

論文の内容の要旨

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

1. 序論

グラフェンは、炭素原子で構成される原子1個分の厚さの正六角形格子シートである。全ての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大きく依存する。この特徴を活かし、グラフェンを高感度ガスセンサの材料として応用する研究がなされている。しかし、現状のグラフェンガスセンサには以下の問題がある。計測信号が安定するまで数10分かかり、応答時間が長い。また、ガスに反応させたのち、ガスを含まない雰囲気下に静置しても、応答した電流変化分の半分程度しか回復しない。完全な回復のためには真空引きと加熱が必要になる。さらに、ゲート電圧の問題がある。従来のグラフェン電界効果トランジスタ(GFET)型ガスセンサは、厚さ300 nmのシリコン熱酸化膜をゲート絶縁体として使用していた。そのため、電界効率が悪く駆動ゲート電圧が10-100 Vと高かった。

これらの問題を解決するために、図1に示すようなグラフェンをイオン液体で覆う構造を提案する。イオン液体はガスを良く吸収するため、イオン液体が雰囲気から吸収したガスがグラフェンと反応する。この際、雰囲気中よりもイオン液体の方がガスの分子密度が高くなり、ガスがグラフェンに衝突する確率が上がるため、応答速度が向上する。また、イオン液体とグラフェンの界面に形成される厚さ約1 nmの電気二重層をゲートとして使用することにより、電界効率を高め、駆動電圧を下げるができる。さらに、ガス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である。従って、脱着が促進されるため回復が改善すると考えられる。本研究では、このイオン液体ゲートのILGFET(ILGFET)を製作し、ガス応答を実測することによって、イオン液体でグラフェンを覆いゲートとして使用することにより、上述のGFETの問題を改善できることを示す。

2. 原理

提案するILGFETガスセンサでは、以下の4つの過程を経て、ガスに反応する。(i)イオン液体表面におけるガスの吸収、(ii)表面で吸収されたガス分子のグラフェン近傍への拡散、(iii)グラフェンへのガス分子の吸着、(iv)吸着したガス分子からグラフェンへの電荷移動とそれによる電流電圧特性の変化。

(i)ppmオーダーの低濃度のガスを計測対象として想定する。このような低濃度の環境では、イオン液体が吸収したガスの液体内の平衡濃度は、ガスの分圧すなわち液体外の濃度に比例する(ヘンリーの法則)。イオン液体([EMIM][BF₄])のアンモニア吸収のヘンリー一定数は746 kPaと報告されている。この値から計算すると、雰囲気中からイオン液体内に吸収されたアンモニアガス分子の分子密度は、雰囲気中のアンモニアガスの分子密度の21倍となる。

(ii)イオン液体表面におけるガス吸収は濃度勾配を発生させる。この濃度勾配に従って、ガス分子が表面からグラフェン近傍へ拡散する。このとき、拡散方程式を解くと、グラフェン近傍が平衡濃度に到達するまでの時間はイオ

ン液体の厚さの2乗に比例することがわかる。平衡濃度の95%に到達する時間を応答時間として求めると、厚さ37 μm のとき、応答時間が1 minとなる。

(iii) グラフェン近傍のガス分子の濃度 c と吸着する量 θ の間には、 $\theta \propto kc/(1+kc)$ の関係がある (Langmuir の吸着等温線)。従って、吸着量は平衡濃度に対して非線形である。また、吸着速度は分子密度に比例する。そのため、分子密度の上昇により、ILGFET は GFET に比べて吸着速度が速くなることがわかる。

(iv) ガス分子がグラフェンに吸着すると、それぞれ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が変動する。アンモニアガスの場合、HOMO がグラフェンに作用し、フェルミ準位を上昇させる。これにより、グラフェン中の電荷が、吸着したアンモニアガス1分子につき電子0.03個分変化する。結果、IV特性が負電圧側にシフトする。

