を計測するために、2 つの計測ユニットを持つソースメータ (2612A もしくは 2612B, Keithley Instruments Inc. 製) を使用した。  $V_{ds}$  を一定に保ちながら  $V_g$  を走査することにより、ドレインソース電流ゲート電圧 ( $I_{ds}$ - $V_g$ ) 特性およびゲート電流ゲート電圧 ( $I_g$ - $V_g$ ) 特性を計測した。  $V_{ds}$  を変えて計測した  $I_{ds}$ - $V_g$  特性から、ドレインソース電流ドレインソース電圧  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性を求めた。

第 3.2.3 項に述べたように、  $I_{ds}$  はドレインソース電極の配線抵抗に大きく影響される。配線抵抗を  $R_c$  とし、チャンネルの抵抗を  $R_{gp}$  とすると、

$$(R_c + R_{gp})I_{ds} = V_{ds} \quad (3.1)$$

が成り立つ。グラフェンチャンネルの  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を示す際は、配線抵抗の影響を取り除き、

$$R_{gp}I'_{ds} = V_{ds} \quad (3.2)$$

となる  $I'_{ds}$  を用いるべきである。式 (3.1) と式 (3.2) から、

$$I'_{ds} = \frac{V_{ds}}{R_{gp}} = \frac{V_{ds}I_{ds}}{V_{ds} - R_c I_{ds}} \quad (3.3)$$

となるため、計測した電流値  $I'_{ds}$  と配線抵抗  $R_c$  を用いて  $I_{ds}$  を計算することができる。以降では、この計算値をもって電流電圧特性を示す。なお、第 3.2.3 項で述べたように  $R_c$  は  $50 \Omega$  である。

### 3.4.2 ドレインソース電流ゲート電圧特性

CVD で成膜したグラフェンおよび [EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用した ILGFET を用いて、  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。  $V_{ds}$  は  $10 \text{ mV}$  で固定し、  $V_g$  は、  $0 \text{ V}$  を起点とし、  $+1 \text{ V}$  まで増加させたのち、  $-1 \text{ V}$  まで減少させ、再び  $0 \text{ V}$  まで増加させた。  $V_g$  の増加・減少幅は  $0.01 \text{ V}$ 、各電圧値において  $0.25 \text{ s}$  の間に  $10$  回計測した平均値を  $I_{ds}$  とした。

計測結果を Fig. 3.20 に示す。  $0 \text{ V}$  から  $V_g$  を上げていくと、  $I_{ds}$  が  $2.01 \mu\text{A}$  から減少していき、  $0.18 \text{ V}$  で最小値  $1.44 \mu\text{A}$  をとった後、  $1 \text{ V}$  で  $3.32 \mu\text{A}$  になるまで増加した。その後  $V_g$  を下げていくと  $0.30 \text{ V}$  で最小値  $1.41 \mu\text{A}$  となるまで  $I_{ds}$  が減少し、さらに  $V_g$  を下げていくと、  $-1 \text{ V}$  で  $4.75 \mu\text{A}$  となるまで増加した。続いて  $V_g$  を  $0 \text{ V}$  まで上げると  $I_{ds}$  が  $1.98 \mu\text{A}$  になるまで減少した。この結果から、いずれの  $V_g$  の走査方向でも、第 2.3.1 項に述べた両極性の特性が確認できた。しかし、  $I_{ds}$  の値は  $V_g$  の走査方向に依存した。このような  $V_g$  の走査方向に関するヒステリシスは固体ゲートの GFET や電解質水溶液をゲートに用いた GFET に関する従来研究においても観察されている<sup>[51]</sup>。従来研究では、グラフェンに

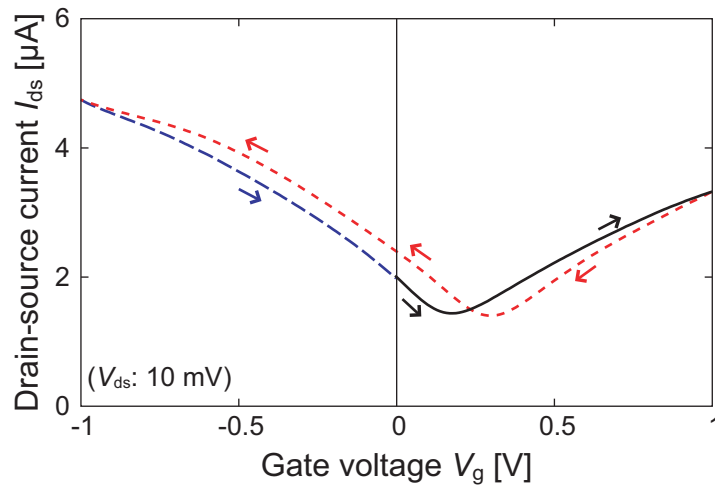


Fig. 3.20 ドレインソース電流ゲート電圧特性のヒステリシス.

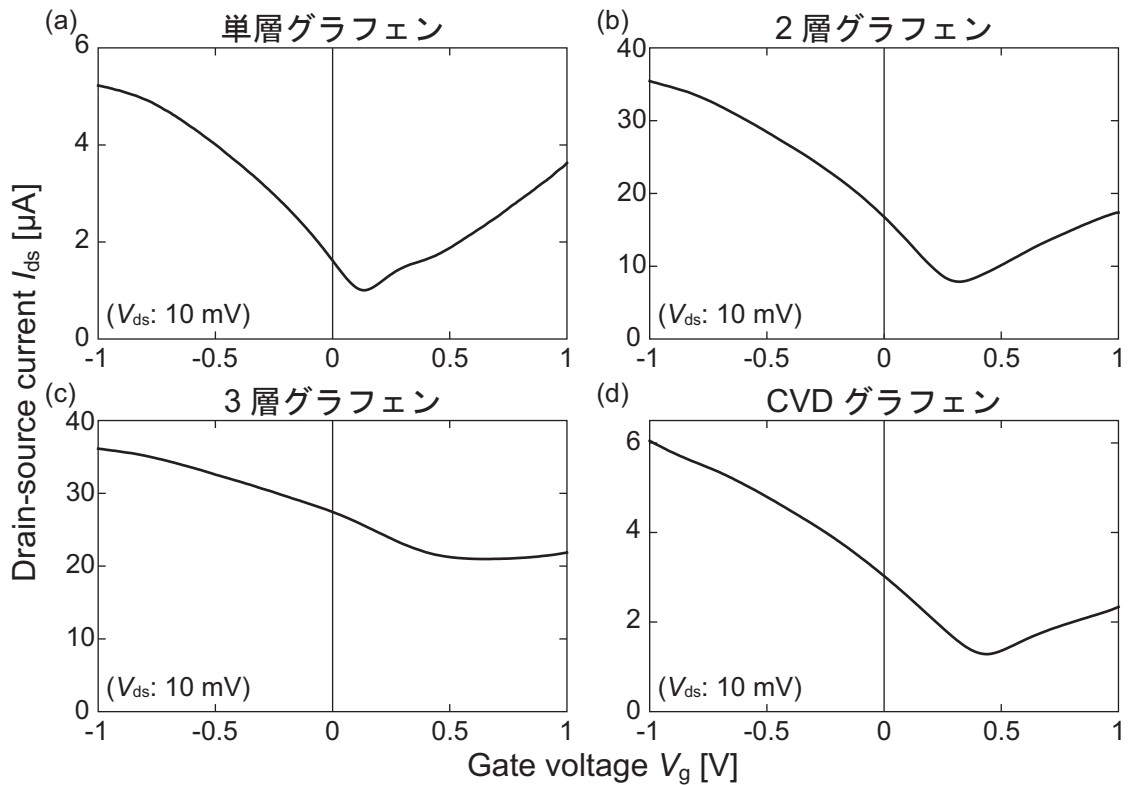


Fig. 3.21 各種グラフェンにおけるドレインソース電流ゲート電圧特性. (a) 単層グラフェン. (b)2層グラフェン. (c)3層グラフェン. (d)CVDで成膜したグラフェン.



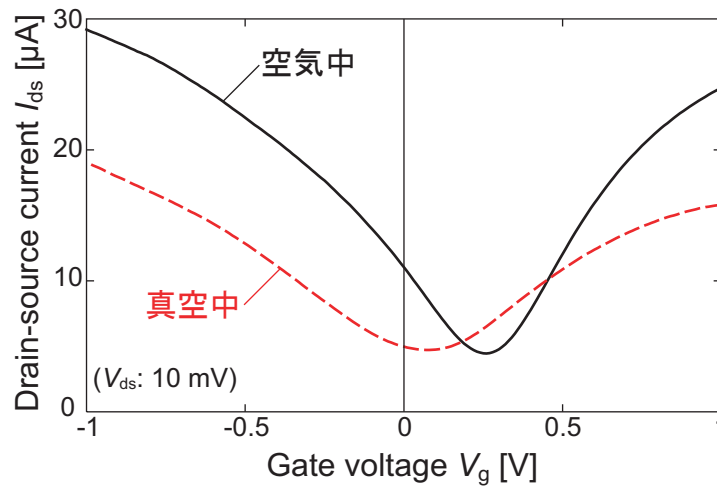


Fig. 3.22 真空中と空気中におけるドレインソース電流ゲート電圧特性.

蓄積した電荷がグラフェン下部の絶縁体( $\text{SiO}_2$ )に徐々にトラップされていき電荷が減少するため、ゲート電圧の走査方向を折り返した後の電流値が折り返す前と比べて低くなったと考察されている。従って、ILGFETにおいても同様の現象が起こったと考えられる。このヒステリシスを考慮して、実験の際は常にゲート電圧を正から負に走査して、電流電圧特性の計測を行った。Fig. 3.20の結果の場合、ディラック電圧  $V_{\text{dir}}$  は正から負へ電圧を走査したときの  $0.30 \text{ V}$  となる。

使用するグラフェンの性質が電流電圧特性に与える影響を調べるために、購入した単層・2層・3層グラフェンと CVD で成膜したグラフェンを使用した ILGFET の計測を行った。イオン液体は  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  を使用した。計測結果を Fig. 3.21 に示す。いずれのグラフェンにおいても、 $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性は両極性となった。単層、2層、3層、CVD グラフェンの  $V_{\text{dir}}$  はそれぞれ  $0.13, 0.32, 0.64, 0.46 \text{ V}$  であった。 $V_{\text{dir}}$  から  $-0.5 \text{ V}$  の  $V_{\text{g}}$  における  $I_{\text{ds}}$  は、それぞれ、 $V_{\text{dir}}$  における  $I_{\text{ds}}$  の  $3.8, 2.8, 1.4, 2.4$  倍であった。また、単層・CVD グラフェンの  $I_{\text{ds}}$  が  $1 \mu\text{A}$  オーダであるのに対し、2層・3層グラフェンの  $I_{\text{ds}}$  は  $10 \mu\text{A}$  オーダであった。この結果は CVD グラフェンが主に2層グラフェンで構成されており、損失によって全体の導電性が下がっているという可能性を示唆している。

いずれのグラフェンにおいても、 $V_{\text{dir}}$  は正の領域に存在した。これは、空気中の水分子により、グラフェンに正孔が与えられたことが原因と考えられる。実際、水分子がグラフェンに吸着すると正電荷の移動が起こるという計算結果や実験結果も報告されている<sup>[46][62]</sup>。これを確かめるために、2層グラフェンと  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  を用いた ILGFET を使用して、大気中および真空中での  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性を計測した。Fig. 3.22 に示すように、真空引きにより、 $V_{\text{dir}}$  が  $0.26 \text{ V}$  から  $0.07 \text{ V}$  に変化した。真空引きによって水分子が脱着したことにより、グラフェンチャネルの正電荷が減少した可能性がある。

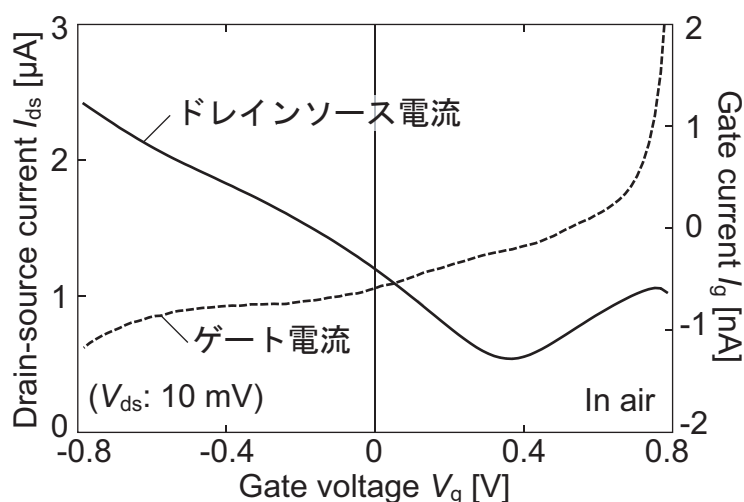


Fig. 3.23 ゲート電流ゲート電圧特性とドレインソース電流ゲート電圧特性.

### 3.4.3 ゲート電流ゲート電圧特性

グラフェンチャネルとイオン液体間に形成された電気二重層が十分な絶縁性を持つことを確かめるために、CVD グラフェンと [EMIM][BF<sub>4</sub>] を用いた ILGFET のゲート電流ゲート電圧 ( $I_g$ - $V_g$ ) 特性を計測した。  $V_g$  を +0.8 V から -0.8 V へ走査した際の  $I_g$  を計測した。走査の際は、+0.8 V から 0.5 秒に 16 mV ずつ  $V_g$  を上げていき、各電圧ステップごとに 20 回計測を行い平均した値を各電流値として計測した。

計測した  $I_g$ - $V_g$  特性を Fig. 3.23 に示す。10 mV の  $V_{ds}$  を印加して同時に計測した  $I_{ds}$ - $V_g$  特性も合わせて示す。図示するように  $I_g$  は -1 nA から +2 nA の領域にとどまった。これは  $I_{ds}$  のおよそ 1000 分の 1 の値である。

ゲート電圧の印加は準静的であるため、流れる電流は電気化学反応に起因する。イオン液体は水に比べて分解電圧が高く、 $\pm 2$  V 以下の電圧では分解しない。第 3.4.2 項に述べたように、大気中においてイオン液体中には雰囲気から吸収された水分子が含まれる。計測した  $I_g$ - $V_g$  特性は +0.6 V および -0.8 V 付近で電流が立ち上がっている。これは水の電位窓とほぼ一致する。以上の考察から、 $I_g$  は、空気中からイオン液体中に吸収された水が分解される際の電解電流と考えられる。

計測したドレイン・ソース電流が確かに (イオン液体を漏れた電流ではなく) グラフェンを流れた電流であることを確かめるために、グラフェンチャネルを酸素プラズマによるエッチングで除去したデバイスを製作し、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性および  $I_g$ - $V_g$  特性を計測した。結果を Fig. 3.24 に示す。前述の実験結果と同様に、 $I_g$  は 1 nA オーダであった。また、 $I_{ds}$  も同じオーダであった。これは、Fig. 3.24 の右図に示すように、 $I_g$  がドレイン電極とソース電極に分割されて流れていくことを反映している。イオン液体との接触面積はドレイン電極とソース電極の間でほぼ等しいため、ドレイン電極とイオン液体間の抵

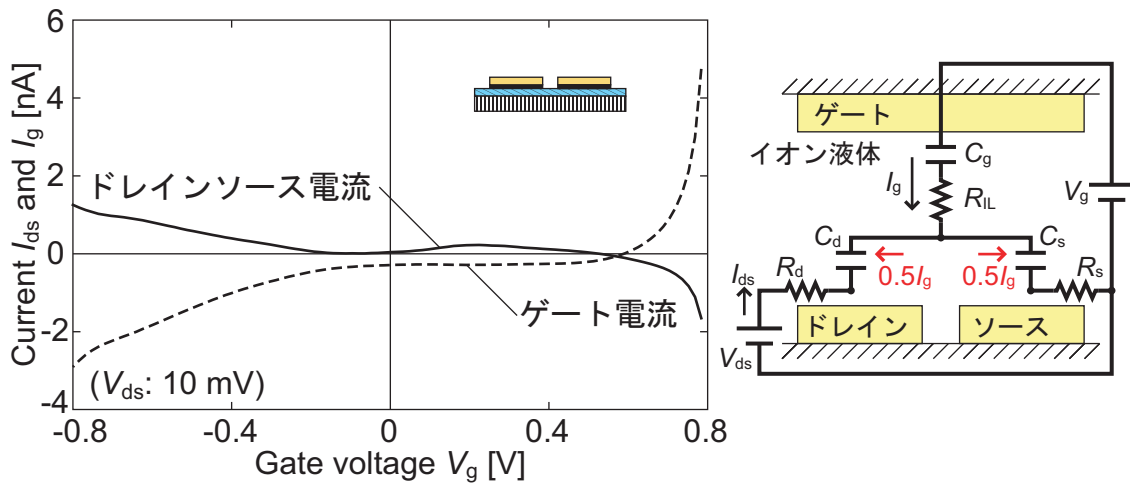


Fig. 3.24 グラフェンがないデバイスにおける  $I_{ds}$ - $V_g$  特性および  $I_g$ - $V_g$  特性.

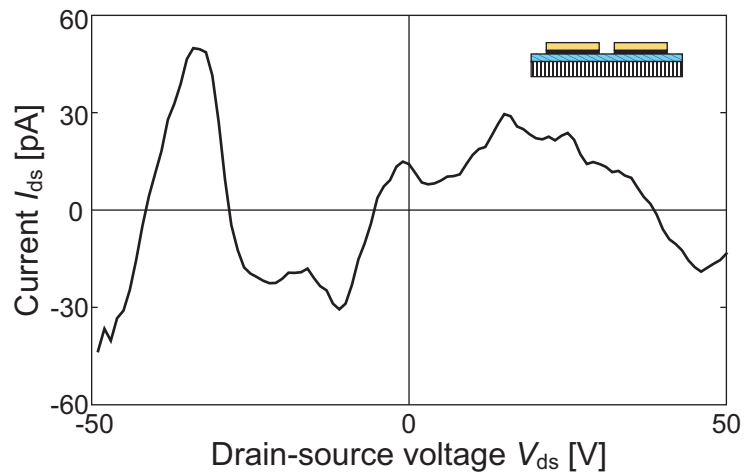
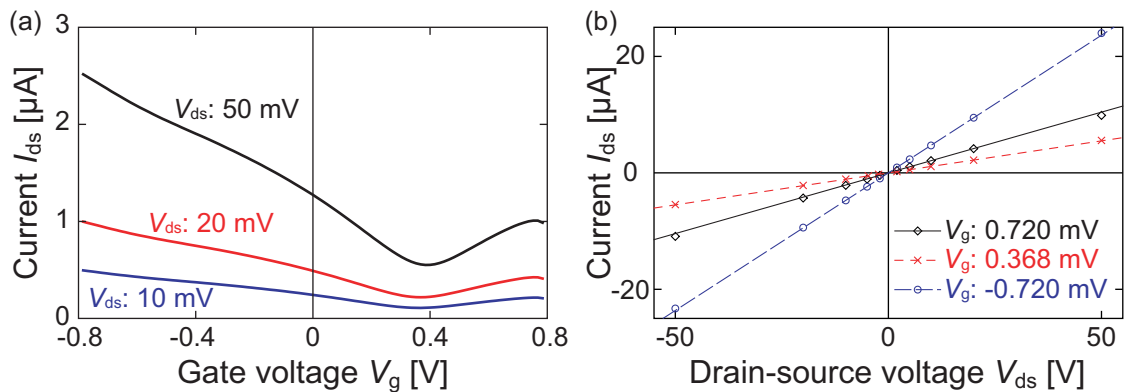


Fig. 3.25 ゲート・ソース間を開放状態として計測したグラフェンのないデバイスの  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性.

抗および容量は、ソース電極とイオン液体間の抵抗と容量とほぼ等しいと考えられる。また、 $V_{ds}$  は  $V_{dir}$  に比べて小さい。さらに、ゲート電極はドレイン・ソース電極と比べてイオン液体との接触面積が大きいので、ゲート電極とイオン液体間の抵抗・容量に由来するインピーダンスは、ドレイン・ソース電極とイオン液体間のそれよりも小さくなる。以上の理由から  $I_g$  のほぼ半分が  $I_{ds}$  の計測回路に逆流すると考えられる。実測された  $I_g$  と  $I_{ds}$  の比は、全  $V_g$  の範囲で平均すると -0.46 であり、これを裏付



**Fig. 3.26** ドレインソース電圧による電流電圧特性の変化. (a) 各ドレインソース電圧に対するドレインソース電流ゲート電圧特性. (b) 各ゲート電圧におけるドレインソース電流ドレインソース電圧特性.

けている. 従って, この計測結果は, グラフェンがないときに  $V_{ds}$  の印加により流れたドレイン・ソース電流を正確に示すものではない.

そこで  $I_g$  の流入を防いだ状態で  $I_{ds}$  の計測を行うために, 同じデバイスを用いて, ゲート・ソース間の回路を開放状態として  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性を計測した. その結果を **Fig. 3.25** に示す. 計測された  $I_{ds}$  は  $60 \text{ pA}$  以下であり, グラフェンがあるデバイスを用いて計測された値と比べて,  $10^{-4}$  倍以下の値である. 従って, ドレイン・ソース電極とイオン液体間も十分に絶縁された状態と考えてよく, イオン液体を流れる電流はグラフェンを流れる電流と比べて無視できるほど小さい.

### 3.4.4 ドレインソース電流ドレインソース電圧特性

一定の  $V_g$  において, グラフェンチャネルがどのように振る舞うかを調べるために, ドレインソース電流ドレインソース電圧 ( $I_{ds}$ - $V_{ds}$ ) 特性を計測した.  $V_{ds}$  の値を  $-50, -20, -10, -5, -2, 2, 5, 10, 20, 50 \text{ mV}$  のように変えて  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測し, 各  $I_{ds}$ - $V_g$  特性から一定の  $V_g$  における  $I_{ds}$  を取得し,  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性とした. 計測の際は,  $V_g$  を  $+0.8 \text{ V}$  から  $-0.8 \text{ V}$  へ走査した. この際,  $+0.8 \text{ V}$  から  $0.5 \text{ 秒}$  に  $16 \text{ mV}$  ずつ  $V_g$  を下げていき, 各電圧ステップごとに  $20$  回計測を行い平均した値を各電流値として計測した. また, 使用した ILGFET は CVD グラフェンと  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  を用いたものである.

$V_{ds}$  が  $10, 20, 50 \text{ mV}$  のときに計測された  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を **Fig. 3.26(a)** に示す. いずれの  $V_{ds}$  においても  $V_{dir}$  は一定であり,  $V_{ds}$  が上がるにつれて,  $I_{ds}$  も上昇した.  $V_{dir}$  および  $V_{dir}$  より正側・負側の  $V_g$  において得られた  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性を **Fig. 3.26(b)** に示す. 計測値とともに, 最小二乗法による近似直線を共に示している. なお, 原点を通過する直線として近似を行った. 近似の決定係数は  $0.720, 0.368, -0.720 \text{ mV}$  の  $V_g$  に対して, それぞれ  $0.9986, 0.99989, 0.99984$  であり,  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性は高い線形性を有している.

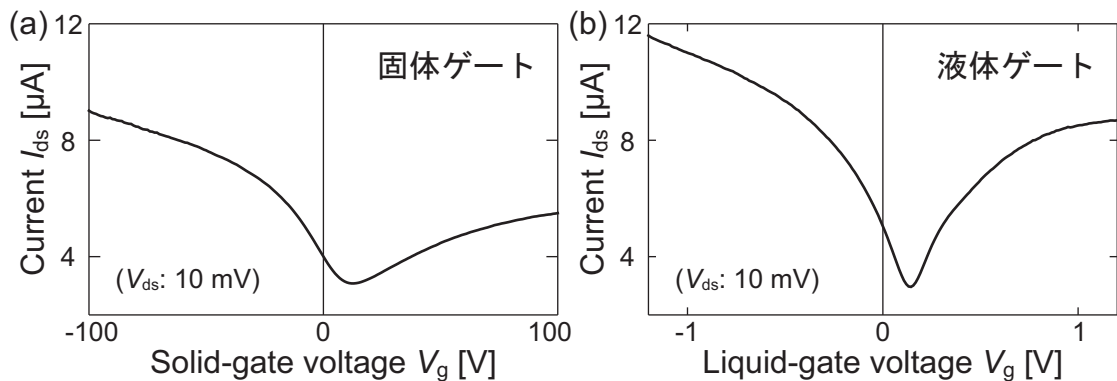


Fig. 3.27 固体ゲートと液体ゲートの電流電圧特性の比較. (a) 固体ゲートの場合.  
(b) 液体ゲートの場合.

通常の MOSFET では、 $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性は  $V_{ds}$  が低い領域では線形に、高い領域では一定値に飽和する。これは半導体がバンドギャップを持つことに起因する<sup>[108]</sup>。これに対して、バンドギャップを持たないグラフェンは  $I_{ds}$ - $V_{ds}$  特性の飽和が起こらず線形になる<sup>[24]</sup>。この実験結果はそれを反映している。

### 3.4.5 ILGFET と GFET の比較

固体ゲートの GFET と ILGFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を比較するために、同じグラフェンチャンネルを使用した GFET と ILGFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。まず、単層グラフェンを用いた GFET を製作した。これは第 3.2 節に示す ILGFET の製作方法のうち、IL の配置を行わなかったものである。また固体ゲートを駆動するために、GFET チップの基板の裏面の Si とプリント基板を配線した（まず裏面の Si を紙やすりで傷つけて自然酸化膜を除去し表面積を拡げたのち、裏面の一部にシャドウマスクを使用して金を真空蒸着した。その後、銀ペーストを使用して裏面とプリント基板の銅を接着した。金を蒸着したのは、p 型の Si とオーミックな接触を形成するためである。）。製作した GFET を用いて、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。 $V_g$  を -100 V から +100 V まで 0.25 秒に 1 V ずつ上げていき、各電圧値で 10 回計測した平均電流を  $I_{ds}$  とした。続いて、計測を行った GFET 上にイオン液体 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) を滴下し、ILGFET とした。最後に、この ILGFET を用いて、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。 $V_g$  を -1.2 V から +1.2 V まで 0.25 秒に 0.012 V ずつ上げていき、各電圧値で 10 回計測した平均電流を  $I_{ds}$  とした。

Fig. 3.27 に、固体ゲートあるいはイオン液体ゲートを用いて計測した  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を示す。固体ゲートの  $I_{ds}$  の最小値は 3.08  $\mu$ A、液体ゲートの  $I_{ds}$  の最小値は 2.96  $\mu$ A となり、ほぼ等しかった。 $V_{dir}$  は固体ゲートの場合には 13 V、液体ゲートの場合には 0.144 V であった。 $V_{dir}$  よりも正側で  $I_{ds}$  が 4.5  $\mu$ A となる  $V_g$  は、これらの  $V_{dir}$  からそれぞれ 38 V、0.12 V 移動した点である。すなわち、イオン液体ゲートは、300 nm の SiO<sub>2</sub> を利用する固体ゲートと比べて 320 倍低い電圧で駆動できることがわかる。固体ゲート

の面積当たりの容量を  $120 \mu\text{F}/\text{m}^2$  とすると、**第 2.3.2 項**に従って、液体ゲートの面積当たりの容量を  $38 \text{mF}/\text{m}^2$  と求めることができる。イオン液体の電気二重層容量の文献値は  $20\text{-}100 \text{mF}/\text{m}^2$  であり、この値はその範囲内にある<sup>[84]-[88]</sup>。以上の結果から、電気二重層の高い容量によって、液体ゲートのゲート駆動電圧は固体ゲートよりも 320 倍低くなることを確認した。

### 3.4.6 移動度の計算

計測した  $I_{\text{ds}}\text{-}V_{\text{g}}$  特性および**第 3.4.5 項**で求めたゲート容量を用いて、**式 (2.6)** に従い移動度を求めた。**Fig. 4. 6** に示すような、空気中における CVD グラフェンの  $I_{\text{ds}}\text{-}V_{\text{g}}$  特性の場合、移動度は  $39\text{-}74 \text{cm}^2/\text{Vs}$  と計算された。また、**Fig. 4. 14** に示すような、[EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用したグラフェンのアンモニアガス導入前の  $I_{\text{ds}}\text{-}V_{\text{g}}$  特性の場合、移動度は  $200\text{-}1,400 \text{cm}^2/\text{Vs}$  と計算された。

## 3.5 結言

---

本章では、ILGFET の製作方法および製作した基礎特性計測の結果をまとめた。ILGFET の設計寸法および寸法を定めた根拠を、実装方法など製作時の条件や等価回路との兼ね合いなどの観点から述べた。実際に、ILGFET を製作した方法として、ウェハ上にグラフェンを成膜する方法、ウェハ上にグラフェンチャンネルやドレイン・ソース・ゲートの各電極をパターニングする方法、実験に使用するための ILGFET のチップ化およびプリント基板への実装方法、チップ上へのイオン液体の滴下方法を述べた。また、イオン液体の表面形状や厚さの計測方法や計測例を説明した。ILGFET の基礎特性として、グラフェンの質の分析および空気中での電気特性の計測について述べた。ラマン分光計測により、ILGFET 製作に使用したグラフェンが、単層・2 層・3 層グラフェンであることを示した。電流電圧特性計測により、ILGFET が固体ゲートの GFET と同様に両極性の電流電圧特性を持つことを示した。ゲート電流計測の結果から、電気二重層が絶縁体として十分な性能を持っていることを示した。同じグラフェンに対して固体ゲート時と液体ゲート時における電流電圧特性の計測結果を比較することにより、イオン液体によりゲート駆動電圧が 320 倍低く抑えられることを示した。

---

## 第 4 章 ガス応答計測

### 4.1 緒言

---

第 3 章に述べた方法に従って製作したイオン液体ゲートグラフェン電界効果トランジスタ (ILGFET) 型ガスセンサを使用して, ILGFET の電気特性のガス応答を計測した. 本章では計測結果とその考察を述べる.

まず, ガス応答を計測するための実験方法をまとめる. 計測機器と ILGFET の接続方法や実験チャンバ内へのガスの導入方法を述べる. また, チャンバ内のガス濃度を市販のガス検知器を用いて計測した結果について説明する.

続いて, 静的な状態における ILGFET のガス応答を計測した実験についてまとめる. アンモニアガスに対する応答を主に取り扱う. 実験結果から固体ゲートのグラフェン電界効果トランジスタ (GFET) との比較を行う. また, グラフェンやイオン液体あるいはガスの種類を変えた際のガス応答を計測した実験についてまとめる.

さらに, 動的な ILGFET のガス応答, すなわち時間応答の計測実験についてまとめる. イオン液体の有無やその形状が時間応答に与える影響について考察する.

最後に, 繰り返し試験を行った結果から, ILGFET の回復応答, 検出限界について言及する.

### 4.2 実験方法

---

#### 4.2.1 実験方法

製作したデバイスのガス応答を計測するための実験セットアップを Fig. 4.1 に示す. 実際のチャンバの写真を Fig. 4.2 に示す. 外部との電氣的接続および密閉が可能な体積 10.2 L のアクリルチャンバを使用した. チャンバ内には, 製作した ILGFET デバイスの他にも, 小型のファン (2004KL-04W-B50, ミネベア株式会社製), 温度湿度計 (635, 株式会社テストー製), 液体配置用のガラスシャーレを設置

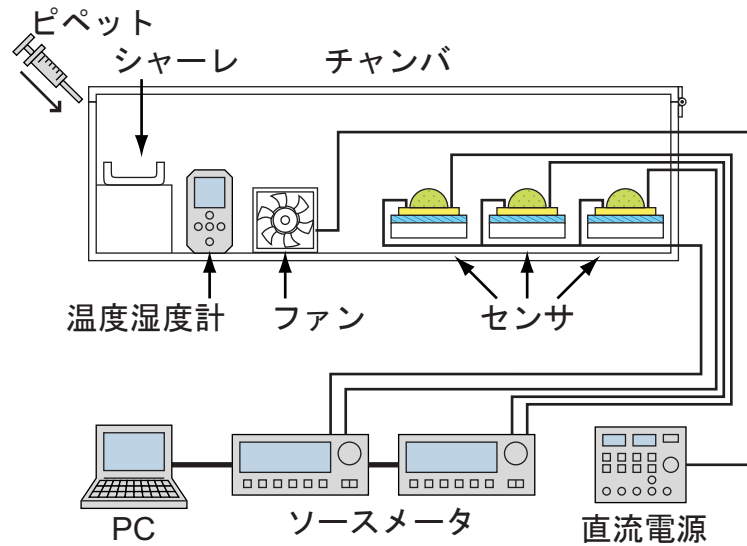


Fig. 4.1 実験セットアップ.

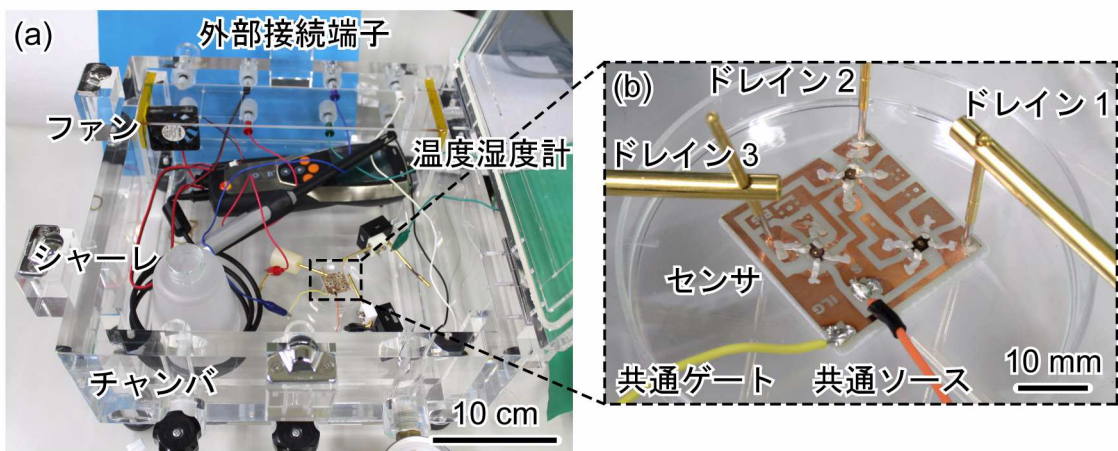


Fig. 4.2 実験チャンバの写真。(a) 外観。(b) センサ付近の拡大写真.

した. チャンバの外部接続端子を介して, ILGFET はソースメータ (2612A もしくは 2612B, Keithley Instruments Inc. 製) に, ファンは直流安定化電源 (PW18-1.3AT, 株式会社テクシオテクノロジー (旧ケンウッド TMI) 製) に接続した. このソースメータは 2 ch の電源・計測ユニットを持つため, 1 つの ILGFET を駆動・計測するためには, ゲートに 1 ch, ドレイン・ソース間に 1 ch のユニットを使用する



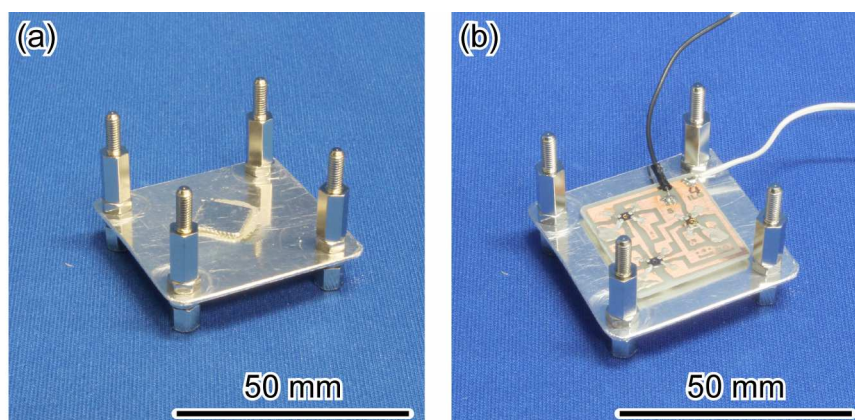


Fig. 4.3 デバイスを設置するためのアルミ治具の写真. (a) センサを載せる前. (b) センサを乗せた後.

ため、1台で十分である。3つの ILGFET を用いたセンサアレイの計測を行う場合は、ソースメータは 2 ch の計測ユニットを持つものを 2 台同期させて使用した。計 4 ch のうち、3 ch をそれぞれの ILGFET のドレインソース間の電圧印加・電流計測用に使用した。残りの 1 ch はゲート電圧印加のために使用した。1 ch で全ての ILGFET にゲート電圧が印加されるように、3つの ILGFET のゲート電極を短絡させた状態で使用した。2つのソースメータ間は、LAN を介して TSP-Link 機能を使用し同期させた。ソースメータとノート PC を LAN で接続し、PC 上のプログラム (TSP Express) を用いてソースメータを制御した。

ファンはチャンバ内のガス濃度が安定化するまでの時間を早くするために設置した。11 V で駆動することにより、およそ 1 分以内で安定化すると考えている。ファンを使用せずに計測した ILGFET の応答時間が 10 分程度であったのに対し、ファンを使用した場合は速いものでは 1 分程度に改善した。これは、元々の応答時間にはチャンバ内にガスが拡散していく時間が含まれると考えられる。空気の拡散係数約  $0.21 \text{ cm}^2/\text{s}$  と応答時間から計算した拡散距離は約 10 cm であり、チャンバの大きさとオーダが一致する。ガスを導入するためにチャンバを開ける際はファンを停止し、チャンバを閉じた状態ではファンを動作させ続けながら実験を行った。

チャンバには外部との接続端子が 8 個設けられているが、ファンの + 端子と - 端子のために 2 個使用するため、残りは 6 個である。3つの ILGFET のドレインとソースにそれぞれソースメータの High 側入力、Low 側入力を接続すると 6 個の端子が必要になるため、ゲート電圧印加を考慮すると不足する。そこで、ゲートだけでなく、3つの ILGFET のソースも短絡させて計測を行った。これにより、5つの端子で ILGFET を駆動し電流計測を行うことができた。

静電気の対策として、チャンバ内の底面にアルミホイルを敷き、余った外部接続端子を介してアー

スに接続した。またチャンバ外のデバイスの一時的な保管場所にも同様にアースに接続したアルミホイルを敷いた。チップを乗せたプリント基板は、Fig. 4.3 に示すように、アルミの治具上に設置した。クリーンルームから実験室にデバイスを移動する際は、手袋を外して静電気防止リストバンド（スパークノン X シリコンバンド，M サイズ，株式会社エム・ケイブ ジャパン）を装着した。その上で、アルミホイルで包んだ治具を掴んで移動した。この際、クリーン服を脱ぐときなど、治具をどこかに置かざるを得ない場合は、ステンレス製の流し台の上などの静電気が発生しにくい場所に置くようにした。実験室においては、アースに接続した別の静電気防止リストバンド（TK-SE6，サンワサプライ株式会社）を装着して作業を行った。ただし、Fig. 4.2 は静電気防止を行う前の写真であり、アルミの治具やアースしたホイルは写っていない。

実験室の環境中の空気を利用するため、空気は温度 21-28°C 湿度 35-80% である。ピペットで溶液をシャーレに滴下することにより、チャンバ内にガスを導入した。溶液からガスが揮発することにより、チャンバ内にガスを充満させることができ、センサのガス応答を計測することができる。この際、1-1000 ppm オーダのガス導入であるため、ガスの導入による空気中に含まれる他のガス（酸素や水蒸気など）の組成への影響は小さいと考えられる。そのため、センサが応答した場合、それは試料ガスに起因するものと考えられる。溶液として、28% アンモニア水溶液、0.5 mol/L ヨウ素溶液、30% 過酸化水素水、35% 塩酸、99% 酢酸、99.5% エタノール、99.5% アセトン、脱水トルエンを使用した。ピペットはエムエス機器株式会社製のピペットマン（P-2，P-20，P-100）を使用した。また、ピペットのチップとして Diamond Tip（Gilson Inc. 製）を使用した。試料ガスを取り除くことによる回復応答を計測する際は、チャンバを全開にすることによって、ガスを含まない空気をチャンバ内に導入した。

静的な計測を行う場合、ガス濃度を増加させながら、ドレインソース電流ゲート電圧 ( $I_{ds}-V_g$ ) 特性を計測した。 $I_{ds}-V_g$  特性計測の際、ドレインソース電圧  $V_{ds}$  は 10 mV で固定し、ゲート電圧  $V_g$  を +1V から -1 V まで走査したときのドレインソース電流  $I_{ds}$  を計測した。 $V_g$  は 0.2 秒ごとに 0.01 V ずつ下げ、各電圧値において 9 回計測したときの平均値を  $I_{ds}$  として記録した。各ガス濃度条件において、上述の  $I_{ds}-V_g$  特性計測を 5 分ごとに繰り返した。前回計測時と比較して平均誤差が 1% 以下になったときの特性を静的条件における  $I_{ds}-V_g$  特性とした。

動的な計測すなわち時間応答を計測する場合、同じく  $V_{ds}$  は 10 mV で固定し、 $V_g$  については 0 V あるいは 0 V から -0.5 V の間で固定し、流れた  $I_{ds}$  を計測した。 $I_{ds}$  の計測を続けながら、ガス濃度を変化させて、時間変化を記録した。

以降、特に言及がない場合は、上述の計測条件を使用している。

#### 4.2.2 チャンバ内のガス濃度計測

ガス応答の計測は各ガスにおける飽和蒸気圧以下の濃度において行った。従って、溶液から完全にガスが揮発したと仮定することができ、チャンバの体積と溶液の体積・濃度からガスの濃度を計算することができる。例えば、アンモニア水の濃度は 28%、密度は 0.9 mL，アンモニアの分子量は 17.0 g/

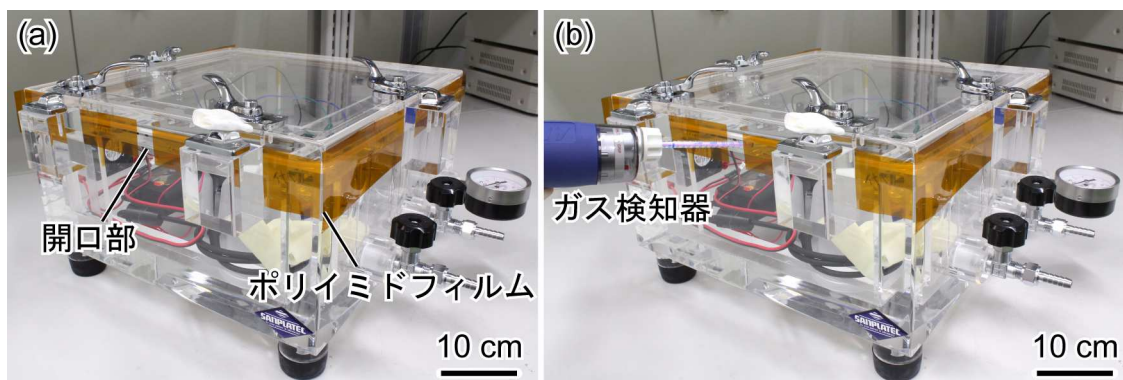


Fig. 4.4 ポリイミドフィルムによりガスの漏洩防止をした写真. (a) 開口部とフィルムの配置. (b) ガス検知器を挿入した様子.

Table 4.1 アンモニアガスの濃度計測の結果. ただし, 体積 1.04  $\mu\text{L}$  のときは 10% に希釈したアンモニア水を使用した.

溶液体積 [ $\mu\text{L}$ ]	計算した 濃度 [ppm]	測定した濃度 [ppm]							平均濃度 [ppm]	測定値と 計算値の 比 [-]
		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7		
1.04	3.4	0.8	0.7	0.75					0.75	0.22
0.99	32	6.0	11	13	7.4				9.4	0.29
3.03	98	30	34	36	38	40	40	34	36	0.37
9.32	302	134	130	124					129	0.43
28.6	928	400	430	430					420	0.45
88.0	2850	1180	1480	1320					1330	0.47

mol である. アンモニアガス 1 mol 当たりの体積を 22.4 L とすると, 1  $\mu\text{L}$  のアンモニア水からチャンバ内に揮発したアンモニアガスの濃度は 32.4 ppm と計算される. しかし, チャンバの内壁などへのガスの吸着を考慮すると, 計算値が実際の濃度と異なることが予想される. そこで, アンモニアガスに関して, 市販のガス検知器を使用してガス濃度を計測した.

使用したガス検知器は, 北川式ガス採取器 (AP-20, 光明理化学工業株式会社製) と計測濃度範囲の異なる 3 種の北川式ガス検知管 (105SB, 105SC, 105SD, 光明理化学工業株式会社製) である. ガス検知管の計測濃度範囲は 105SD が 1-20 ppm, 105SC が 10-260 ppm, 105SB が 50-900 ppm である. 試料ガスを採取する量は標準で 100 mL であるが, この体積を 200 mL もしくは 50 mL とすることにより, 計測濃度範囲をそれぞれ 2 分の 1, 2 倍にすることができる.