3. センサの製作と基礎特性計測

図2に示すプロセスによって、ILGFETを製作した。(i) グラフェンを SiO_2/Si ウェハ上に成膜した。アルコールを炭素源とした化学気相成長法により銅箔上にグラフェン (CVD グラフェン) を成膜した。続いて、銅箔上のグラフェンをシリコーンゴムを媒介としてウェハに転写した。あるいは、単層・2層・3層グラフェンの転写を業者に依頼した。(ii) グラフェン上のドレイン・ソース・ゲート電極となる部分およびドレイン・ソース間のグラフェンチャンネル部分に Au をパターニングした。(iii) 酸素のプラズマエッチングにより電極下部およびチャンネル部分以外のグラフェンを除去した。(iv) 撥油撥水膜である CYTOP を、Al の金属マスクを用いてパターニングした。(v) チャンネル上の Au をウェットエッチングした。(vi) CYTOP パターニングに使用した Al を除去した。その後、ウェハを 2 mm \times 3 mm のチップにダイシングした。(vii) ダイシングしたチップをプリント基板上に接着剤で貼付け、導電性銀ペーストを用いて各電極をプリント基板に配線した。(viii) 針を用いて 10-100 nL のイオン液体を滴下した。

製作した ILGFET を図3に示す。チャンネル部分は長さ 20 μm 、幅 50 μm である。3次元レーザ段差計を用いてイオン液体の厚さを計測し、23-77 μm の厚さを持つ ILGFET を用意した。グラフェンの質を評価するために、イオン液体を滴下する前にチャンネル部分のラマン分光計測を行った。図4に示す結果から、業者に依頼したグラフェンから製作した ILGFET には結晶損失の少ない単層・2層・3層グラフェンが存在すること、CVD グラフェンから製作した ILGFET には結晶損失のある複数層グラフェンが存在することを確認した。

イオン液体の電気二重層による液体ゲートおよびウェハの SiO_2 による固体ゲートを用いて、ドレインソース電流 (I_{ds})-ゲート電圧 (V_{g}) 特性を計測した (図5)。双方の $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$ 特性の傾きを比較することにより、ILGFET が、厚さ 300 nm の SiO_2 をゲートに使用する GFET よりも 320分の1の低いゲート電圧で駆動できることを示した。

4. ガス応答計測

製作した ILGFET を用いて、空気中および濃度 0.75-2400 ppm のアンモニアガス中で $I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$ 特性を計測した。2層グラフェンを用いて計測した結果を図6に示す。空気中において、 I_{ds} が最小となる V_{g} (ディラック電圧 V_{dir}) は 0.336 V であり、2400 ppm では 0.104 V であった。アンモニアガス濃度と V_{dir} の変化量 (ΔV_{dir}) の関係は図7に示すように非線形になった。これを最小二乗法により Langmuir の吸着等温線に近似した。このときの決定係数は 0.978 であり、高い相関が見られた。従来研究と比較するために近似直線から 50 ppm における ΔV_{dir} を求めると、0.179 V であった。一方、厚さ 300 nm の SiO_2 をゲートに用いた GFET においては、50 ppm に対して 21 V であったことが報告されている。上述の駆動電圧の違いから、ILGFET の ΔV_{dir} を SiO_2 ゲートに換算すると 57 V となる。従って、ILGFET は GFET よりもアンモニアガスに対する感度が高いことがわかる。これは、イオン液体のガス吸収性によりイオン液体内のガス分子密度が空気中よりも高くなることを反映していると考えられる。

ILGFET のイオン液体の厚さと応答時間の関係を求めるために、イオン液体の厚さを変えた 10 個の ILGFET を製作して、9.4 ppm のアンモニアガスに対する I_{ds} の時間応答を計測した。図8に厚さ 43 μm のときの時間応答を示す。 I_{ds} が一定値に飽和した際の変化量の 95% に到達する時間を応答時間 τ_{95} と定義すると、この場合は 160 秒となる。10 個の ILGFET から計測されたイオン液体の厚さと τ_{95} の関係を図9に示す。この結果は、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理論曲線と概ね一致した。

常温常圧における回復が可能か確かめるために、ILGFET を 36 ppm のアンモニアおよび空気に交互に晒して、繰り返し試験を行った。図10に I_{ds} の時間変化を示す。23.5 分空気に晒すことによりほぼ完全に回復したことが、かつ繰り返し使用することができることを確認した。

5. 結論

イオン液体をゲートに持つ GFET をガスセンサとして利用することを考案し、実際に ILGFET の製作およびガス応答計測を行った。ガス応答の計測結果から、イオン液体を使用することによって、GFET ガスセンサの 3 つの問題 (応答速度、回復、駆動電圧) を改善できることを示した。