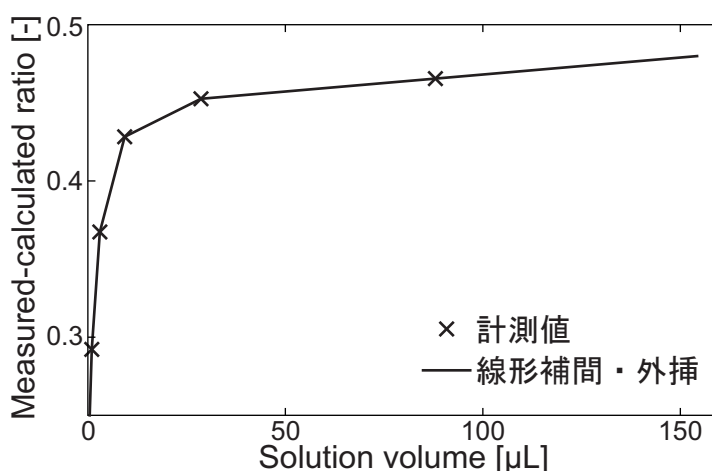


Fig. 4.5 アンモニア水の体積と実測値計測値間の比の関係.

ガスの採取の際には、チャンバを開ける必要がある。加えて、ガスの採取には約 1 分間の時間がかかるため、開けた状態で保持する必要がある。そこで、Fig. 4.4(a) に示すように、チャンバの端を 1 cm 程度開けて固定し、縦 1 cm、横 1 cm 程度の開口部を除いてポリイミドフィルムで覆った。ポリイミドフィルムはチャンバの外壁に静電気で付着している。チャンバの高さは 12 cm である。そのため端を 1 cm 開けたことにより、平均高さは 12.5 cm となる。これによりガスの濃度がおよそ 4% 減少してしまうことは考慮する必要がある。

まず、チャンバ内に 28% アンモニア水を 0.99, 3.03, 9.32, 28.6, 88.0 μL、あるいは同じアンモニア水を 10% に希釈した水溶液を 1.04 μL 滴下して、チャンバを密閉したのち、ファンを動作させた。10-15 分経過したのち、ファンを停止させた。その後、Fig. 4.4(b) に示すように、上述の方法でチャンバを開けて、開口部からガス検知管を挿入してガスを採取し、ガスの計測を行った。

使用したアンモニア水の体積、計算したガス濃度、実際に計測されたガス濃度、計算値と実測値の比を Table 4.1 にまとめる。使用した 28% アンモニア水の体積が 0.99 μL のとき、濃度の計算値が 32 ppm なのに対して、実測値は平均 9.4 ppm となった。これらの比は 0.29 である。また、88.0 μL のアンモニア水のときは、実測値と計算値の比が 0.47 となった。このように、アンモニアの濃度が上がるほど実測値が計算値に近づくことがわかった。この結果は、チャンバ内にアンモニア分子が吸着したことにより、全体の濃度が低下したことを示唆している。

これらの結果を使用して、計測を行っていないアンモニア水の体積に対する実際のガス濃度を予測するために、体積と実測値・計算値間の比との関係の近似を行った。それぞれの 2 つ隣り合うデータの組を利用して 1 次の線形近似による補間および外挿を行った。結果を Fig. 4.5 に示す。以降の実験では、この関係を利用してアンモニア水の体積から計算した濃度の予測値をガス濃度として使用し

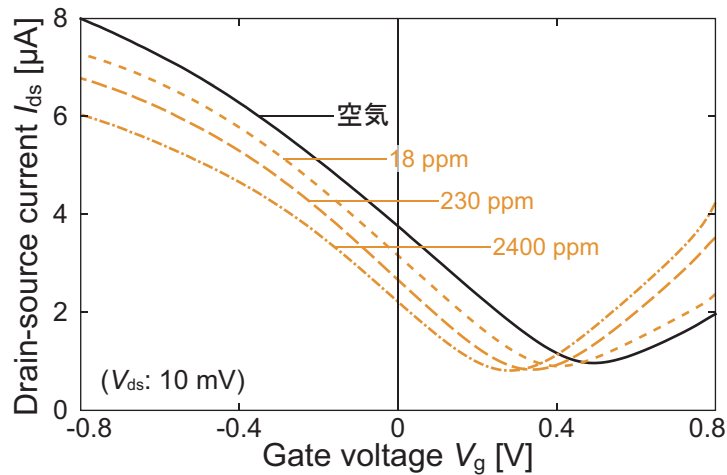


Fig. 4.6 CVD グラフェンを使用した ILGFET のアンモニアガス応答.

た.

## 4.3 ガス応答計測

### 4.3.1 CVD グラフェンのアンモニア応答

CVD グラフェンと [EMIM][BF<sub>4</sub>] を利用した ILGFET を使用して、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性のアンモニアガスに対する応答を計測した。使用した ILGFET は、第 3.2.3 項に述べた CYTOP をパターンせず、ドレインソース電極の保護も行わないプロセスで製作した。 $V_g$  に関しては、+0.8 V から -0.8 V まで、0.5 秒に 16 mV ずつ  $V_g$  を下げていき、各電圧ステップごとに 20 回計測を行い平均した値を  $I_{ds}$  として計測した。空気中で  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した後、アンモニアガスの濃度を 2400 ppm まで増加させながら、各濃度においても  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。

空気中および 18, 230, 2400 ppm のアンモニアガス中における  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を Fig. 4.6 に示す。それぞれの条件において、 $I_{ds}$  が最小となるディラック電圧  $V_{dir}$  は、0.496, 0.400, 0.336, 0.288 V となった。また、0 V の  $V_g$  における  $I_{ds}$  は、3.76, 3.16, 2.66, 2.22  $\mu$ A であった。この結果は、アンモニアガス濃度と  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の変化が非線形であることを示している。

ガス濃度と  $I_{ds}$ - $V_g$  特性変化の関係を調べるために、 $V_{dir}$  および 0 V の  $V_g$  における  $I_{ds}$  をガス濃度の対数に対してプロットした。グラフを Fig. 4.7 に示す。それぞれ、濃度の対数を利用して線形近似を行った。近似直線の傾きから、アンモニアガスの濃度が 10 倍になるごとに、 $V_{dir}$  が -0.057 V、 $I_{ds}$  が -0.44  $\mu$ A 変化することがわかった。また、近似直線に対する決定係数は、 $V_{dir}$  の場合 0.965、 $I_{ds}$  の場合 0.977 と

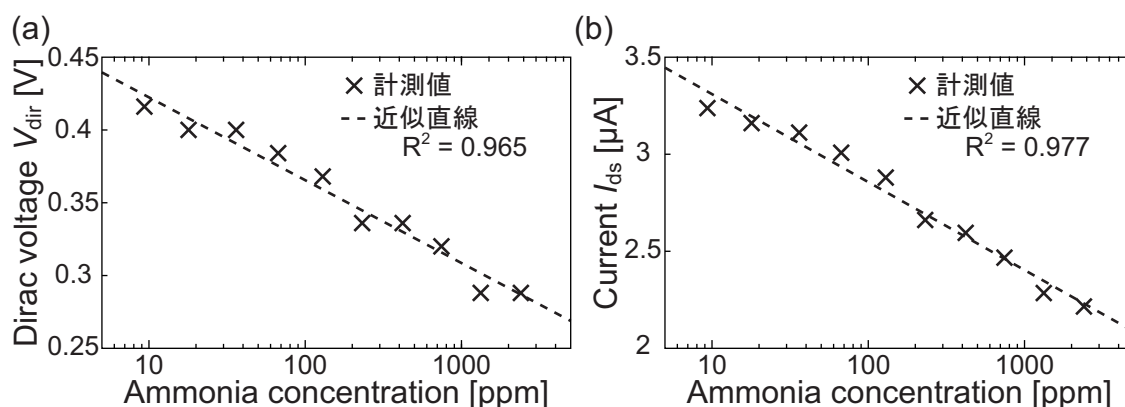


Fig. 4.7 アンモニアガスの濃度と電気特性変化の関係。(a) ディラック電圧との関係。(b) ドレインソース電流との関係。

なった。従って、この 9.4-2400 ppm の濃度範囲において、濃度の対数に対して高い線形性を有していることがわかる。

ILGFET を用いて計測した  $V_{dir}$  の変化量を、イオン液体を用いない固体ゲートの GFET と比較した。GFET の計測値として、M. Gautam らの論文に発表された値を使用した<sup>[48]</sup>。50 ppm のアンモニアガスが導入された時、GFET の  $V_{dir}$  は 21 V 変化したと報告されている。一方、本研究では、ILGFET の 50 ppm における  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の計測は行っていない。そこで、比較のために、50 ppm における  $V_{dir}$  を近似直線を用いて推測したところ、0.382 V となった。空気中における  $V_{dir}$  は 0.496 V であるため、50 ppm のアンモニアガスに対して、ILGFET の  $V_{dir}$  は 0.114 V 変化すると推測することができる。 $V_{dir}$  の変化量は、第 2.3.1 項で求めたように、ゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量に反比例する。M. Gautam らの論文において、ゲート絶縁膜は 300 nm のシリコン熱酸化膜であり、容量は  $120 \mu\text{F}/\text{m}^2$  である。一方、第 3.4.5 項において推測したイオン液体の電気二重層容量は  $38 \text{ mF}/\text{m}^2$  である。これらの容量を用いて計算したところ、ILGFET の  $V_{dir}$  の変化量 0.114V は、300 nm のシリコン熱酸化膜ゲートの場合に換算すると 36 V に相当する。この結果は、ILGFET が GFET よりも 1.7 倍高いアンモニアガス感度を持っていることを示している。第 2.4.2 項に示したように、イオン液体の高いガス吸収能力から、雰囲気中よりもイオン液体中の方が 21 倍アンモニア密度が高いことが予想されている。従って、実験結果はこれを反映していると考えられる。

アンモニアガスによって、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性が左にシフトし、 $V_{dir}$  が負の方向に変化した。第 2.3.1 項の式 (2.7) に示したように、電圧シフトの量  $\Delta V_{dir}$  から  $\Delta n = -C\Delta V_{dir}/q$  を用いて、アンモニアガスによってグラフェンに与えられたキャリア密度の変化量  $\Delta n$  を求めることができる(ただし、 $q$  は電気素量、 $C$  は単位面積当たりの容量である)。 $V_{dir}$  が負の方向に変化したことは、アンモニアによって負電荷が与えられたことを示唆している。O. Leenaerts らの報告によると、第一原理計算の結果、真空中において

グラフェンに1個のアンモニア分子が吸着したとき、電子0.027個に相当する負電荷がグラフェンに与えられると予想している<sup>[62]</sup>。また、M. GautamらやH. E. Romeroらの報告によると、イオン液体を使用しないGFETに対して、アンモニアガスによる負方向への電圧シフトが実験的に確認されている<sup>[48][49]</sup>。1分子当たりの電荷移動を計算した結果は電子0.04個分、0.07個分と報告されており、第一原理計算の結果とよく一致する。一方、ILGFETすなわちイオン液体中でも同様のアンモニア分子からグラフェンへの電荷移動が起こったことが推察される。

50 ppmのアンモニアガスに対する電圧シフトの予測値(0.114 V)と電気二重層容量(20-100 mF/m<sup>2</sup>)を用いて、式(2.7)からグラフェンのキャリア密度の変化分 $\Delta n$ を計算すると、 $1.4\text{--}7.1 \times 10^{16} / \text{m}^2$ となる。アンモニア1分子当たりの電荷移動を求めるためには、アンモニア1分子の占める面積と被覆率を考える必要がある。P. Rowntreeらによると、グラファイト上に密に吸着したアンモニアは正六角形格子に並び<sup>[97]</sup>、A. M. Halpernらによると、アンモニア同士の衝突直径は0.409 nmである<sup>[98]</sup>。これらの条件を利用すると、最密構造をとったアンモニア1分子の占める面積 $A$ は、直径0.409 nmの円に外接する正六角形の面積を考えれば良いため、 $0.145 \text{ nm}^2$ となる<sup>[99]</sup>。従って、アンモニア1分子の占める面積当たりのキャリア密度の変化分は、 $\Delta n$ と $A$ の積すなわち、電子0.0021-0.0104個相当となる。

前述の計算は、完全なアンモニアの単分子層がグラフェン上に形成されていること、すなわち被覆率が1であることを前提としている。被覆率が低い場合は、アンモニア1分子の占める面積が増えるため、計算結果はより大きくなる。例えば、M. Gautamらは熱力学的計算を行い、濃度50 ppmにおける被覆率を0.05としていて、H. E. Romeroらは同様に濃度10%における被覆率を0.15としている<sup>[48][49]</sup>。M. Gautamらと同じ被覆率を用いれば、アンモニア1分子からの電荷移動は電子0.04-0.2個相当となるため、従来の実験結果や計算結果よりも大きい値となりうる事がわかる。

ただし、第2.4.2項において求めたようにイオン液体中におけるアンモニアの分子密度は空気中よりも21倍高いことを考慮すると、イオン液体中におけるアンモニアの被覆率も高くなると推測される。また、第2.6.2項および第2.6.3項に示したように、アンモニア分子はグラフェンに吸着しているよりもイオン液体に溶解している方がエネルギー的に安定である。実際の値を求めるためにはこれらの要素を加味する必要がある。

### 電極電位のガス応答計測

以上のように、アンモニアからグラフェンへ負の電荷移動が $I_{\text{ds}}\text{-}V_{\text{g}}$ 特性の負方向への電圧シフトを起こしたことを前提として考察してきたが、その他の電圧シフトの原因として、電極電位の変化が挙げられる。金は非分極性電極と言われており、液体の中での電位が不安定な電極の一つである。従って、電気化学実験においては、電位が安定な分極性電極である銀塩化銀電極や標準水素電極を使用することが多い。アンモニアガスによって電極電位の変化が起こっていた場合、これはゲート電圧に対するバイアスとして作用するため、同様の $I_{\text{ds}}\text{-}V_{\text{g}}$ 特性の変化が起こることになる。そこで、アンモニアガスに対する電極電位の応答を計測した。

ゲートとソース間に流れる電流 $I_{\text{g}}$ が0のときのゲート電極とソース電極の電位差、すなわち開放電

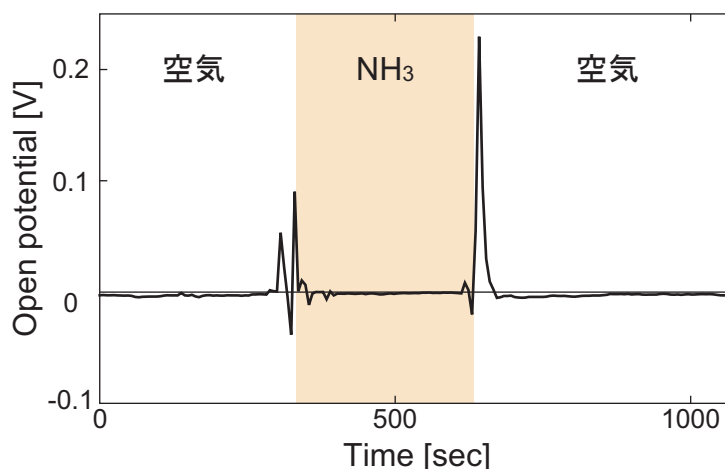


Fig. 4.8 開放電圧の時間変化.

位の計測を行った。これが、ゲート電極の電極電位に相当する。開放電位の計測を行いながら、3.03  $\mu\text{L}$  のアンモニア水、すなわち 36 ppm 相当のアンモニアガスをチャンバ内に導入し、5 分後にチャンバを開けて空気を導入した。

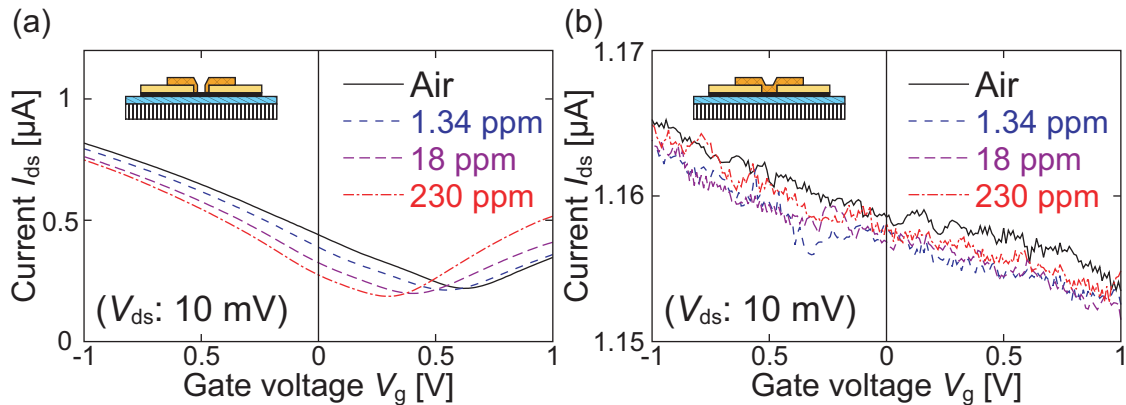
計測結果を Fig. 4.8 に示す。図示するように、開放電位はアンモニアおよび空気の導入時に一時的に大きく変化したが、1 分程度経過した後には 0 V の近傍に収束した。アンモニア導入前、導入中、導入後の解放電位の平均は -0.0031, -0.0012, -0.0029 V であった。アンモニア導入により 0.002 V の電極電位の変化があったことになるが、これは前述した実験における  $V_{\text{dir}}$  の変化と比べて十分に小さい。従って、 $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性の変化はアンモニアガスによる電荷移動に起因すると考えられる。

#### 4.3.2 ドレイン・ソース電極を保護したデバイスのアンモニア応答

第 4.3.1 項に述べた結果は、グラフェンチャネル以外にドレインおよびソース電極がイオン液体に接触した状態で計測したものである。従って、アンモニア応答の原因としては、グラフェン上へのガスの吸着（あるいはその他の相互作用）以外にも、電極に使用した金とイオン液体の界面における何らかの化学反応、あるいは金とグラフェンの接合部分とイオン液体の界面で発生した何らかの化学反応を否定することはできない。そこで、ドレイン・ソース電極および電極とグラフェンの接合部分をフォトレジストで保護したデバイスを製作し、実際にアンモニア応答を計測した。

使用した ILGFET は、CVD グラフェンを使用し、第 3.2.3 項に述べた CYTOP をパターンせずドレインソース電極を保護するプロセスによって製作したものである。イオン液体は [EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用した。この ILGFET を用いて、空気中および 1.34 ppm から 230 ppm のアンモニアガス中における  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性を計測した。





**Fig. 4.9** 電極をレジストで保護した ILGFET のアンモニア応答計測. (a) ドレイン・ソース電極に加えて電極とグラフェンの接触部分も保護した場合. (b) ドレイン・ソース電極とグラフェンチャネルを全て保護した場合.

計測した結果, **Fig. 4.9(a)** に示すように, 全ての  $I_{ds}$ - $V_g$  特性が ambipolar となった. 空気中および 1.34, 18, 230 ppm のアンモニアガス中において,  $V_{dir}$  はそれぞれ 0.62, 0.55, 0.40, 0.30 V となり,  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の負の方向へのシフトが発生した. この結果は, **第 4.3.1 項** に述べた結果と同様である.

この結果から, アンモニア応答がグラフェンに起因すると判断するためには, 「フォトリジストによるガスとイオン液体からの保護が有効である」という前提が必要になる. そこで, グラフェンと電極を全てレジストで覆ったデバイスを製作し, 同様に  $I_{ds}$ - $V_g$  特性のアンモニア応答を計測した. もし応答が見られる場合, レジストによる保護が有効でないこととなる.

計測結果を **Fig. 4.9(b)** に示す. 計測した  $I_{ds}$ - $V_g$  特性はいずれも ambipolar とならなかった. これは, イオン液体とグラフェンが直接接触しなかったため, 厚さ  $\sim 1 \mu\text{m}$  のレジストによりゲート容量が低下し, 電界効果が得られなかったことが原因と考えられる. 230 ppm のアンモニアによる  $I_{ds}$  の変化率は全  $V_g$  の範囲で平均すると 0.09% と小さかった. しかし, 電界効果が得られておらず, グラフェンのエネルギー準位やそれに伴うキャリア密度が不明確である. 従って, この結果から, レジストによるイオン液体からの保護が有効であることは言えるが, ガスの遮断が可能か否かは判断できない.

レジストによるガスの遮断の可否が判断できないとはいえ, イオン液体からの保護は可能と考えられるため, レジストがガスを完全に透過するとは考えにくい. また, 金電極の厚さは 40 nm 程度であり抵抗は 50  $\Omega$  である. これはグラフェンの厚さ ( $\sim 1 \text{ nm}$ ) より十分厚く, 抵抗 (1 k $\Omega$  オーダ) より十分小さい. そのため, 金電極とイオン液体が何らかの反応を起こしていたと仮定しても, 計測される  $I_{ds}$  への影響は小さいと考えられる. さらに, グラフェン以外をレジストで覆ったデバイスの実験結果 (**Fig. 4.9(a)**) は, レジストによる保護を行わない場合 (**Fig. 4.6**) の結果と同様であった. これらの考察から, 本研究で提案する ILGFET のアンモニア応答は, グラフェンとガスの相互作用に起因する可能性が高

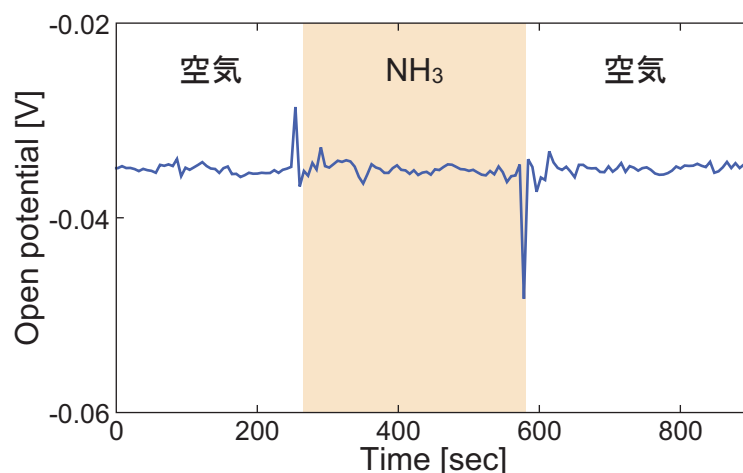


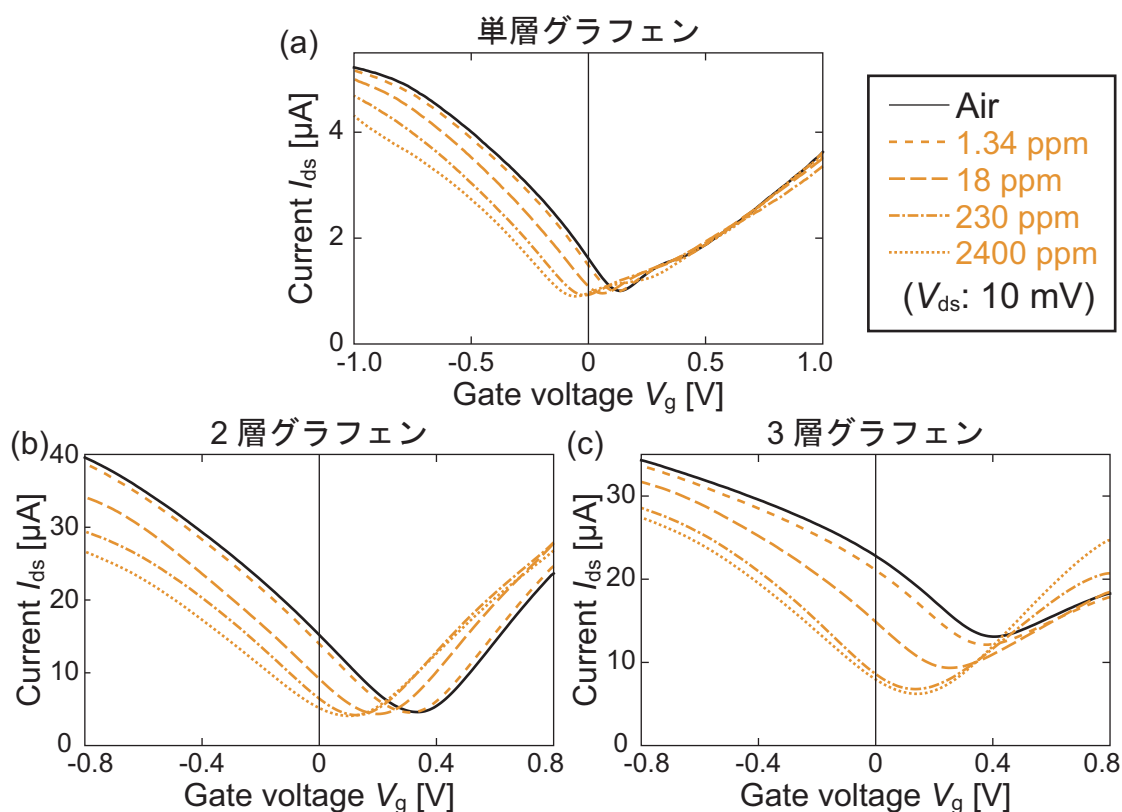
Fig. 4.10 電極を保護したデバイスを用いて計測した開放電圧の時間変化.

い.

第4.3.1項で述べた電極電位計測の結果も、実際にはソース・ドレイン電極とイオン液体間の電位差に影響されており、グラフェンとイオン液体間の電位差を計測しているとはいえない。そこで、上述の電極をレジストで保護した ILGFET に関しても、保護していない ILGFET と同様に空気中およびアンモニアガス中における開放電位の計測を行った。計測した結果を Fig. 4.10 に示す。アンモニアの導入前における電位差の時間平均は  $-0.0350\text{ V}$ 、36 ppm のアンモニアを導入した際は  $-0.0351\text{ V}$ 、空気を再導入しアンモニアガスを除いた後は  $-0.0350\text{ V}$  となった。アンモニア導入による電位差の変化は  $-0.0001\text{ V}$  となり、無視できるほど小さかった。そのため、グラフェンとイオン液体間の電極電位は、アンモニア導入によって変化していなかったことがわかる。保護を行わない場合は、Fig. 4.8 に示す結果の通り電位が  $-0.003\text{ V}$  程度であり、この実験における値よりも大きかったが、これは金とグラフェンの電位差に起因するものと考えられる。

#### 4.3.3 1-3層のグラフェンのアンモニア応答

グラフェンの質によるガス応答の違いを調べるために、単層・2層・3層グラフェンおよび[EMIM][BF<sub>4</sub>]を使用した3つの ILGFET を製作し、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性のアンモニアガス応答を計測した。空気中で  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した後、アンモニアガスを濃度 0.75 ppm から 2400 ppm まで増加させながら、各濃度での  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を計測した。また、 $V_g$  の走査条件および  $I_{ds}$  の測定条件は、単層グラフェンの ILGFET のガス応答計測においては第4.2.1項に述べた条件を使用した。2層・3層グラフェンにおいては、 $V_g$  を  $+0.8\text{ V}$  から  $-0.8\text{ V}$  まで 0.2 秒ごとに 8 mV ずつ下げ、各電圧値において 10 回計測したときの平均値を  $I_{ds}$  として記録した。



**Fig. 4.11** 単層・2層・3層グラフェンのアンモニアガスに対する電気特性変化. (a) 単層グラフェン. (b)2層グラフェン. (c)3層グラフェン.

**Fig. 4.11** にそれぞれのグラフェンを用いた ILGFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性のガス応答を示す. 計測した濃度のうち, 0 (空気中), 1.34, 18, 230, 2400 ppm における  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を示した. 単層グラフェンにおける  $V_{dir}$  は, それぞれの濃度に対して, 0.130, 0.120, 0.060, -0.020, -0.060  $\text{V}$  であった. 2層グラフェンの場合は, それぞれの濃度に対して, 0.336, 0.312, 0.200, 0.128, 0.104  $\text{V}$  であった. 3層グラフェンの場合は, 0.400, 0.376, 0.256, 0.136, 0.136  $\text{V}$  であった. CVD グラフェンも含め, 4種類のグラフェンを使用した全ての ILGFET が, 負方向への電圧シフトを示した. しかし, 方向は同じでも, 電圧のシフト量は異なる値となった. **第4.3.1項**の結果もあわせると, 濃度 18 ppm のアンモニアガスによって, CVD・単層・2層・3層グラフェンを使用した ILGFET の  $V_{dir}$  は 0.096, 0.080, 0.136, 0.144  $\text{V}$  変化したことがわかる.  $V_{dir}$  の変化を用いて評価した場合, ガス応答は 3層 > 2層 > CVD > 単層の順に大きかったことになる.

**第4.3.1項**に示した CVD グラフェンのガス応答と同様に, 単層・2層・3層グラフェンの  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の変化もガスの濃度に対して明らかに非線形となった. **第2.8節**に述べたように, ILGFET のガス応答

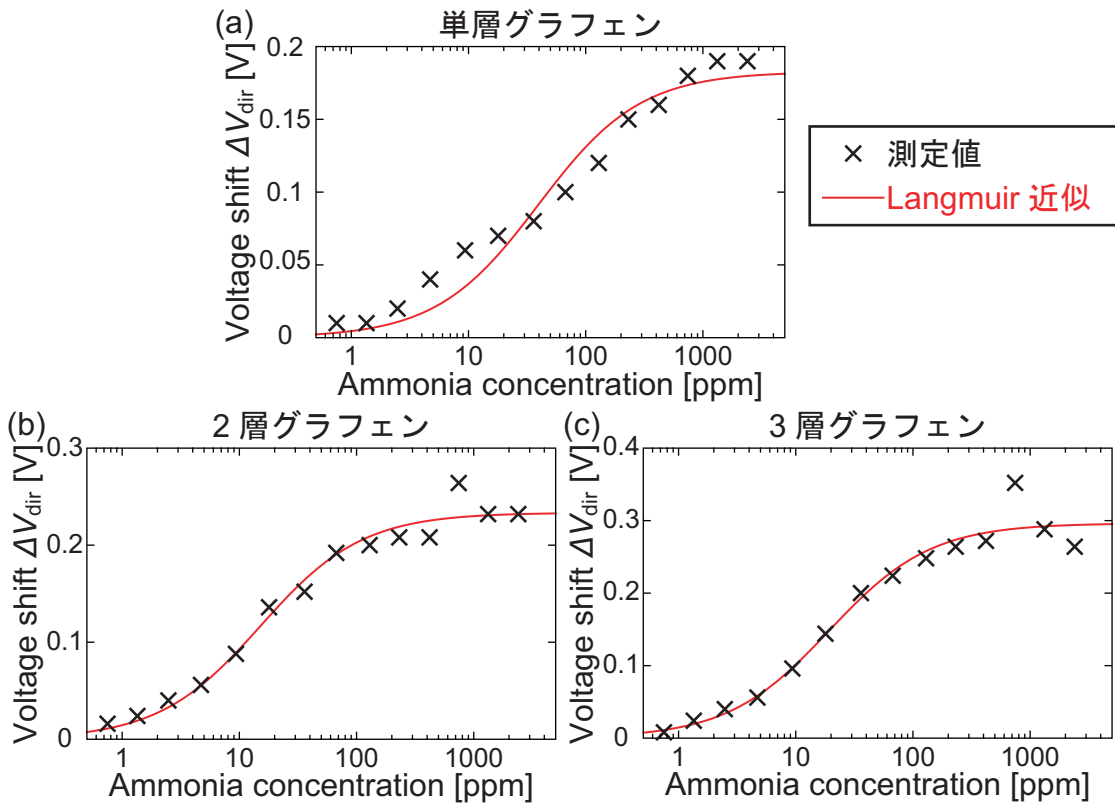


Fig. 4.12 ガスの濃度とディラック電圧の変化量の関係および吸着モデルとの比較. (a) 単層グラフェン. (b) 2層グラフェン. (c) 3層グラフェン.

が非線形になる要因は主に吸着現象であると考えられる. そこで, 各グラフェンのガス応答における  $V_{dir}$  の変化量  $\Delta V_{dir}$  をガスの濃度の対数に対してプロットし, 吸着現象の Langmuir モデル ( $\theta_c = Kc/(1+Kc)$ ) に近似したときの近似曲線を求めた. これらの測定値と近似曲線を合わせて Fig. 4.12 に示す. 単層・2層・3層グラフェンの場合, 近似曲線の決定係数がそれぞれ 0.958, 0.978, 0.968 となった. 従って, いずれの結果も Langmuir モデルとよく一致したことがわかる. Langmuir モデルにおける係数  $K$  は脱着確率と吸着確率の比であるため, 吸着の際のエネルギー変化分  $E_{ad}$  と関連 ( $E_{ad} = -k_B T \ln K$ ) がある<sup>[48]</sup>. 2層グラフェンの近似結果を用いて,  $E_{ad}$  を求めると, 0.07 eV となる. これは, 空気中におけるグラフェンへのアンモニアガスの吸着エネルギーの, X. Lin らによる第一原理計算の結果 (0.10 eV) と近い値である<sup>[63]</sup>.

この吸着エネルギーの計算結果は, 空気中と同様のメカニズムのグラフェンへのアンモニア吸着がイオン液体中でも起こる可能性を示唆している. 吸着確率はガス分子が吸着サイトに衝突する確率に依存する<sup>[118][119]</sup>. 分子の速度分布がマクスウェルの速度分布に従うとすれば, 衝突確率は液相・気相

によらず分子密度と温度のみに依存する<sup>[116]</sup>。従って、空気中とイオン液体中で吸着エネルギーが近いとすると、イオン液体への溶解によるアンモニアガスの分子密度の増大が、衝突確率を高めて吸着確率が上昇し、**第 2.6.1 項**に述べたように、反応速度を上昇させることにもつながる。

Langmuir モデルへの近似は、**第 2.8 節**に述べたように、「雰囲気中のガス濃度とイオン液体中のガス濃度がヘンリーの法則に従い比例する」、「ガス分子の吸着量と  $\Delta V_{\text{dir}}$  が比例する」という 2 つの仮定が成立して初めて意味を成すものである。例えば、雰囲気からイオン液体へのアンモニアガスの溶解量が飽和していた場合、Langmuir のモデルと同じような吸着量の飽和に伴う  $\Delta V_{\text{dir}}$  の飽和が起こりうる。

以上の考察から、前述の 2 つ仮定が成り立つとすれば、ILGFET においても GFET と同様にグラフェンにアンモニアガスが吸着していると考えてつじつまが合う。しかし、実際には、グラフェンに元々吸着していた空気中に含まれるガス分子(水や酸素など)を、アンモニア分子が押しつけて吸着していることも想定される。従って、厳密な議論を行うためには、これらの影響を加えて考慮する必要がある。

**第 4.3.1 項**と同様に、固体ゲート GFET の先行研究と比較するために、50 ppm の濃度のアンモニアガスに対する  $\Delta V_{\text{dir}}$  を、**Fig. 4. 12(b)**に示す 2 層グラフェンの  $\Delta V_{\text{dir}}$  とガス濃度の関係から推測した。近似曲線から 50 ppm の濃度における  $\Delta V_{\text{dir}}$  を計算すると 0.179 V となる。**第 3.4.5 項**において推測したイオン液体の電気二重層容量 (38 mF/m<sup>2</sup>) と厚さ 300 nm の SiO<sub>2</sub> の容量 (120  $\mu$ F/m<sup>2</sup>) から、この計算値を固体ゲートの GFET の  $\Delta V_{\text{dir}}$  に換算すると、57 V となる。厚さ 300 nm の SiO<sub>2</sub> をゲートに使用する GFET の先行研究において、50 ppm のアンモニアガスに対する  $\Delta V_{\text{dir}}$  が 21 V と報告されている<sup>[48]</sup>。従って、2 層グラフェンを使用した ILGFET は GFET の 2.7 倍感度が良いと考えられる。

#### 4.3.4 他のガスへの ILGFET の応答およびイオン液体の種類とガス応答の関係

ILGFET のアンモニア以外のガスに対する応答を計測した。また、イオン液体は、**第 1.2.4 項**に述べたように、含まれる陽イオンと陰イオンの種類によって、ガスの吸収性が変化することが知られている<sup>[75]</sup>。そこで、種類の異なるイオン液体を使用して、それがどのように変化するかを計測した。

##### 二酸化炭素応答

[EMIM][BF<sub>4</sub>] および [EMIM][BF<sub>4</sub>] と Polyethyleneimine (PEI) の混合液 ([EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI) を使用した ILGFET の二酸化炭素ガスに対する  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性の応答を計測した。これらの ILGFET のチャンネルには CVD グラフェンを使用した。二酸化炭素の導入の際は、チャンバ内に二酸化炭素濃度計を設置して濃度を計測しながら、ガスボンベからレギュレータ、マスフローコントローラを介してガスを導入した。 $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性計測の際は、 $V_{\text{g}}$  に関しては、+0.8 V から -0.8 V まで、0.5 秒に 16 mV ずつ  $V_{\text{g}}$  を下げていき、各電圧ステップごとに 20 回計測を行い平均した値を  $I_{\text{ds}}$  として計測した。二酸化炭素応答およびアンモニア応答計測に使用した ILGFET はいずれも異なるものである。すなわち、4 つの ILGFET を使用して実験を行った。

[EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI を使用した ILGFET の空気中、0.4, 3, 16% の二酸化炭素中における  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性と、[EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用した ILGFET の空気中、17% の二酸化炭素中における  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性を **Fig. 4. 13**

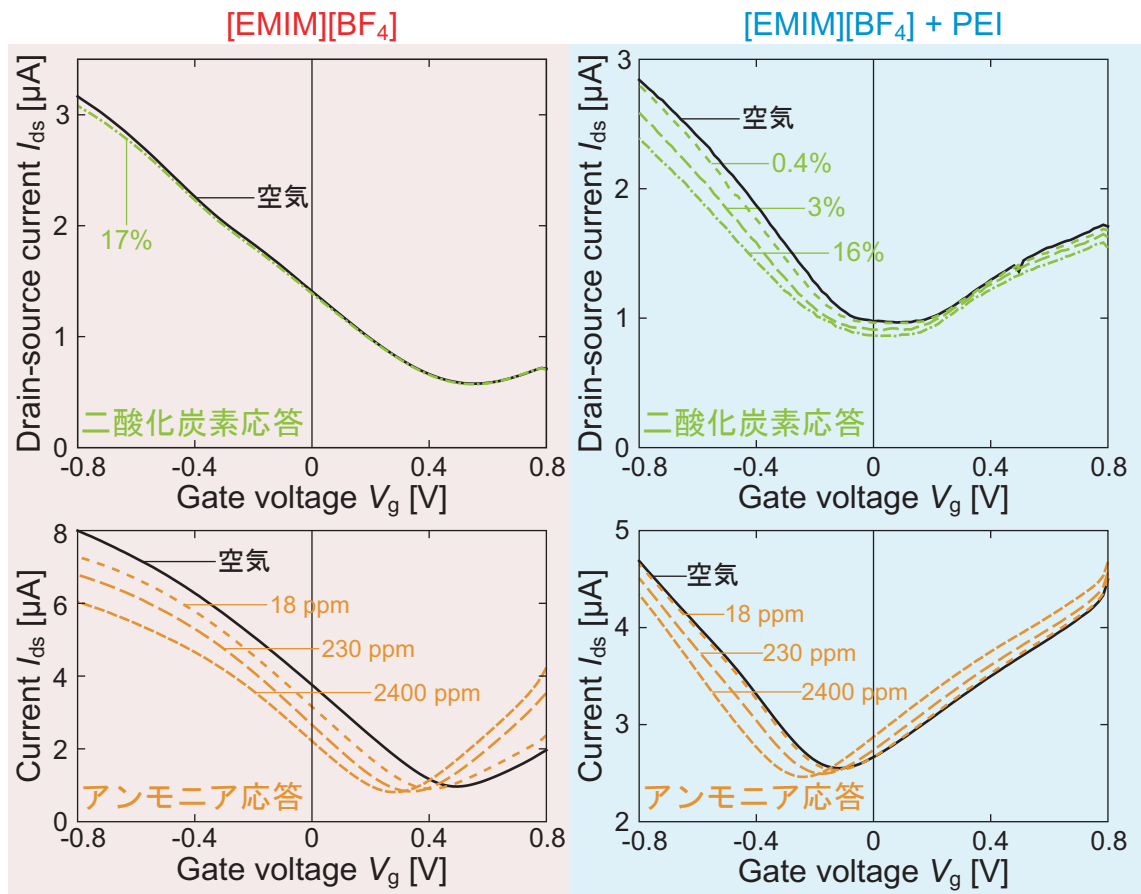


Fig. 4.13 イオン液体およびイオン液体とポリマーを使用した ILGFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の、二酸化炭素、アンモニアガス導入時の変化。

に示す。また、それらの液体を使用した ILGFET のアンモニアガス中における  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を合わせて示す。[EMIM][BF<sub>4</sub>] の場合、17% という高濃度の二酸化炭素ガス環境下においても、 $I_{ds}$ - $V_g$  特性の目立った変化は見られなかった。しかし、[EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI の場合、0.4% の低濃度でも変化を確認することができた。また、第 4.3.1 項などでも述べたように、[EMIM][BF<sub>4</sub>] はアンモニアガスが増加すると  $I_{ds}$ - $V_g$  特性が負の電圧方向にシフトするが、その傾向は [EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI の場合でも一致した。

二酸化炭素ガスが増加していくと、[EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI の ILGFET は全ての  $V_g$  の範囲で  $I_{ds}$  が減少した。一方、アンモニアガスが増加した場合は、 $V_{dir}$  の負側では電流が減少し、正側では電流が増加した。これらの応答は質的に異なるものである。二酸化炭素の場合の  $V_{dir}$  の両側における電流の減少は、電気二重層容量の減少に起因すると考えられる。式 (2.6) からわかるように、キャリア密度は電気二重層容量に比例する。従って、この場合は、アンモニアガス応答の場合のようなグラフェンへの電荷移動ではなく、二酸化炭素ガスが液体に溶解込むことにより電気二重層容量が減少したことが原因と

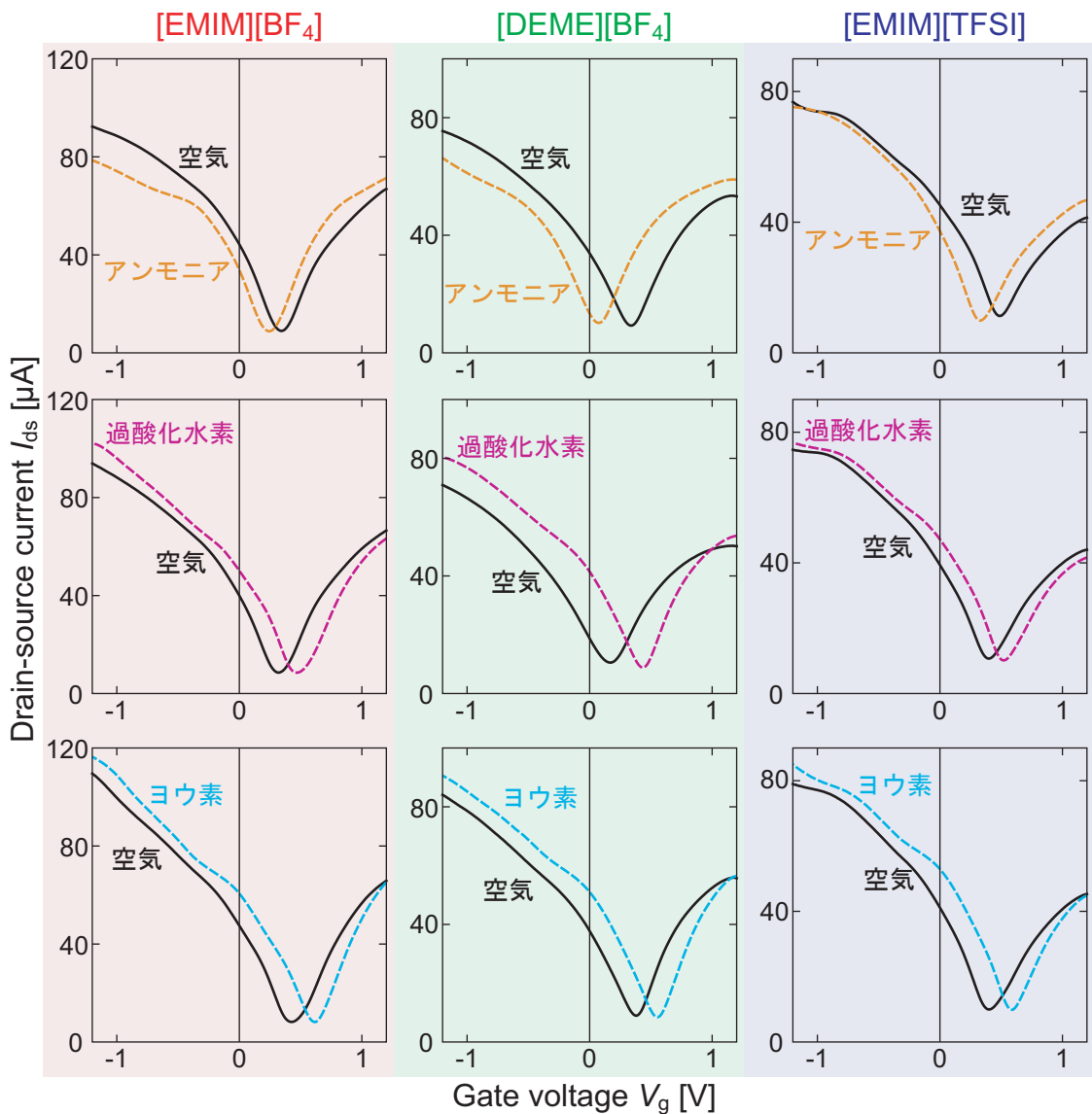


Fig. 4.14 3種類のイオン液体を使用したILGFETの $I_{ds}$ - $V_g$ 特性の、過酸化水素、ヨウ素、アンモニアガス導入時の変化.

考えられる.

#### アンモニア、過酸化水素およびヨウ素応答

3種類のイオン液体、[EMIM][BF<sub>4</sub>]、[DEME][BF<sub>4</sub>]、[EMIM][TFSI]を使用したILGFETの過酸化水素、ヨウ素、アンモニアガスへの応答を計測した。使用したグラフェンは2層グラフェンである。過酸化水素ガスは13.9 μLの過酸化水素水、ヨウ素ガスは27.4 μLのヨウ素液、アンモニアガスは9.3 μLのア

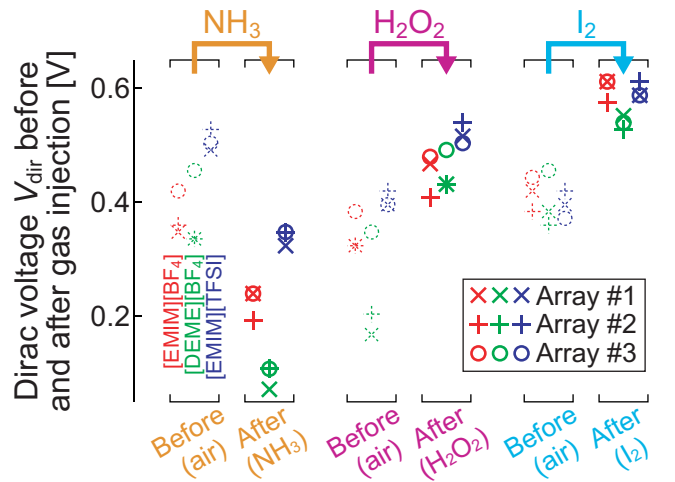


Fig. 4.15 3つのセンサアレイを用いて計測されたガス導入前後の  $V_{dir}$  の変化.

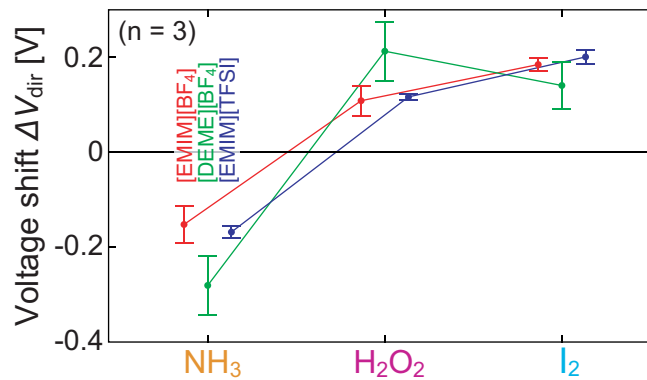


Fig. 4.16 各イオン液体に対する3種のガスの導入による  $\Delta V_{dir}$ .

アンモニア水から揮発させた。液体とチャンバの体積から計算したガス濃度は、アンモニアと過酸化水素に関して 300 ppm, ヨウ素の場合は 30 ppm である。しかし、第 4.2.2 項に述べたように、チャンバ内の実際の濃度はいずれも 300 ppm あるいは 30 ppm より低いことが予想される。例えば、アンモニアの場合、Fig. 4.5 に示す実測値と計算値の比から、実際は 130 ppm と推測される。[EMIM][BF<sub>4</sub>], [DEME][BF<sub>4</sub>], [EMIM][TFSI] をそれぞれ使用した 3 つの ILGFET をアレイ化して、センサアレイとした。このセンサアレイを 3 個製作し、全てのセンサアレイに対して、アンモニア、過酸化水素、ヨウ素の応答を計測した。計測の際は、空気、アンモニア、空気、過酸化水素、空気、ヨウ素の順にガス



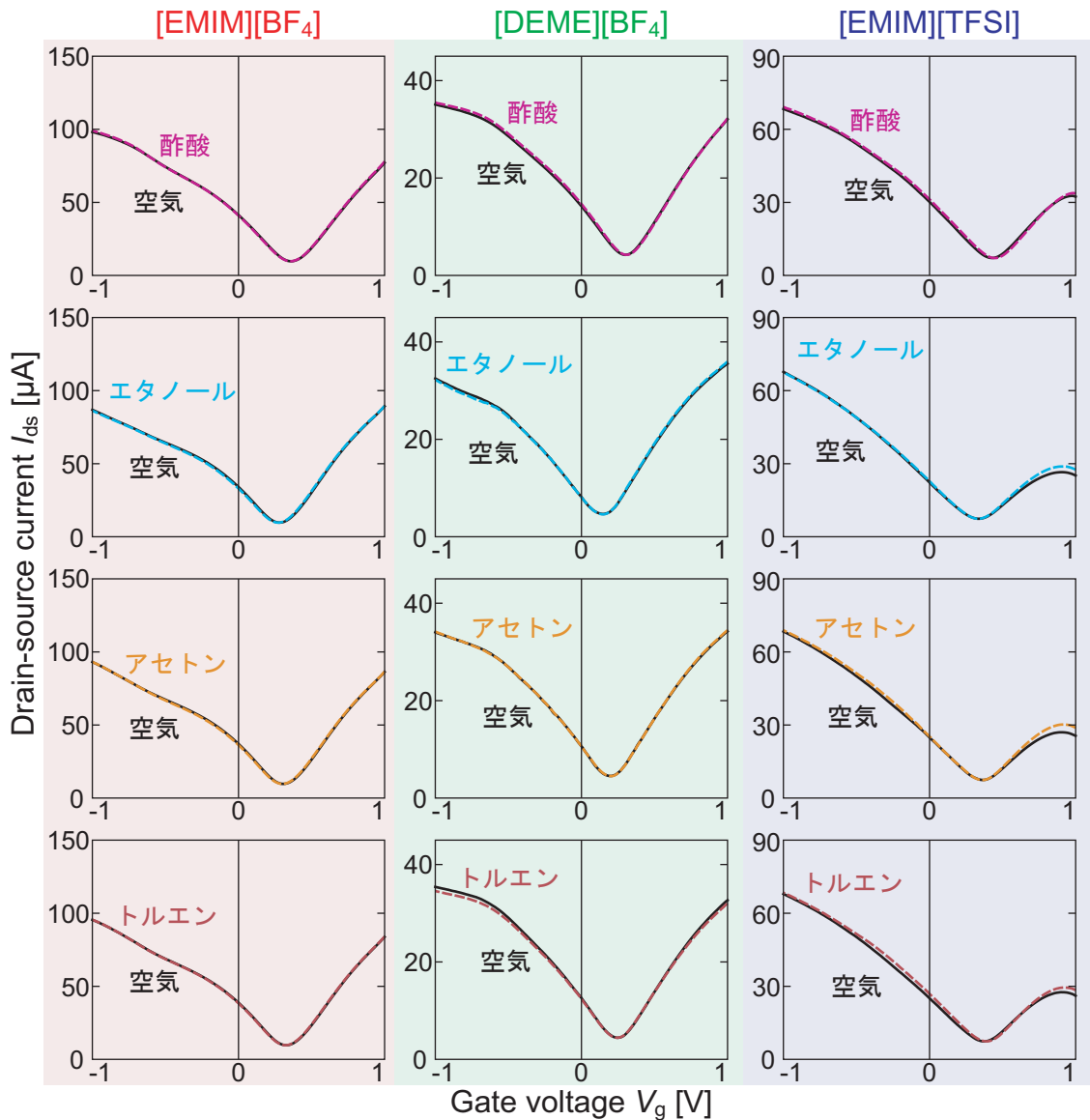


Fig. 4.17 3種類のイオン液体を使用した ILGFET の  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の、酢酸、エタノール、アセトン、トルエンガス導入時の変化。

や空気をチャンバに導入した。  $I_{ds}$ - $V_g$  特性計測の際は、1.2 V から -1.2 V まで 0.2 秒に 12 mV ずつ  $V_g$  を下げていき、各電圧ステップごとに 9 回計測した電流の平均値を  $I_{ds}$  として計測した。

1 つのセンサアレイを用いて計測した空気中および各ガス雰囲気中における  $I_{ds}$ - $V_g$  特性を Fig. 4.14 に示す。各ガスに対して、  $I_{ds}$ - $V_g$  特性の電圧シフトが起こった。過酸化水素やヨウ素に対しては正のシフトが、アンモニアに対しては第 4.3.1 項から第 4.3.3 項で述べた実験と同様に負のシフトが観察され

た。これは、過酸化水素やヨウ素が酸化性ガス、すなわち対象物の電子を奪う性質のガスであることを反映している。アンモニアの場合、負の電荷移動が起きたが、過酸化水素やヨウ素の場合、電子を奪うすなわち正の電荷移動が起こったと考えられる。

3つのセンサアレイを使用して計測された  $V_{\text{dir}}$  のガス導入前後の変化を Fig. 4.15 にまとめる。ガス導入前よりも導入後の方が  $V_{\text{dir}}$  のばらつきが小さかった。例えば、アンモニアガス導入前の標準偏差は [EMIM][BF<sub>4</sub>] の場合 0.039 V, [DEME][BF<sub>4</sub>] の場合 0.069 V, [EMIM][TFSI] の場合 0.018 V であった。これに対して導入後は、それぞれ 0.028, 0.021, 0.014 V となった。

[EMIM][BF<sub>4</sub>] と [EMIM][TFSI] のアンモニアガス導入後の  $V_{\text{dir}}$  の平均値はそれぞれ 0.224, 0.340 V であり、[EMIM][BF<sub>4</sub>] が [EMIM][TFSI] よりも小さい値となった。アンモニア吸収のヘンリー定数に関して、常温で [EMIM][BF<sub>4</sub>] は 746 kPa, [EMIM][TFSI] は 1060 kPa と報告されている<sup>[77][79]</sup>。すなわち、イオン液体中のアンモニアガス濃度は [EMIM][BF<sub>4</sub>] の方が高いと推測される。アンモニアの場合、液体内のガス濃度が高いほど  $V_{\text{dir}}$  が負方向に変化するため、得られた結果はこの事実を反映していると考えられる。

Fig. 4.16 に示すように、各イオン液体間でシフトの方向は同じであったが、シフトの量  $\Delta V_{\text{dir}}$  は異なった。アンモニアの場合、[EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用した ILGFET の  $\Delta V_{\text{dir}}$  の平均は -0.152 V, [DEME][BF<sub>4</sub>] では -0.280 V, [EMIM][TFSI] では -0.168 V であった。過酸化水素の場合は、[EMIM][BF<sub>4</sub>] では 0.108 V, [DEME][BF<sub>4</sub>] では 0.212 V, [EMIM][TFSI] では 0.116 V であった。ヨウ素の場合は、[EMIM][BF<sub>4</sub>] では 0.184 V, [DEME][BF<sub>4</sub>] では 0.140 V, [EMIM][TFSI] では 0.200 V であった。アンモニアや過酸化水素の場合は [DEME][BF<sub>4</sub>] の  $\Delta V_{\text{dir}}$  が大きく、ヨウ素の場合は逆に小さかった。この結果はイオン液体間でガス吸収の選択性に差があることを反映していると考えられる。

#### 有機ガスに対する応答

3種類のイオン液体、[EMIM][BF<sub>4</sub>]、[DEME][BF<sub>4</sub>]、[EMIM][TFSI] を使用した ILGFET の酢酸、エタノール、アセトン、トルエンガスへの応答を計測した。使用したグラフェンは2層グラフェンである。酢酸は 7.9  $\mu\text{L}$ 、エタノールは 80.3  $\mu\text{L}$ 、アセトンは 101.4  $\mu\text{L}$ 、トルエンは 147.0  $\mu\text{L}$  の液体から揮発させた。液体とチャンバの体積から計算したガス濃度は、酢酸については 300 ppm、他は 3000 ppm である。しかし、第 4.2.2 項に述べたように、チャンバ内の実際の濃度はいずれも 300 ppm あるいは 3000 ppm より低いことが予想される。この実験においても、使用した ILGFET は3つのみである。

計測した各イオン液体の空気中および各ガス雰囲気中における  $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$  特性を Fig. 4.17 に示す。いずれのイオン液体またはいずれのガスの応答においても、 $\Delta V_{\text{dir}}$  は高々 0.02 V であった。これは、前述した無機ガスに対する応答と比べて、非常に小さい。従って、このガスセンサはこれらの有機ガスに対して不感である。

## 4.4 時間応答計測

## 4.4.1 液体の厚さと時間応答の関係

第2.5節において、拡散方程式からイオン液体の厚さと ILGFET ガスセンサの反応時間の関係を導いた。そこで、その関係を実験的に確認するために、厚さ 23-77  $\mu\text{m}$  のイオン液体 [EMIM][BF<sub>4</sub>] を持つ 10 個の ILGFET を製作し、それらの ILGFET のアンモニアガス導入時における時間応答を計測した。ただし、使用したグラフェンは CVD グラフェンである。アンモニアガスは濃度 9.4 ppm とした。空気中において 0 V の  $V_g$  を用いて  $I_{ds}$  を計測し、 $I_{ds}$  が安定した後にアンモニアガスを導入した。 $I_{ds}$  がガスに反応して変化した後、安定するまで計測を行った。

10 個の ILGFET を用いて計測された時間応答を Fig. 4.18 に示す。例えば、厚さ 23  $\mu\text{m}$  の時間応答の場合 (Fig. 4.18 内左上のグラフ)、アンモニアガスを導入する前の  $I_{ds}$  は 4.243  $\mu\text{A}$  であった。アンモニアガスの導入後、急激に  $I_{ds}$  が減少し、100 秒程度で  $I_{ds}$  の変化が安定した。このとき  $I_{ds}$  は 3.725  $\mu\text{A}$  であった。すなわち、アンモニアガスの導入により、 $I_{ds}$  が元の電流の 12.2% に相当する 0.518  $\mu\text{A}$  減少したことになる。応答時間の定義として、電流変化が収束する値の 95% に到達する時間  $\tau_{95}$  を使用する。この ILGFET における  $\tau_{95}$  は、0.518  $\mu\text{A}$  の 95% は 0.492  $\mu\text{A}$  であるため、 $I_{ds}$  が 3.751  $\mu\text{A}$  となるまでの時間となる。これを求めると、 $\tau_{95}$  は 69 s である。他の ILGFET についても同様に  $\tau_{95}$  を求めたところ、23-77  $\mu\text{m}$  の厚さに対して、59-449 s となった。

式 (2.15) に示すように、拡散理論に従うと、 $\tau_{95}$  は液体の厚さの 2 乗に比例することとなる。そこで、イオン液体の厚さと計測した  $\tau_{95}$  の関係を Fig. 4.19 に示す。計測値を用いて、厚さ  $l$  の 2 次関数、 $\tau_{95} = c_0 + c_2 l^2$  に近似した。ただし、 $c_0$  および  $c_2$  はフィッティングパラメータである。 $c_2$  は拡散係数と比例係数からなるパラメータである。式 (2.15) に従えば、理論的には、拡散係数を  $D$  として、 $c_2 = 1.3129/D$  となる。一方、 $c_0$  は、アンモニア水から揮発したガスがチャンバ内に均一に充満するまでの時間に相当するものとして加えた。最小二乗法により近似を行ったところ、 $c_0$  は 62 s、 $c_2$  は  $5.7 \times 10^{10} \text{ s/m}^2$  となった。また、このときの決定係数は 0.857 であった。この結果からチャンバ内のガス濃度が安定化するまでに 62 秒かかったと推測される。イオン液体の拡散係数に関する従来の研究に従って  $D$  を  $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  とすれば、理論的に  $c_2$  は  $4.4 \times 10^{10} \text{ s/m}^2$  となる<sup>[89][90]</sup>。従って、実測した  $\tau_{95}$  は理論値よりも 1.31 倍遅いことになる。この原因として、イオン液体表面におけるアンモニアガスの吸収速度が挙げられる。

第2.5節でも述べたように、式 (2.15) の  $\tau_{95}$  の理論式は、ガスが導入された直後にイオン液体表面において気液平衡が成立し、表面におけるガス濃度が一定に成ることを境界条件としている (式 (2.12))。実際には、気液平衡が有限の速さを持つため、表面における濃度はガス導入時から徐々に上昇していき、一定時間経過後に平衡に到達する。従って、境界条件として気液平衡を加味した式 (2.16) を利用すべきである。このとき、 $\tau_{95}$  は一瞬で気液平衡になると仮定した時の理論値よりも遅くなる。気液平衡の速さを表す無次元数  $L = l\alpha/D$  が 6.7 のとき、式 (2.17) から応答時間が 1.31 倍遅くなることがわかる。ただし、前述の無次元数  $L$  は、イオン液体の厚さ  $l$  を含むため、全ての厚さに対して一律で 1.3 倍遅くなるという結論は得られないことに留意する必要がある。しかし、有限速度の気液平衡とイオ

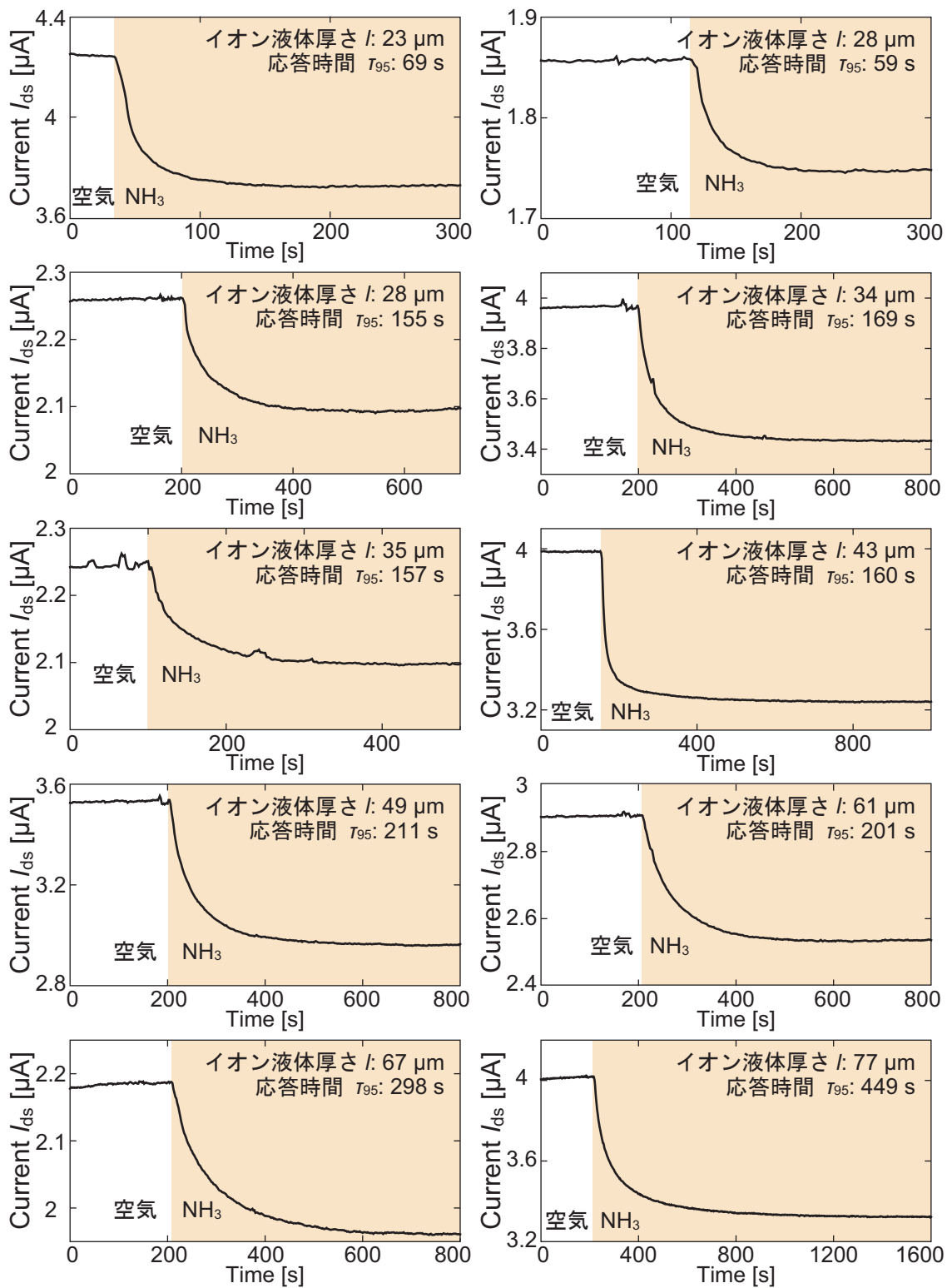


Fig. 4.18 イオン液体の厚さが異なる ILGFET の時間応答.

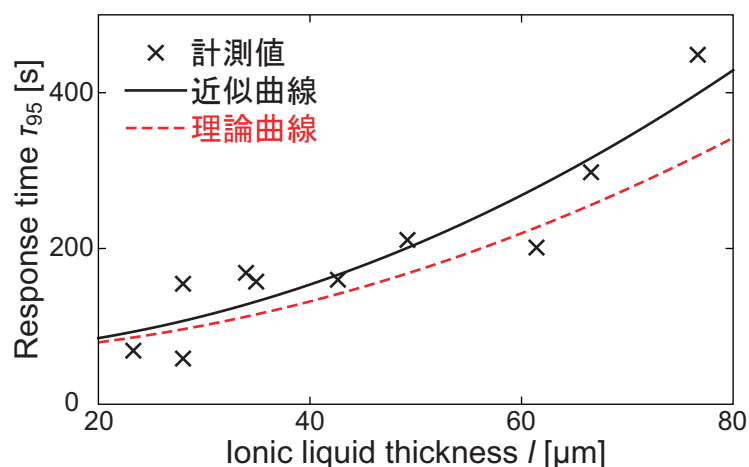


Fig. 4.19 イオン液体の厚さと実測した 95% 応答時間の関係.

ン液体内の拡散が、ILGFET の応答時間を支配していると考えられる。

#### 4.4.2 イオン液体の有無と時間応答の関係

グラフェン上にイオン液体を滴下したことにより、感度や応答時間あるいは回復応答にどのような影響があるのかを調べる実験を行った。ILGFET 製作時に、第 3.2.4 項に述べた方法でイオン液体を滴下する前、および滴下した後のタイミングで、それぞれアンモニアガスに対する時間応答を計測した。使用したグラフェンは CVD グラフェンおよび 2 層グラフェンである。イオン液体は [EMIM][BF<sub>4</sub>] を使用した。0 V の  $V_g$  を用いて  $I_{ds}$  を計測しながら、濃度 67 ppm のアンモニアガスを導入し、一定時間経過後に空気を導入し、さらに一定時間経過後に再度 67 ppm のアンモニアガスを導入し、最後に空気を導入した。ガスおよび空気の導入時間は、イオン液体が無いときはそれぞれ 30、50 分、イオン液体が有るときには 15、25 分とした。

計測した結果を Fig. 4.20 に示す。CVD グラフェンの場合、イオン液体が無いとき、アンモニアガスの導入により、30 分間の間に  $I_{ds}$  が 2.62  $\mu\text{A}$  から 0.50  $\mu\text{A}$  減少して 2.12  $\mu\text{A}$  となった。その後空気の導入により、0.41  $\mu\text{A}$  増加して 2.53  $\mu\text{A}$  となった。50 分間空気中に置かれることにより、81% の電流変化分を回復したこととなる。一方、イオン液体が有るとき、アンモニアガスにより 15 分間の間に 2.23  $\mu\text{A}$  から 0.83  $\mu\text{A}$  減少して 1.40  $\mu\text{A}$  となった。その後空気の導入により 0.85  $\mu\text{A}$  増加して 2.25  $\mu\text{A}$  となった。空気中に 25 分置かれたことにより、電流変化分の 103% を回復したこととなる。2 層グラフェンの場合、イオン液体が無いとき、アンモニアガスにより 2.75  $\mu\text{A}$  減少した電流変化が、空気によって 39% 回復した。また、イオン液体が有るとき、アンモニアガスにより 7.47  $\mu\text{A}$  減少した電流変化が、空気によって 92% 回復した。従って、いずれのグラフェンにおいても、応答および回復時間、電流変化およ

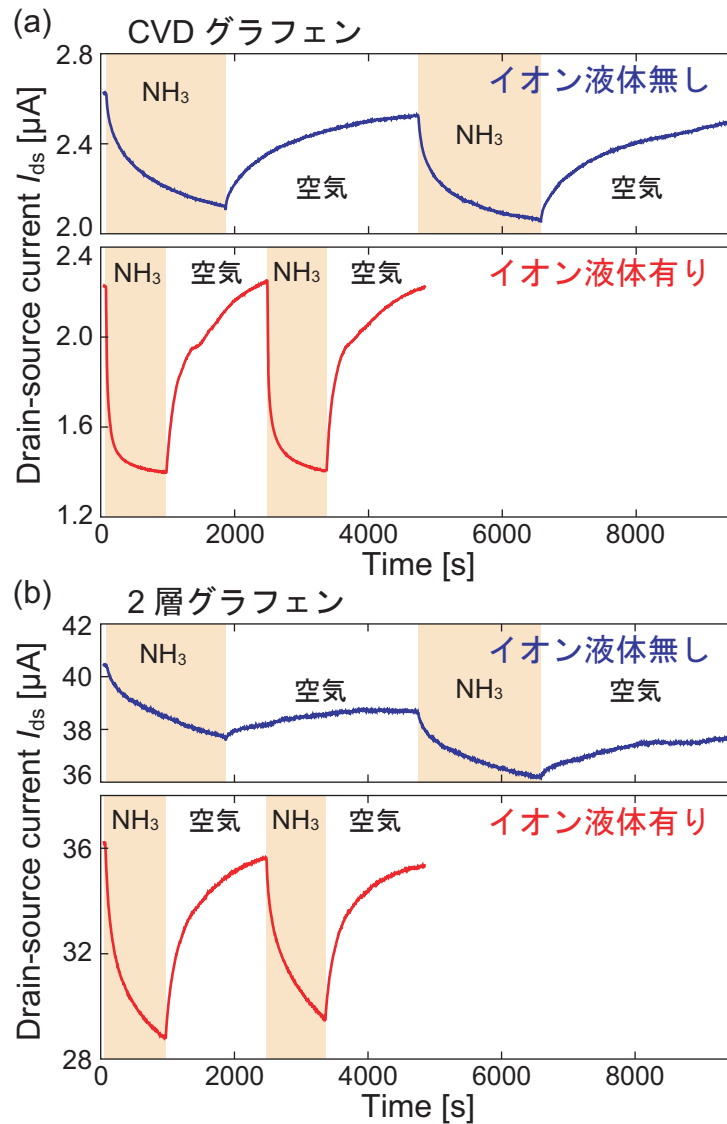


Fig. 4.20 イオン液体が有るときと無いときの時間応答の比較. (a)CVD グラフェン.  
(b)2層グラフェン.

びその回復割合がイオン液体を滴下したことにより改善したという結果となった。

この結果は、第2.4.2項で言及したイオン液体中および雰囲気中におけるアンモニア分子密度の違い、第2.6.3項で述べたグラフェンのアンモニア吸着エネルギーおよびイオン液体のアンモニア吸収エネルギーの違いを反映している可能性がある。

イオン液体中のアンモニアガスの分子密度は雰囲気中における分子密度の21倍となる。液体内でも気体内でも分子の平均速度はマクスウェル分布に従うため、ガス分子がグラフェンに衝突する頻度は

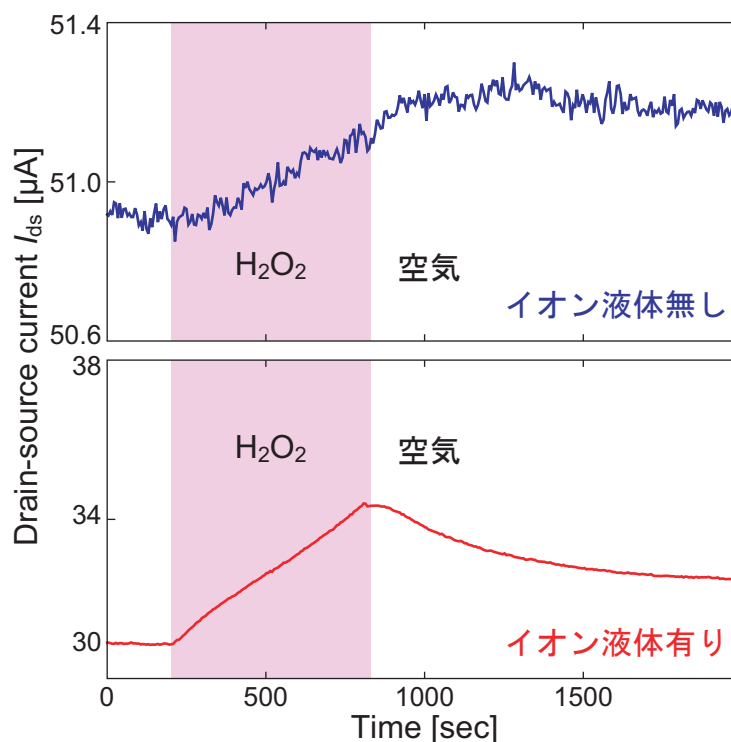


Fig. 4.21 イオン液体の有る場合とない場合の過酸化水素応答の比較.

温度と分子密度によってのみ決まり、分子の相（気相か液相か、すなわち密度を意味する）に依存しない<sup>[116]</sup>。従って、単純な計算では、イオン液体を使用することにより、グラフェンへのガス分子の衝突頻度が21倍となり、より吸着する方向へ化学平衡が移動することとなる。これが電流変化が大きくなった原因と考えられる。回復においては、まずイオン液体内からアンモニアガス分子が脱離する。アンモニアガスがイオン液体に吸収される際のエネルギー変化は10-50 kJ/mol、グラフェンに吸着する際のエネルギー変化は3-10 kJ/molであり、グラフェン近傍ではアンモニアガス分子がグラフェンに吸着している状態よりもイオン液体に溶解している状態の方がエネルギー的に安定する。このエネルギー差により、回復量が改善する可能性がある。一方、脱着速度やそれを定める活性化エネルギーに関しては未解明である。そのため、本研究の実験結果からは回復速度改善の原理を解明することはできない。

過酸化水素ガスおよびヨウ素ガスに関しても同様の実験を行った。2層グラフェンおよび[EMIM][BF<sub>4</sub>]を使用して、イオン液体を滴下したデバイスと滴下していないデバイスの時間応答を計測した。イオン液体を滴下したデバイスの場合、 $V_g$ は0Vとした。ガスを導入する際は、4.62  $\mu$ Lの過酸化水素水、2.74  $\mu$ Lのヨウ素溶液を使用した。これは、チャンバの体積、溶液の濃度と体積からそれぞれ100 ppm、3 ppmに相当すると計算されるが、第4.2.2項に示すように実際の濃度はそれらよりも

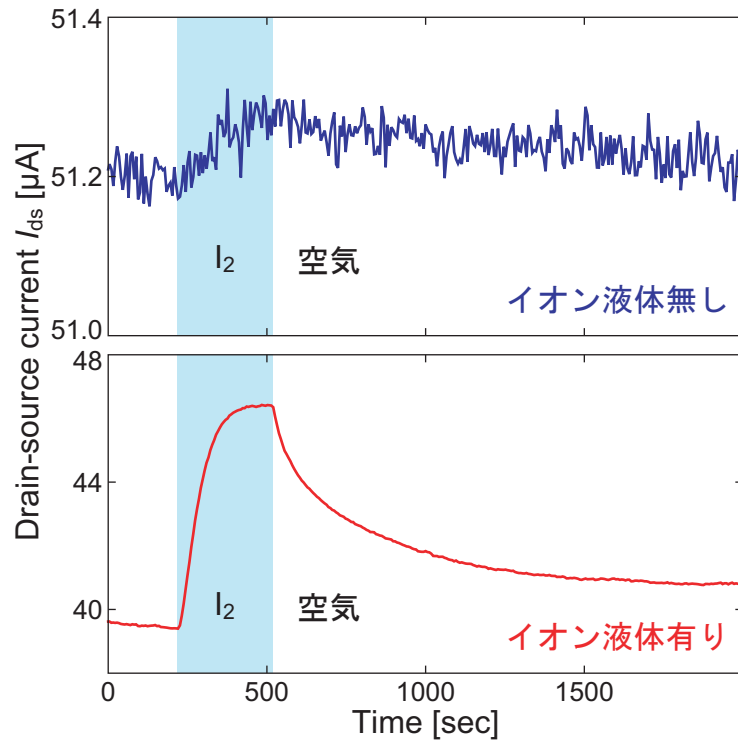


Fig. 4.22 イオン液体の有る場合と無い場合のヨウ素応答の比較.

小さい値となると考えられる.

過酸化水素ガスに対する応答を Fig. 4.21 に、ヨウ素ガスに対する応答を Fig. 4.22 に示す. アンモニアガスの場合と同様に、ガス導入前後の電流変化分に対する回復量の割合を求めた. イオン液体が無いとき、過酸化水素の場合は 16%、ヨウ素の場合は 65% 回復した. 一方、イオン液体が有るとき、過酸化水素の場合は 54%、ヨウ素の場合は 80% 回復した. アンモニアガスの場合と同様に、過酸化水素やヨウ素の場合も、イオン液体が有るデバイスの方が回復割合が大きかった. ただし、アンモニアの場合とは異なり、完全な回復には至らなかった.

## 4.5 アンモニアガス応答の繰り返し試験

### 4.5.1 反復試験

ILGFET をガスを含む空気と含まない空気に交互に晒すことにより、応答の回復すなわちガスの脱着における時間応答、および反復した際の応答を調べた.

CVD グラフェンと [EMIM][BF<sub>4</sub>] を利用した ILGFET に対して、-0.5 V の  $V_g$  を印加しながら、 $I_{ds}$  の



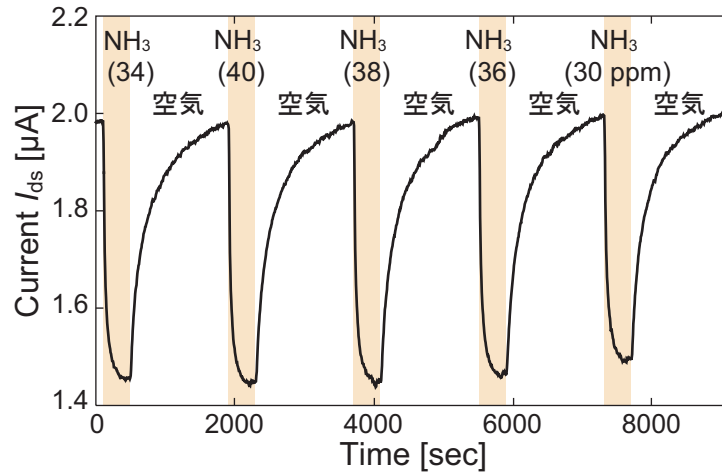


Fig. 4.23 アンモニアガスに繰り返し曝した際の ILGFET の電流の時間変化.

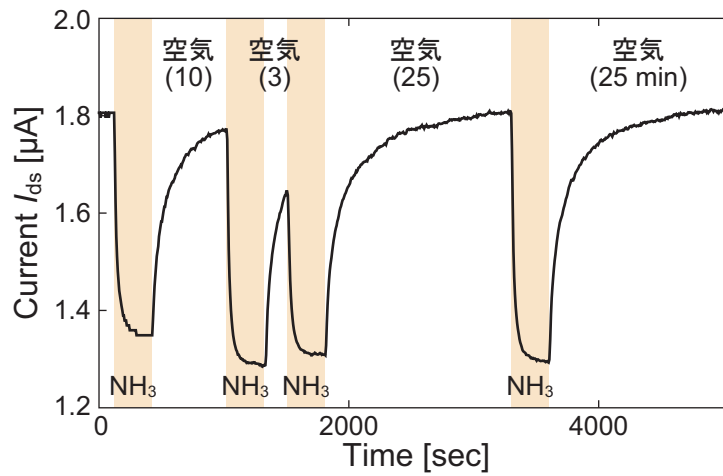


Fig. 4.24 回復時間を変えて反復試験を行った際の電流の時間変化.

時間変化を計測した。この際、 $3.03 \mu\text{L}$  のアンモニア水を利用してアンモニアガスを導入し、5分経過後に第 4.2.2 項に述べた方法によりガス濃度を計測して、さらに1分30秒経過後にチャンバを開けてアンモニアを含まない空気を導入した。さらにチャンバを開けてから23分30秒経過後に、アンモニアガスの導入を行い、前述の工程を5回繰り返した。

計測された  $I_{ds}$  の時間変化を Fig. 4.23 に示す。5回のガス導入の際に、計測されたガスの濃度はそれぞれ 34, 40, 38, 36, 30 ppm であった。ガス導入前は  $1.984 \mu\text{A}$  であった  $I_{ds}$  が、ガス導入後は濃度 30,

34, 36, 38, 40 ppm のアンモニアガスに対して, 1.495, 1.458, 1.465, 1.450, 1.448  $\mu\text{A}$  に変化した。すなわち, それぞれ元の  $I_{\text{ds}}$  から 24.6, 26.5, 26.2, 26.9, 27.0% 減少したことになる。このようにおよそガス濃度が大きいほど減少幅も大きいという結果となった。

前述の実験において, 23分30秒間空気に晒したことにより, ほぼ完全に  $I_{\text{ds}}$  が元に戻ったことがわかる。この回復時間がガス応答に与える影響を調べるために, 回復時間を変えて繰り返し試験を行った。この実験においては, 前述の繰り返し試験の際は実施したガス濃度の計測は行わなかった。使用したアンモニア水の量は前述の実験と同じ 3.03  $\mu\text{L}$  であるため, およそ 36 ppm 前後のガス濃度が得られていると考えられる。また使用した ILGFET や  $V_{\text{g}}$  などの条件も前述のものと同じである。アンモニアガスの導入後 5分経過後にチャンバを開け, 初回は 10分, 2回目は 3分, 3回目は 25分, 4回目は 25分の空気による回復時間をとり, アンモニアガスと空気の導入を繰り返した。

計測された  $I_{\text{ds}}$  の時間変化を Fig. 4.24 に示す。アンモニア導入前の  $I_{\text{ds}}$  は 1.805  $\mu\text{A}$  であり, 3分, 10分, 25分の回復時間経過してからアンモニアガスを導入した後の  $I_{\text{ds}}$  はそれぞれ, 1.310, 1.290, 1.297  $\mu\text{A}$  であった。3分, 10分, 25分の回復時間経過後ガス導入前の  $I_{\text{ds}}$  はそれぞれ, 1.645, 1.770, 1.807  $\mu\text{A}$  であった。ガス導入後の  $I_{\text{ds}}$  間の差はガス導入前の  $I_{\text{ds}}$  間の差よりもはるかに小さかった。そのため, 回復時間によるガス応答への影響は小さいと考えることができる。

第 1.2.3 項に述べたように, イオン液体を用いない固体ゲートの GFET の場合, ガス応答の後, 空気に晒すだけでは完全には回復しないことが報告されている。例えば, M. Gautam らの報告の場合, 空気に晒すことにより 20%, さらに赤外線照射することにより 90% の回復を実現しているが, 完全な回復のためには真空引きと加熱が必要であった<sup>[48]</sup>。また, G. Chen らの報告では, 1 ppm のアンモニアガスに反応して電流変化率が 0.16% となったのち, アルゴンガスによる 5分間の脱着を行ったところ 0.08% に変化率が減少, すなわち電流変化分の 50% まで回復した<sup>[47]</sup>。その後, 1 ppm のアンモニアガスにもう一度反応させると電流変化率が 0.33% となり, 初回の 2 倍の応答を示した。5 回の反復試験における回復分の平均値は 53% であり, 反復を行うたびに電流変化率の応答が増加していくという結果が報告されている。従って, ILGFET が真空引きや加熱を要せずに完全に回復する点, ILGFET の回復途中でのガス応答による電流変化が回復前の電流変化とほぼ等しくなる点を考慮すると, 反復性能において他の GFET を超える性質を持っていると結論づけることができる。

### ヒステリシスの影響の考察

第 3.4.2 項にも述べたように, ILGFET に印加する  $V_{\text{g}}$  を走査するとき, 流れる  $I_{\text{ds}}$  は走査方向に依存する。このヒステリシスの原因は, グラフェンからゲート誘電体に電荷が移動してしまうこととされている<sup>[51]</sup>。この電荷移動は 10 秒オーダーの時間をかけて起こるため,  $V_{\text{g}}$  を増加 (減少) させていく際にはグラフェンに存在していた電荷が  $V_{\text{g}}$  を戻すときには誘電体に移動してしまう。これによりグラフェンの電荷密度が下がるため,  $V_{\text{g}}$  を戻す際の  $I_{\text{ds}}$  が低くなる。

前述の反復試験ではアンモニアガスの吸着・脱着によって, グラフェンに電荷が与奪される。従って, 動的応答においてはヒステリシスの影響があると考えられる。この影響を調べるために,  $V_{\text{g}}$  の走

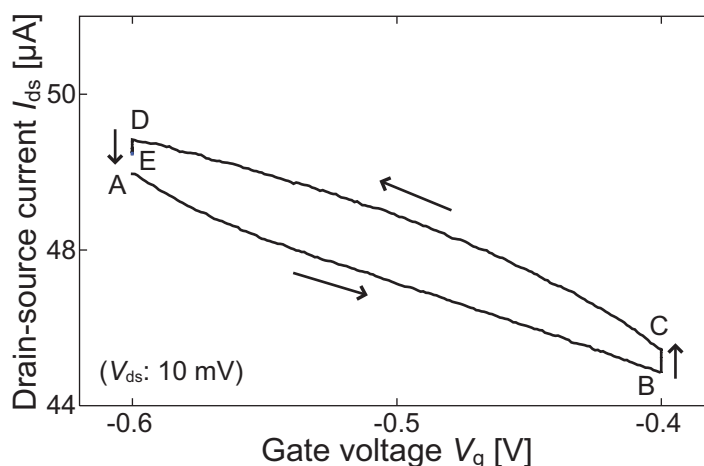


Fig. 4.25 0.2 V の  $V_g$  変動における  $I_{ds}$  のヒステリシス.

査によって擬似的にグラフェンの電荷密度を変化させたときの  $I_{ds}$  を計測する実験を行った. 2層グラフェンを用いた [EMIM][BF<sub>4</sub>] ゲートの ILGFET を用意した. 前述の実験に使用した 36 ppm のアンモニアガスがもたらす  $\Delta V_{dir}$  は, Fig. 4.12 から見積もると -0.2 V 未満である. また, 第 4.4.1 項に述べるようにこの  $\Delta V_{dir}$  の変化が 200 秒程度の時間をかけて起こる. そこで,  $V_g$  を -0.6 V から -0.4 V になるまで 0.8 秒に 1 mV ずつ 160 秒かけて上げていき, -0.4 V のまま 40 秒固定した後, また -0.6 V まで 0.8 秒に 1 mV ずつ 160 秒かけて下げ, さらに -0.6 V のまま 40 秒固定した.

この実験において, 計測された  $I_{ds}$  を  $V_g$  に対してプロットしたのが Fig. 4.25 である.  $V_g$  を下げ始める前 (A) の  $I_{ds}$  は 50.0  $\mu\text{A}$ ,  $V_g$  が -0.4 V となり 40 秒経過後 (C) の  $I_{ds}$  は 45.5  $\mu\text{A}$ , そして  $V_g$  が 0.6 V に戻って 40 秒後 (E) の  $I_{ds}$  は 50.5  $\mu\text{A}$  であった. この結果は, アンモニアに対する反応前と回復後において飽和した際の  $I_{ds}$  がずれる可能性を示唆している.  $V_g$  を下げる際の  $I_{ds}$  変化分に対するずれの割合は, 12% である. 従って, この割合が示す程度に,  $I_{ds}$  の回復の際ヒステリシスによる影響を受けると考えられる.

#### 4.5.2 検出限界

低濃度のアンモニアガスに対して反復試験を行い,  $I_{ds}$  の変化量のばらつきから製作した ILGFET の検出限界を求めた. 検出限界とは, ある計測方法や装置によって計測することのできる最小量のことを指す<sup>[96][121]</sup>. ガスセンサの場合では, ブランク (濃度 0) と有意に異なる信号を出力するための最小濃度である. ブランクにおける信号のばらつきよりも小さい信号を出力する濃度では, ブランクの信号と誤る可能性がある. 従って, 検出限界はブランクにおけるばらつきよりも大きいものになる. 分析化学の分野では, 低濃度試料に対する応答出力の標準偏差を求め, ブランクにおける出力に標準偏

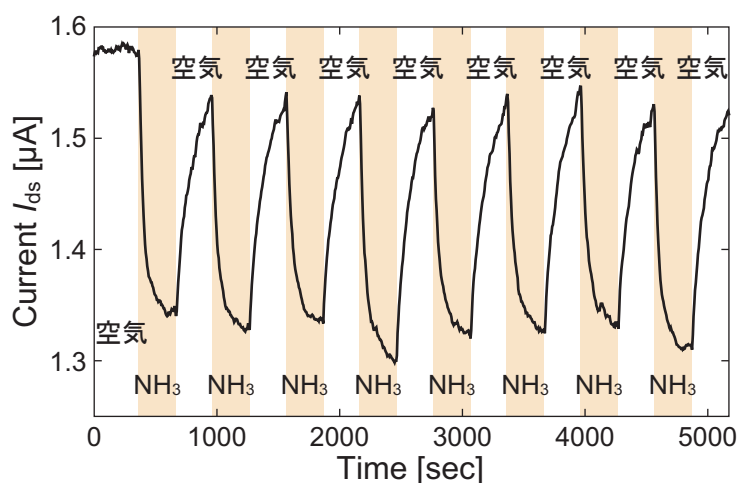


Fig. 4.26 低濃度のアンモニアガスを用いた反復応答.

差の3倍を加えた出力の点に対応する濃度を検出限界とする習慣がある。そこで、低濃度のアンモニアガスを用いた反復試験を行い、検出限界を計算した。

反復試験に使用した ILGFET は CVD グラフェンと [EMIM][BF<sub>4</sub>] を用いたものである。検出限界を測定する場合、求められる検出限界に近い低濃度のガスを使用する必要がある。そこで、試料となるガスは、10% に希釈したアンモニア水 1.05  $\mu\text{L}$  から揮発したもの、すなわち 0.75 ppm のアンモニアガスを使用した。  $I_{\text{ds}}$  を計測しながら、チャンバにアンモニアガスと空気を5分ごとに交互に導入した。この際、印加した  $V_{\text{g}}$  は -0.4 V である。

計測した応答を Fig. 4.26 に示す。応答前の  $I_{\text{ds}}$  すなわちブランクに対する出力は 1.580  $\mu\text{A}$  であった。ここから、アンモニアガスに反応することにより、1回目は 1.346  $\mu\text{A}$ 、2回目は 1.329  $\mu\text{A}$ 、3回目以降それぞれ 1.337, 1.300, 1.326, 1.327, 1.332, 1.314  $\mu\text{A}$  に  $I_{\text{ds}}$  が変化した。これらの平均は 1.327  $\mu\text{A}$  であるため、電流減少分の平均は 0.254  $\mu\text{A}$  となる。また減少分の標準偏差は 0.014  $\mu\text{A}$  となる。0.8 ppm 以下の濃度領域において、 $I_{\text{ds}}$  の変化がガスの濃度に比例すると仮定する。すると、標準偏差の3倍の  $I_{\text{ds}}$  変化が得られるガスの濃度は、134 ppb と求めることができる。G. Chen らの報告において、イオン液体を使用しない GFET ガスセンサのアンモニアガスの検出限界は 83.7 ppb である<sup>[47]</sup>。従って、ILGFET の検出限界は GFET のそれに匹敵するものである。なお、G. Chen らの報告では、反復試験から求めた応答の標準偏差ではなく、計測した電流値の信号雑音比から検出限界を求めている。そこで、前述の結果の信号雑音比を求めると、3.1 nA となる。これを標準偏差の代わりに用いて検出限界を求めると 29 ppb となる。これは ILGFET の検出限界が GFET よりも低いことを示唆している。また、第 4.5.1 項に述べたように、反復試験における応答のばらつきは、実験方法に由来する試料ガス濃度のばらつきに起因することが推測されている。これを考慮すると、実際の検出限界は標準偏差から求めた検出限

界である 134 ppb よりも低い可能性がある。

## 4.6 結言

---

本章では、製作した ILGFET の電流電圧特性のガス応答計測の結果および考察について述べた。

ガス応答計測のための実験方法をまとめた。実験チャンバの構成や電気特性を計測する機器との接続方法や計測条件、さらには液体からの揮発を利用したチャンバへのガスの導入方法を述べた。アンモニアガスに関して、チャンバ内でアンモニア水から揮発したガスの濃度を実測することにより、使用した液体の体積と実際のガス濃度の関係を明らかにした。CVD・単層・2層・3層グラフェンを使用した ILGFET の 9.4-2,400 ppm のアンモニアに対する応答を計測することにより、ガス濃度と電流電圧特性の変化量の関係を求めた。その関係は Langmuir の吸着等温線が支配的であった。また、イオン液体を使用しない固体ゲートの GFET の従来研究を参考にして、ILGFET と GFET の比較を行った。イオン液体の高いガス吸収性により、ガスに対する感度が向上することを示した。4 種類のイオン液体 ([EMIM][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>]+PEI, [DEME][BF<sub>4</sub>], [EMIM][TFSI]) を用いた ILGFET のガス応答を、アンモニアの他に、二酸化炭素、過酸化水素、エタノール、アセトン、トルエンを使用して計測した。ガスセンサの選択性が液体の種類を変えることにより変化することを示した。23-77 μm の厚さのイオン液体を持つ 10 個の ILGFET を製作し、アンモニアガスに対する時間応答を計測した。厚さが 23 μm のとき応答時間が 1 分となった。実測した応答時間と厚さの関係が、拡散方程式および拡散係数の文献値から予測されるものと良く一致することを示した。イオン液体を滴下する前後で ILGFET の時間応答を計測することにより、イオン液体の滴下により応答時間、電流変化量、回復時間、電流変化の回復量が改善することを明らかにした。アンモニアガスに対する反復試験を行うことにより、再現性や回復性を確認した。また、0.75 ppm の低濃度ガスを利用した反復試験を行い、検出限界が 130 ppb であることを明らかにした。

---

## 第 5 章 結論

### 5.1 結論

---

グラフェン電界効果トランジスタ (GFET) を利用したガスセンサは、グラフェンの高い表面積体積比と結晶性の良さ、高い電荷移動度から、高い感度と分解能を持つ。そのため、これまでに多くの研究がなされてきたが、GFET ガスセンサには応答速度、回復、駆動電圧の問題があった。本研究ではこれらの問題を解決するために、イオン液体をシリコン酸化膜などに代わるゲート材料として使用したイオン液体ゲート GFET(ILGFET) を提案した。本論文は、ILGFET により上述の諸問題が解決できることの実証を目的として行った研究をまとめたものである。

ILGFET ガスセンサのガス応答を説明するために、液体ゲートの GFET の電気特性とガス分子にまつわる 4 つの現象 (イオン液体のガス吸収、イオン液体内のガス分子の拡散、ガス分子のグラフェンへの吸着、ガス分子からグラフェンへの電荷移動) の理論について述べた。液体をゲート材料とする GFET は、固体絶縁膜と比べて極めて薄い電気二重層をゲート絶縁膜として使用するため、低いゲート駆動電圧でも固体ゲート GFET と同等の動作を得られる。イオン液体内のガスの平衡濃度はヘンリーの法則に従うため、ガスの分圧すなわち濃度に比例すると考えられる。アンモニアガスに関しては、液体外部の雰囲気中より液体内部の方が 21 倍分子密度が高くなるため、ILGFET の方が GFET より感度や応答速度が高くなると考えられる。イオン液体内部でのガス分子の動きは拡散方程式に従うため、ガスが均一になるまでの時間が厚さの 2 乗にほぼ比例する。Langmuir の吸着等温線に従ってイオン液体内のガスがグラフェンに吸着すると仮定すると、イオン液体内のグラフェン近傍のガス濃度とグラフェンへの吸着量との関係は非線形になる。ガス分子とグラフェンの分子軌道が相互作用を起こしたとき、ガス分子からグラフェンへの電荷移動が起こる。電荷移動の量や符号はガスの種類によって異なる。ILGFET ガスセンサの平衡点における応答量を決めるのは、イオン液体のガス吸収性と吸着量と 1 分子あたりの電荷移動量である。吸着量の非線形性から、ガスの濃度とセンサ応答の関係も非線形となる。一方、平衡点までの時間応答を決めるのは、拡散である。従って、イオン液体の厚さを薄くすることが重要である。

ガス応答特性を計測するために、実験に使用する ILGFET を製作した。化学気相成長を用いて成膜した単層・2層・3層のグラフェンをシリコンゴム (PDMS) を用いてウェハ上に転写した。フォトリソグラフィおよびエッチングにより、グラフェンチャンネルやドレイン・ソース・ゲート電極をパターンニングした。チップをプリント基板上に実装してイオン液体を滴下した。以上の工程を経て、チャンネル長さ 20  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 50  $\mu\text{m}$ 、イオン液体の厚さが 10  $\mu\text{m}$  オーダの ILGFET を製作した。製作した ILGFET におけるグラフェンの質をラマン分光法により計測し、グラフェンの層数と結晶状態を確認した。空気中における ILGFET の電流電圧特性を計測した。固体ゲートにおける動作と比較することにより、イオン液体を用いることで固体絶縁膜より 320 倍低いゲート電圧で駆動できることを示した。また、電荷の移動度は CVD グラフェンを使用した ILGFET の場合は  $73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、2層グラフェンを使用した ILGFET の場合は  $1,400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と計算された。

製作した ILGFET のガスに対する静的・動的な応答を計測した。アンモニアガスに対する静的応答を計測した結果、ガス濃度と応答量の関係が Langmuir の吸着モデルとよく一致した。また、電圧シフトを GFET とゲート容量の差を踏まえて比較することにより、センサとしての感度がイオン液体により 1.7 倍向上しうることを示した。これは、分子密度がイオン液体中において 21 倍になることを反映している。4 種類のイオン液体を使用した ILGFET を用いて、8 種のガス (アンモニア、二酸化炭素、過酸化水素、ヨウ素、エタノール、アセトン、トルエン、酢酸) に対する静的応答を計測した。イオン液体のガス吸収の選択性はイオン液体の種類に依存することを反映して、各イオン液体間で異なるガス応答を示した。23-77  $\mu\text{m}$  の厚さのイオン液体を持つ ILGFET を用いて動的なアンモニア応答を計測して、応答時間と厚さの関係を調べた。拡散方程式から求めた厚さの 2 乗に応答時間が比例するという理論と傾向が一致した。イオン液体の滴下前後で動的なアンモニア応答を計測することにより、イオン液体によって応答時間、電流変化量、回復時間、電流変化回復量が改善することが確認された。ILGFET の反復試験を行うことにより、再現性を確認した。また、反復試験の結果から検出限界を計算したところ 130 ppb であった。

以上の実験結果および考察から、イオン液体をゲート材料兼ガス吸収媒介に用いた ILGFET ガスセンサにより GFET ガスセンサの応答速度・回復・駆動電圧を改善できることを示した。

## 5.2 今後の展望

本研究では GFET の構成としてイオン液体をゲート材料とすることを提案した。イオン液体をゲートに用いることにより、固体ゲートの GFET の応答速度・回復・駆動電圧の問題を改善できることを示した。

イオン液体内でグラフェンに吸着したガス分子がグラフェンに与える電荷移動の理論は、従来研究における第一原理計算の結果に基づいている。この計算は、真空中における独立したグラフェンとアンモニア分子の相互作用を想定している。従って、より厳密な分析を行うためには、イオン液体内部でのアンモニア分子とグラフェンの相互作用を計算する必要がある。これにより、ILGFET の特性、感度

や応答・回復やそれらの速度についてさらなる理解が得られると考えられる。

本研究で使用した ILGFET の電荷の移動度は高々  $1,400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。移動度の向上は S/N 比の改善につながり分解能が向上する。従来研究では、常温でも  $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を持つ GFET が報告されている<sup>[6]</sup>。従って、使用するグラフェンの性質を改善することにより、さらなる分解能の向上が見込まれる。

真空下および実験室大気環境下での ILGFET の電流電圧特性の違いは、空気中の湿度が影響していることを示すものである。グラフェンは水分子とも良く相互作用するため、ガスセンサとして使用する際の問題となっている。イオン液体には疎水性および親水性のものが存在する。従って、疎水性のイオン液体を使用することにより、湿度の影響を小さくすることができると考えられる。また、本研究でも使用したアルキルイミダゾリウム系のイオン液体の場合、アルキル鎖が長くなると、アンモニアの吸収量があがり、水の吸収量が下がることが報告されている。このように、イオン液体の設計自由度を活かして、ガスセンサとしての最適化を行うことが重要である。

ILGFET は、グラフェンガスセンサの持つ高感度・低消費電力という性質に加え、低駆動電圧や選択性をあわせ持つ。従って、ILGFET は、環境発電と組み合わせた自立型センサシステムや多量のセンサを用いたセンサネットワークシステム・センサアレイなどに用いるためのガスセンサとして最適である。



# 付録

## 付録 A 本研究で使⽤した装置・薬品リスト

### A.1 装置・機器

Table A. 1 本研究で使⽤した装置・機器

目的	装置	メーカー	型番
マスク描画	電子線描画装置	ADVANTEST	F5112+VD01
	現像装置	EV Group	EVG101D
	アッシング装置	SAMCO	FA1
	エッチング装置	FAIRCHILD	APT1140
半導体プロセス	熱酸化炉	アルバック理工	SSA-P610CP
	アッシング装置	SAMCO	FA1
	超音波洗浄装置	VELVO CLEAR	VS-50R
	攪拌脱泡機	シンキー	ARE-250
	スピコート	MIKASA	1H-D7
	ホットプレート	日本パルス技術研究所	HT-1350
	電気炉	MIWA	MT-1100
	恒温器	アサヒ理化製作所	AWC-3
	マスクアライナ	ユニオン光学	PEM-800
	マスクアライナ	KARL SUSS	MJB3
	真空蒸着装置	アルバック	EX400
	真空蒸着装置	サンヨー電子	SVC-700
	バキュームシーラー	旭化成パックス	SQ303W

Table A. 1 本研究で使用した装置・機器

	ダイシングソー	東京精密	A-WD-10A
	ダイシングソー	DISCO	DAD340
撮像	光学顕微鏡	OLYMPUS	BX-51M
	デジタル顕微鏡	KEYENCE	VHX-500
	3次元レーザ段差計	KEYENCE	VK-9710
ILGFET 特性計測	ソースメータ	KEITHLEY	2612A
	ソースメータ	KEITHLEY	2612B
	テスタ	HIOKI	3801-50
	直流安定化電源	テクシオ	PW18-1.3AT
	ガス採取器	光明理化学工業	AP-20
	ガス検知管	光明理化学工業	105SB, 105SC, 105SD
ラマン分光計測	ラマン分光装置	PRINCETON	Acton Spectrapro 2300i

## A.2 薬品

Table A. 2 本研究で使用した薬品

種類・目的	薬品	メーカー
レジスト	OFPR-800LB 23cp	東京応化工業
	ZPN1150-90	日本ゼオン
現像液	NMD-3	東京応化工業
リフトオフ	剥離液 104	東京応化工業
有機溶媒	エタノール (99.5%)	和光純薬工業
	2-プロパノール (99.7%)	和光純薬工業
	アセトン (99.5%)	和光純薬工業
	トルエン (脱水)	関東化学
ウェハ・銅箔の洗浄	フッ化水素酸 (46%)	和光純薬工業
金エッチャント (ヨウ素溶液 40 mL, ヨウ化 カリウム 20 g, 水 160 mL)	ヨウ素溶液 (0.5 mol/L)	関東化学
	ヨウ化カリウム	和光純薬工業
クロムエッチャント	混酸クロムエッチング液	関東化学
銅エッチャント	塩化鉄 (II) 水溶液 (H-1000A)	サンハヤト
アルミエッチャント (リン酸 100 mL, 酢酸 10 mL)	リン酸 (85%)	和光純薬工業
	酢酸 (99%)	和光純薬工業

**Table A.2 本研究で使用した薬品**

硝酸 10 mL, 水 20 mL)	硝酸 (60%)	和光純薬工業
撥水撥油コーティング	CYTOP (CTL-809M)	旭硝子
グラフェン転写用 PDMS	KE-106(主剤)	信越シリコーン
	CAT-RG(硬化剤)	信越シリコーン
液体ゲート材料	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	東洋合成工業
	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	東洋合成工業
	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate	日清紡績
	Polyethyleneimine (branched, MW: 10000)	ALFA AESAR
配線用導電性ペースト	1 液式ドータイト (D-550)	藤倉化成
ガス導入	アンモニア水 (28%)	和光純薬工業
	過酸化水素水 (30%)	和光純薬工業
	ヨウ素溶液 (0.5 mol/L)	関東化学
	エタノール (99.5%)	和光純薬工業
	アセトン (99.5%)	和光純薬工業
	トルエン (脱水)	関東化学

## 付録 B ILGFET ガスセンサアレイによるガス識別の検討

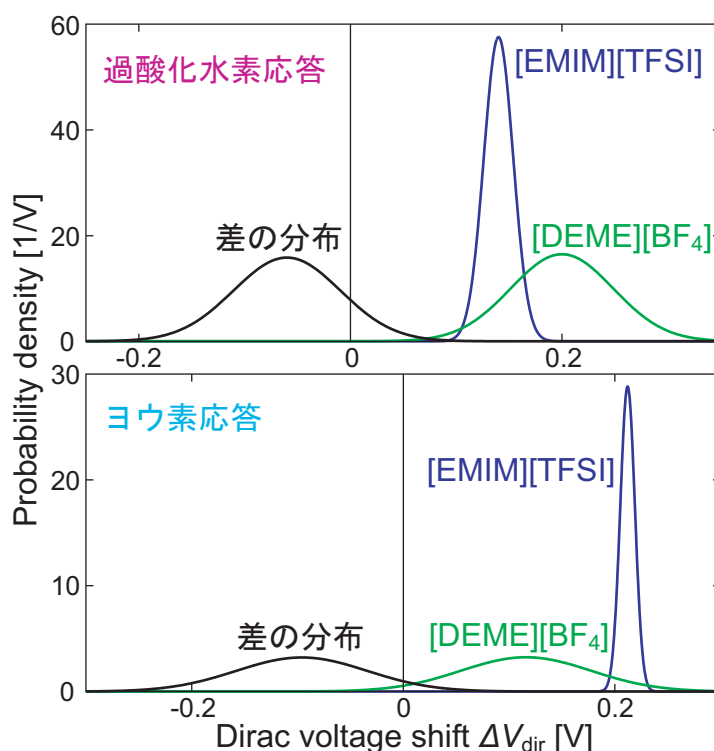


Fig. B.1 2種のILGFETに対して過酸化水素あるいはヨウ素を導入した際のガス応答とその差の分布.

$\Delta V_{\text{dir}}$  が正規分布するという仮定のもとで、ILGFETセンサアレイを使用してヨウ素および過酸化水素の識別を行った場合に、正しく識別が行われる確率を求めた。仮想的にガスが導入された場合の  $\Delta V_{\text{dir}}$  の値の計算には、Fig. 4.15 に示した計測結果を用いた。過酸化水素を導入した際、[DEME][BF<sub>4</sub>] の場合  $\Delta V_{\text{dir}}$  の平均が 0.212 V、標準偏差が 0.0616 V であり、[EMIM][TFSI] の平均が 0.116 V、標準偏差が 0.0069 V であった。一方、ヨウ素を導入した際、[DEME][BF<sub>4</sub>] の場合  $\Delta V_{\text{dir}}$  の平均が 0.140 V、標準偏差が 0.0485 V であり、[EMIM][TFSI] の平均が 0.200 V、標準偏差が 0.0139 V であった。これらの計測結果は、過酸化水素の場合は  $\Delta V_{\text{dir}}$  が [DEME][BF<sub>4</sub>] > [EMIM][TFSI]、ヨウ素の場合は [DEME][BF<sub>4</sub>] < [EMIM][TFSI] であった。そこで、未知のガスに対する [DEME][BF<sub>4</sub>] と [EMIM][TFSI] の ILGFET の  $\Delta V_{\text{dir}}$  を比較し、[DEME][BF<sub>4</sub>] が大きかったときに過酸化水素、小さかったときにヨウ素と判定するこ

ととした。これらの分布およびイオン液体間の差の分布を **Fig. B. 1** に示す。差の分布が正となったとき、識別に失敗したこととなる。従って、識別対象のガスとして過酸化水素を使用した場合、 $[\text{DEME}][\text{BF}_4] > [\text{EMIM}][\text{TFSI}]$  となり過酸化水素と判定される確率は 94% となる。対象のガスとしてヨウ素を使用した場合、 $[\text{DEME}][\text{BF}_4] < [\text{EMIM}][\text{TFSI}]$  となりヨウ素と判定される確率は 88% となる。この結果は、2 種類のセンサの信号の相対的な大小関係のみを使用した判別方法によるものである。3 種類のセンサの情報や絶対的な数値を利用してパターン認識を最適化することにより、さらに識別確率をあげることができると考えられる。

## 参考文献

### グラフェン

---

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [2] A. K. Geim, P. Kim, "Carbon wonderland," *Scientific American*, vol. 298, no. 4, pp. 90-97, Apr. 2008.
- [3] N. Kurra, G. U. Kulkarni, "Pencil-on-paper: electronic devices," *Lab on a Chip*, vol. 13, pp. 2866-2873, 2013.
- [4] N. Kurra, D. Dutta, G. U. Kulkarni, "Field effect transistors and RC filters from pencil-trace on paper," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 8367-8372, 2013.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite," *Advances in Physics*, vol. 51, pp. 1-186, 2002.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [7] Y. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, "Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices," *Applied Physics Letters*, vol. 86, 073104, 2005.
- [8] Y. Fujibayashi, "Electronic properties of very thin graphite crystals," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 34, pp. 989-993, 1973.
- [9] Q. Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators," *Applied Physics Letters*, vol. 93, 113103, 2008.
- [10] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *Science*, vol. 324, pp. 1312-1314, 2009.
- [11] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912-19916, 2004.
- [12] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 8583-8539, 2006.
- [13] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 574-578, 2011.
- [14] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, pp. 192-200, 2012.
- [15] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, T. Lee, "The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices," *Nanotechnology*, vol. 23, 112001, 2012.
- [16] D. Reddy, L. F. Register, G. D. Carpenter, S. K. Banerjee, "Graphene field-effect transistors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, 313001, 2011.
- [17] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nature Materials*, vol. 5, pp. 487-496, 2010.
- [18] L. Dai, D. W. Chang, J. B. Baek, W. Lu, "Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage," *Small*, vol. 8, pp. 1130-1166, 2012.

- [19] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, "Graphene-based composites," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 666-686, 2012.
- [20] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites: A review," *Composites Science and Technology*, vol. 72, pp. 1459-1476, 2012.
- [21] V. Berry, "Impermeability of graphene and its applications," *Carbon*, vol. 62, pp. 1-10, 2013.
- [22] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, "Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes," *Science*, vol. 335, pp. 442-444, 2012.
- [23] R. Yan, Q. Zhang, W. Li, I. Calizo, T. Shen, C. A. Richter, A. R. Hight-Walker, X. Liang, A. Seabaugh, D. Jena, H. G. Xing, D. J. Gundlach, N. V. Nguyen, "Determination of graphene work function and graphene-insulator-semiconductor band alignment by internal photoemission spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 101, 022105, 2012.
- [24] F. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin, P. Avouris, "Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 715-718, 2010.
- [25] I. Heller, S. Chatoor, J. Männik, M. A. G. Zevenbergen, C. Dekker, S. G. Lemay, "Influence of electrolyte composition on liquid-gated carbon nanotube and graphene transistors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 17149-17156, 2010.
- [26] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, J. Li, N. Tao, "Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 9908-9909, 2009.
- [27] B. J. Kim, H. Jang, S. K. Lee, B. H. Hong, J. H. Ahn, J. H. Cho, "High-performance flexible graphene field effect transistors with ion gel gate dielectrics," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 3464-3466, 2010.
- [28] Y. Yamashiro, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, K. Matsumoto, "Electric-field-induced band gap of bilayer graphene in ionic liquid," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 30, 03D111, 2012.
- [29] E. Uesugi, H. Goto, R. Eguchi, A. Fujiwara, Y. Kubozono, "Electric double-layer capacitance between an ionic liquid and few-layer graphene," *Scientific Reports*, vol. 3, 1595, 2013.
- [30] P. Zhao, A. Kumamoto, S. Kim, X. Chen, B. Hou, S. Chiashi, E. Einarsson, Y. Ikuhara, S. Maruyama, "Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 10755-10763, 2013.
- [31] K. Yoo, Y. Takei, S. Kim, S. Chiashi, S. Maruyama, K. Matsumoto, I. Shimoyama, "Direct physical exfoliation of few-layer graphene from graphite grown on a nickel foil using polydimethylsiloxane with tunable elasticity and adhesion," *Nanotechnology*, vol. 24, 205302, 2013.
- [32] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol," *Chemical Physics Letters*, vol. 360, pp. 229-234, 2002.
- [33] S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi, "Electronic transport in two-dimensional graphene," *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, pp. 407-470, 2011.
- [34] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram, "The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO<sub>2</sub>," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2707-2710, 2007.
- [35] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, 063124, 2007.
- [36] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, "Mobility variations in mono- and multi-layer graphene films," *Applied Physics Express*, vol. 2, 025003, 2008.
- [37] M. Her, R. Beams, L. Novotny, "Graphene transfer with reduced residue," *Physics Letters A*, vol. 377, pp.

1455-1458, 2013.

- [38] S. Russo, M. F. Craciun, M. Yamamoto, A. F. Morpurgo, S. Tarucha, "Contact resistance in graphene-based devices," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, pp. 677-679, 2010.
- [39] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- [40] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, "Raman spectroscopy and imaging of graphene," *Nano Research*, vol. 1, pp. 273-291, 2008.
- [41] A. C. Ferrari, D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [42] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, J. T. L. Thong, "Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy," *Small*, vol. 6, pp. 195-200, 2010.
- [43] Y. Wang, S. W. Tong, X. F. Xu, B. Ozyilmaz, K. P. Loh, "Interface engineering of layer-by-layer stacked graphene anodes for high-performance organic solar cells," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 1514-1518, 2011.
- [44] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, "Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3190-3196, 2011.

## グラフェンガスセンサ

---

- [45] F. Yavari, N. Koratkar, "Graphene-based chemical sensors," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 1746-1753, 2012.
- [46] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 652-655, 2007.
- [47] G. Chen, T. M. Paronyan, A. R. Harutyunyan, "Sub-ppt gas detection with pristine graphene," *Applied Physics Letters*, vol. 101, 053119, 2012.
- [48] M. Gautam, A. H. Jayatissa, "Graphene based field effect transistor for the detection of ammonia," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, 064304, 2012.
- [49] H. E. Romero, P. Joshi, A. K. Gupta, H. R. Gutierrez, M. W. Cole, S. A. Tadigadapa, P. C. Eklund, "Adsorption of ammonia on graphene," *Nanotechnology*, vol. 20, 245501.
- [50] S. Basu, P. Bhattacharyya, "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, pp. 1-21, 2012.
- [51] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, "Intrinsic response of graphene vapor sensors," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1472-1475, 2009.
- [52] Q. Ji, I. Honma, S. M. Paek, M. Akada, J. P. Hill, A. Vinu, K. Ariga, "Layer-by-layer films of graphene and ionic liquids for highly selective gas sensing," *Angewandte Chemie*, vol. 122, pp. 9931-9933, 2010.
- [53] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, M. M. C. Cheng, "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 157, pp. 310-313, 2011.
- [54] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, "All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 2154-2157, 2010.



- [55] C. W. Chen, S. C. Hung, M. D. Yang, C. W. Yeh, C. H. Wu, G. C. Chi, F. Ren, S. J. Pearton, "Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 99, 243502, 2011.
- [56] S. Rumyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo, A. A. Balandin, "Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 2294-2298, 2012.
- [57] M. Gautam, A. H. Jayatissa, "Adsorption kinetics of ammonia sensing by graphene films decorated with platinum nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, 094317, 2012.
- [58] C. H. Kim, S. W. Yoo, D. W. Nam, S. Seo, J. H. Lee, "Effect of temperature and humidity on NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gas sensitivity of bottom-gate graphene FETs prepared by ICP-CVD," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 33, pp. 1084-1086, 2012.
- [59] B. H. Chu, J. Nicolosi, C. F. Lo, W. Strupinski, S. J. Pearton, F. Ren, "Effect of coated platinum thickness on hydrogen detection sensitivity of graphene-based sensors," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, pp. K43 -K45, 2011.
- [60] A. Lipatov, A. Varezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, A. Sinitskii, "Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 5426-5434, 2013.
- [61] R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. L. Spetz, R. Yakimova, "Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO<sub>2</sub> detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 155, pp. 451-455, 2011.
- [62] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, "Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: a first-principles study," *Physical Review B*, vol. 77, 125416, 2008.
- [63] X. Lin, J. Ni, C. Fang, "Adsorption capacity of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, and NO<sub>2</sub> on the pristine graphene," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 034306, 2013.
- [64] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, "Adsorption of small molecules on graphene," *Microelectronics Journal*, vol. 40, pp. 860-862, 2009.
- [65] Y. H. Zhang, K. G. Zhou, K. F. Xie, J. Zeng, H. L. Zhang, Y. Peng, "Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms," *Nanotechnology*, vol. 21, 065201, 2010.

## イオン液体

- [66] D. S. Silvester, "Recent advances in the use of ionic liquids for electrochemical sensing," *Analyst*, vol. 136, pp. 4871-4882, 2011.
- [67] T. Welton, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 2071-2084, 1999.
- [68] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 13, pp. 965-967, 1972.
- [69] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, G. Ceder, "Electrochemical windows of room-temperature ionic liquids from molecular dynamics and density functional theory calculations," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 2979-2986, 2011.
- [70] M. Bier, S. Dietrich, "Vapour pressure of ionic liquids," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 211-214, 2010.
- [71] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, O. A. Vydrov, J. W. Magee, M. Frenkel, "Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 48, pp. 457-462, 2002.

- [72] Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, "Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide," *Thermochimica Acta*, vol. 439, pp. 158-160.
- [73] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, "Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 7315-7320.
- [74] Z. Lei, C. Dai, B. Chen, "Gas solubility in ionic liquids," *Chemical reviews*, vol. 114, pp. 1289-1326, 2014.
- [75] A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper, R. D. Noble, "Room-temperature ionic liquids: temperature dependence of gas solubility selectivity," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, pp. 3453-3459, 2007.
- [76] M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, "An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 261, pp. 449-454, 2007.
- [77] G. Li, Q. Zhou, X. Zhang, L. Wang, S. Zhang, J. Li, "Solubilities of ammonia in basic imidazolium ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 297, pp. 34-39, 2010.
- [78] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, "Vapor-liquid equilibria of ammonia + ionic liquid mixtures," *Applied Energy*, vol. 84, pp. 1258-1273, 2007.
- [79] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, "Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, pp. 1605-1610, 2007.
- [80] A. N. Soriano, B. T. Doma, M. H. Li, "Solubility of carbon dioxide in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 53, pp. 2550-2555, 2008.
- [81] Y. S. Kim, W. Y. Choi, J. H. Jang, K. P. Yoo, C. S. Lee, "Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228-229, pp. 439-445, 2005.
- [82] X. Jin, L. Yu, D. Garcia, R. X. Ren, X. Zeng, "Ionic liquid high-temperature gas sensor array," *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 6980-6989, 2006.
- [83] T. Singh, A. Kumar, "Static dielectric constant of room temperature ionic liquids: internal pressure and cohesive energy density approach," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 12968-12972, 2008.
- [84] M. Kawasaki, Y. Iwasa, "Electronics: 'cut and stick' ion gels," *Nature*, vol. 489, pp. 510-511, 2012.
- [85] K. H. Lee, M. S. Kang, S. Zhang, Y. Gu, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, "'Cut and stick' rubbery ion gels as high capacitance gate dielectrics," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 4457-4462, 2012.
- [86] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, "Ionic liquid near a charged wall: structure and capacitance of electrical double layer," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, pp. 11868-11872, 2008.
- [87] B. D. Storey, A. A. Kornyshev, "Double layer in ionic liquids: overscreening versus crowding," *Physical Review Letters*, vol. 106, 046102, 2011.
- [88] A. Lewandowski, M. Galinski, S. R. Krajewski, "Differential capacity of the double-layer formed at a solid electrode (Pt, Au)/ionic liquid interface," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 62, pp. 187-190, 2006.
- [89] Z. Liu, X. Wu, W. Wang, "A novel united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, pp. 1096-1104, 2006.
- [90] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, "Pulsed-gradient spin-echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 4603-4610, 2001.
- [91] S. Seki, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, Y. Umebayashi, N. Serizawa, K. Takei, H. Miyashiro, "Comprehensive refractive index property for room-temperature ionic liquids," *Journal of Chemical and Engineering Data*,

vol. 57, pp. 2211-2216, 2012.

## その他

---

- [92] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, vol. 12, pp. 9635-9665, 2012.
- [93] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, "Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring," *Sensors*, vol. 10, pp. 5469-5502, 2010.
- [94] E. Lewis, "The practical salinity scale 1978 and its antecedents," *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, vol. 5, pp. 3-8, 1980.
- [95] K. Y. Foo, B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [96] H. P. Loock, P. D. Wentzell, "Detection limits of chemical sensors: applications and misapplications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, pp. 157-163, 2012.
- [97] P. Rowntree, G. Scoles, J. Xu, "The structure of ammonia overlayers physisorbed onto the surface of single crystal graphite, determined by means of atomic beam diffraction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 3853-3857, 1990.
- [98] A. M. Halpern, E. D. Glendening, "Estimating molecular collision diameters using computational methods," *Journal of Molecular Structure: Theochem*, vol. 365, pp. 9-12, 1996.
- [99] A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, "Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 23, pp. 577-599, 1967.
- [100] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, J. Strange, "Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications," *Energy and Fuels*, vol. 15, pp. 250-255, 2001.
- [101] A. Star, T. R. Han, V. Joshi, J. C. P. Gabriel, G. Grüner, "Nanoelectronic carbon dioxide sensors," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 2049-2052, 2004.
- [102] E. H. Oh, H. S. Song, T. H. Park, "Recent advances in electronic and bioelectronic noses and their biomedical applications," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 48, pp. 427-437, 2011.

## 教科書, データベースやWEBサイトなど

---

- [103] "世界最大サイズ 大面積・単層・単結晶グラフェンのサンプル販売を開始," [http://www.itrix.co.jp/news/archives/2013/04/post\\_24.html](http://www.itrix.co.jp/news/archives/2013/04/post_24.html), プレスリリース, グラフェンプラットフォーム株式会社, 2013年4月2日.
- [104] Web of Science, <http://www.webofknowledge.com>, Thomson Reuters.
- [105] H. S. P. Wong, D. Akinwande, "Carbon nanotube and graphene device physics," Cambridge University Press, 2010.
- [106] 飯島澄男, 遠藤守信 監修, "カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック," コロナ社, 2011.
- [107] 岡崎誠, "固体物理学—工学のために—," 第8版, 裳華房, 2009.
- [108] S. M. Sze, M. K. Lee, "Semiconductor devices: physics and technology," 2nd ed., Wiley, 2001.
- [109] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical methods: fundamentals and applications," 2nd ed., Wiley, 2000.

- [110] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, “電気化学,” 基礎化学コース, 丸善, 2001.
- [111] 高分子学会 編集, “イオン液体,” 最先端材料システム One Point, 2 巻, 共立出版, 2012.
- [112] “アルボイル,” アルボイル総合カタログ, アルバックテクノ株式会社.
- [113] “イオン性液体,” Web カタログ, シグマアルドリッチジャパン合同会社, 2012 年 10 月.
- [114] “イオン液体 Vol. 4,” グリーンケミストリーシリーズ, 関東化学株式会社.
- [115] “シリコンオイルの多彩な特性,” <http://www.silicone.jp/j/products/type/oil/detail/about/index2.shtml>, 信越化学工業株式会社.
- [116] P. Atkins, J. de Paula, “Physical chemistry,” 8th ed., Oxford University Press, 2006.
- [117] J. Crank, “The mathematics of diffusion,” 2nd ed., Clarendon Press, 1975.
- [118] 近藤精一, 石川達雄, 安藤郁夫, “吸着の科学,” 第 2 版, 丸善, 2001.
- [119] 小野嘉夫, 鈴木勲, “吸着の科学と応用,” 講談社, 2003.
- [120] 桜井俊男, 玉井康勝, “応用界面化学,” 朝倉書店, 1967.
- [121] 日本分析化学会, “分析化学便覧,” 第 6 版, 丸善, 2011.

## 研究発表一覧

### 原著論文

- [1] **Akira Inaba**, Yusuke Takei, Tetsuo Kan, Kiyoshi Matsumoto, and Isao Shimoyama, “Electrochemical impedance measurement of a carbon nanotube probe electrode,” *Nanotechnology*, vol. 23, 485302, 2012.
- [2] **Akira Inaba**, Kwanghyun Yoo, Yusuke Takei, Kiyoshi Matsumoto, and Isao Shimoyama, “Ammonia gas sensing using a graphene field-effect transistor gated by ionic liquid,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 195, pp. 15-21, 2014. (採録決定済)

### 国際会議

- [3] ○ **Akira Inaba**, Yusuke Takei, Tetsuo Kan, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Nanoprobe electrodes cut by physical stretch of Parylene insulated carbon nanotube bridges,” *the 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers' 11)*, W3P.154, pp. 2586-2589, Beijing, China, Jun. 5-9, 2011.
- [4] ○ **Akira Inaba**, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Scale effect on electrochemical impedance of nanoelectrode,” *the 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2012)*, Th3D-5L, pp. 650-651, Kyoto, Japan, Mar. 5-8, 2012.
- [5] ○ **Akira Inaba**, Kwanghyun Yoo, Yusuke Takei, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “A graphene FET gas sensor gated by ionic liquid,” *the 26th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2013)*, 183-We, pp. 969-972, Taipei, Taiwan, Jan. 20-24, 2013.
- [6] ○ **Akira Inaba**, Yusuke Takei, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Ionic liquid-gated graphene FET array with enhanced selectivity for electronic nose,” *the 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2014)*, M-025, San Francisco, USA, Jan. 26-30, 2014.
- [7] ○ Minh Dung NGUYEN, **Akira Inaba**, Akira Suzuki, Hidetoshi Takahashi, Eiji Iwase, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Sound direction sensor with an acoustic channel,” *the 23rd IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2010)*, TP85, pp. 655-658, Hong Kong, China, Jan. 24-28, 2010.
- [8] ○ Noboru Kiga, Yusuke Takei, **Akira Inaba**, Hidetoshi Takahashi, Kiyoshi Matsumoto, “CNT-FET gas sensor using a functionalized ionic liquid as gate,” *the 25th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2012)*, 153-W, pp. 796-799, Paris, France, Jan. 29-Feb. 2, 2012.
- [9] ○ Yusuke Takei, Masahito Honda, Koutaro Ishizu, Kentaro Noda, **Akira Inaba**, Toshihiro Itoh, Ryutaro Maeda, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Ionic gel based carbon dioxide gas sensor,” *Symposium on Design Test Integration & Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, pp. 28-31, Barcelona, Spain, Apr. 16-18, 2013.
- [10] ○ Koutaro Ishizu, Yusuke Takei, Masahito Honda, Kentaro Noda, **Akira Inaba**, Toshihiro Itoh, Ryutaro Maeda, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Carbon dioxide gas sensor with ionic gel,” *the 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers' 13)*, W1B.002, pp.1633-1636, Barcelona, Spain, Jun. 16-20, 2013.
- [11] ○ Kazuma Matsui, **Akira Inaba**, Yuta Oshidari, Yusuke Takei, Hidetoshi Takahashi, Tomoyuki Takahata, Reo Kometani, Kiyoshi Matsumoto, Isao Shimoyama, “Mechanical properties of few layer graphene cantilever,” *the 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS 2014)*, M-217, San Francisco, USA, Jan. 26-30, 2014.

### 国内会議

- [12] ○稲葉亮, ゲンミンジューン, 高橋英俊, 岩瀬英治, 松本潔, 下山勲, “単一センサによる音源定位のためのキリギリス規範音響センサ, **Bush-cricket-inspired acoustic sensor for sound localization with one sensor,**” 第27回日本ロボット学会学術講演会, 2I1-03, 横浜国立大学, 横浜, Sep. 15-17, 2009.
- [13] ○松井一真, 稲葉亮, 竹井裕介, 高畑智之, 松本潔, 下山勲, “集束イオンビームを用いたグラフェンの片持ち梁構造への加工, **Graphene cantilever directly patterned by focused ion beam,**” 平成25年度電気学会センサ・マイクロマシン部門総合研究会, MSS-13-009, 東京工科大学, 東京, Aug. 8-9, 2013.

### 記事

- [14] “東大、MEMSを活用した3つの計測/センサ技術を開発,” マイナビニュース(<http://news.mynavi.jp>), 2013年1月25日.
- [15] “東大、低消費電力のグラフェントランジスタ駆動型ガスセンサを試作,” グラフェン Wiki & News(<http://graphenewiki.org/jp>), 2013年1月25日.

### 特許

- [16] 出願人: 下山勲, 松本潔, 竹井裕介, 稲葉亮, ユクァンヒョン, 本多祐仁, 今本浩史, 出願名称: “ガスセンサ,” 出願日: 平成24年12月28日, 特願: 2012-286557.
- [17] 出願人: 下山勲, 松本潔, 岩瀬英治, 稲葉亮, ゲンミンジューン, 出願名称: “音源方向検出装置及び音源方向検出方法,” 出願日: 平成21年9月14日, 特願: 2009-211683.

## 謝辞

本論文の内容は, 2011 年度から 2013 年度にかけて東京大学大学院情報理工学系研究科知能機械情報学専攻マイクロ知能システム研究室で行なった研究をまとめたものである。以下, この研究を支えていただいた方々に心より謝意を表す。

指導教員である下山勲教授には, 本研究の全てに関して, 適確な指導をしていただきました。ときには, 休日や平日の遅くまで打ち合わせに付き合っていたこともありました。学部生の頃から 6 年間, 先生の下で研究を行えたことを幸福に感じています。長い間お世話になりました。

東京大学大学院情報理工学系研究科知能機械情報学専攻の中村仁彦教授, 工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫教授, 東京大学生産技術研究所の藤田博之教授, 立間徹教授, 竹内昌治准教授, お忙しい中博士論文の審査を引き受けていただき, 感謝しております。論文をまとめるにあたり, 有意義な助言を数多く頂きました。

工学系研究科機械工学専攻丸山研究室の丸山茂夫教授, 千足昇平助教を始めとする方々には, ラマン分光装置を快く貸していただいた他, 装置の使用方法や分光結果の解釈など丁寧に教えていただきました。

下山・松本・高畑研究室の秘書の土肥史和さん, 渡邊守絵さんには研究を遂行するにあたって多くのお力添えを頂きました。松本潔教授には, 論文や学会発表, 特許申請などあらゆる对外発表を行う際に助言をいただきました。いつも他の方とは目線の違う指摘をしていただき, 大変参考になりました。市川安孝助教には, 実験に欠かせないソースメータを使用させていただきました。中井亮仁助教には, アカデミックから生まれたビジネスに取り組む立場から, 興味深いお話を聞かせていただきました。菅哲朗助教には, 論文のまとめ方や実験の進め方, 研究方針などを教えていただきました。研究会での質問にはいつも感心させられます。また, 修士課程の頃は, 共著者として親身になって相談にのっていただきました。高畑智之講師には, 大変忙しい中, 薬品・高圧ガスや研究室の安全に関わる全てを管理していただきました。竹井裕介助教には下山研カーボンファミリーの長として, 私の研究を支えていただきました。修士課程におけるカーボンナノチューブの研究も含め, 幾度と無く助言や添削をしていただき, 大変感謝しております。野田堅太郎助教には, いつも忙しそうにしている中, 研究や実験設備の整備に関する相談に載っていただきました。また, 本審査用の論文の配送を引き受けていただき, 本当にありがとうございました。グエンビンキェム研究員には同じ液体や化学を扱う MEMS 研究者として, 何度もディスカッションさせていただきました。実験結果等を興味深く聞いていただき, 励みになりました。高橋英俊研究員には, 論文投稿の催促をしていただきました。土日に研究室に来たときには, いつもデスクに向かっている姿に, 安心感を与えてもらいました。平山佳代子研究員には, 博士論文の審査の雰囲気について教えていただきました。

共同研究員の安食嘉晴さんには, 半導体工学に関する助言をいただきました。また, 同じ野球ファ

ンとして、雑談に付き合ってくださいました。共同研究員の本多祐仁さんには、電気化学関連の実験装置やガス応答計測のための実験装置を使用させていただきました。

研究室の先輩である宇佐美貴徳さんは、どんな難しい状況でも楽しそうに研究の話をしてくださり、元気を与えてもらいました。磯崎瑛宏さんには、お昼のランチをいつも一緒させていただきました。研究に対する高いモチベーションをいつも見習いたいと思っていました。自分も含め、研究室の後輩に対する気配りを忘れない姿勢に、いつも感心させられています。中窪亨さんには、豊富な経験を活かしたアドバイスをさせていただきました。

同期のゲンミンジュン君、鄭宜珍さん、全く別の研究を目指した3人だったけど、お互い励まし合い、切磋琢磨したからこそここまでこれたと考えています。ありがとう。

研究室の後輩である松井一真君には、下山研カーボンファミリーの後輩として、グラフェンの製法と一緒に学んだり、外注の相談をしたり、長い時間を共にしてもらいました。少数派のグラフェン研究を遂行するにあたって、テーマは違えど同じグラフェンの研究を行っている後輩の存在は、非常に心強いものでした。

下山研究室 OB で早稲田大学の岩瀬英治専任講師には学部・修士課程まで多くの助言をいただき、私の研究能力を鍛えていただきました。また、MEMS のバンケットで頂いたグラフェン外注の提言は、本研究のグラフェンの製作方法に革命をもたらすものでした。下山研究室 OB で先輩の柳光鉉さんには、下山研グラフェン研究の先駆けとして、私にグラフェンのいろはを叩き込んでいただきました。柳さん無くして本研究は実現しなかったと考え、感謝の気持ちでいっぱいです。下山研究室 OB で後輩の氣駕昇君には、カーボンナノチューブガスセンサの研究を通して、本研究の着想のきっかけを与えてもらいました。

その他研究室の方々、卒業生、友人、学会発表を聞き議論を交わしていただいた方々など、私や本研究と関わりを持ってくれた全ての方に感謝します。

最後に、幼いころから温かい家庭で私を育ててくれた父母と姉、そして、研究生生活に理解を示し支えてくれた妻に感謝の意を表して、本論文の締めとしたい。