

修士学位論文

論文題目 スイッチングメモリに向けた C₆₀ ナノワイヤーの

導電処理と構造評価

氏名 村野海渡

専攻 電気電子工学専攻

指導教授 相川慎也

修了年月(西暦) 2023年3月

工学院大学大学院

修士論文概要書

高機能デバイス研究室

cm21048 村野海渡

情報化社会の発展に伴う近年の半導体デバイスの動向として、微細化によるメモリデバイスの大容量化や、ICの高集積化などが求められている。従来の半導体デバイスの作製の際には、ガリウム(Ga)やインジウム(In)、タンタル(Ta)などのレアメタルが用いられることがある。また、主にメモリデバイスの電極材料に白金(Pt)や金(Au)を始めとした貴金属が用いられる。これらのレアメタルや貴金属の使用に伴い、半導体デバイスのコストの上昇やレアメタルの埋蔵量、レアメタルを採取する際の環境負荷などの問題が挙げられる。そこで本研究では、カーボンナノ材料であるフラーレン(C_{60})に着目した。 C_{60} は、ハニカム状の格子でできた2次元炭素原子平面シートであるグラフェンをサッカーボール状に丸めた60個の炭素原子が共有結合で結びついた構造をしている。サブナノメートルサイズを有する C_{60} の特徴的な形状から、電子デバイスの最小構成要素になると期待されている。現在では、n型半導体である C_{60} を他の半導体材料に混合させることでトランジスタや太陽電池などの電子デバイスや燃料電池への応用が研究されている。また、 C_{60} を用いた電子デバイスの開発も進められている。 C_{60} は先述したレアメタルや貴金属と違い、カーボン材料であるため埋蔵量や環境負荷に対する問題は少ないと考えられる。また、医療や化粧品分野においても用いられるため、毒性などの人体への悪影響も低い。

デバイスに C_{60} を組み込む方法として薄膜形成やナノワイヤー状、単一分子などがある。その中の1つである、LLIP法を用いて溶液中での C_{60} のナノワイヤー状への形成に注目した。LLIP法を用いることにより、使用する溶媒の濃度や量などを変化させることでナノワイヤーのパラメータを制御することが可能である。 C_{60} ナノワイヤーの特徴として、バイアス電圧を印加することによって、ナノワイヤー内の隣り合う C_{60} 分子同士が結合する二量体化、および C_{60} 分子同士の結合が解離する脱二量体化するというスイッチング特性を有している。この電圧印加での二量体化による低抵抗化、および脱二量体化による高抵抗化というスイッチング特性を利用し、抵抗変化メモリ(Resistive random access memory, ReRAM)への応用が行われている(Tsukagoshi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 2022)。ReRAMは、不揮発性メモリの1つであり、高抵抗状態を“0”、低抵抗状態を“1”とし、スイッチングによる抵抗値の変化で情報の書き込みや読み出しを行うメモリである。

先行研究では、溶液中で自己成長した C_{60} ナノワイヤーを用いた2状態の抵抗スイッチングを確認した(Umeta, et al., ACS appl., 2021)。自己成長直後のナノワイヤーは導電性が非常に低いため、導電性向上のためにポリマー化処理が不可欠であった。そこで、ナノワイヤーに対して電子線照射を施すことにより、ナノワイヤーの導電性が著しく向上した。しかし、電子線照射によるナノワイヤーの導電性変化と構造変化の関係は明らかになっていない。また、ナノワイヤーは溶液中にて成長させるため、溶液由来の不純物残渣の影響が示唆

されている。

そこで本研究では、溶液中で自己成長させた C₆₀ ナノワイヤーに対して、ポリマー化処理のための電子線照射、不純物低減のためのアニール処理を施し、処理前後の電気特性を評価することで、ナノワイヤーの電気特性と構造変化の相関を見出すことを目的とする。

本論文の構成は下記のとおりである。第 1 章では、研究背景および先行研究と、本研究の目的を記した。第 2 章では、実験方法について、具体的には、実験手順として C₆₀ ナノワイヤーの作製方法およびナノワイヤーに対する電子線照射処理、アニール処理条件について記した。また、測定方法として I-V 特性測定とラマンスペクトル測定の手順について記した。第 3 章では、ナノワイヤーに対する処理前後の I-V 特性測定とラマンスペクトル測定の結果を示し、導電性の比較と処理によるナノワイヤーの構造変化を考察した。第 4 章は本論文の結論である。電子線照射処理によりナノワイヤーがポリマー化し、導電性が向上することを明らかにした。また、アニール処理によりナノワイヤー内の C₆₀ 分子の結合が切れることで、導電性が低下することを明らかにした。アニール処理後に電子線照射を施すと、C₆₀ がグラファイトへ構造変化したことを明らかにした。

C₆₀ ナノワイヤーは高純度 C₆₀ 粉末(4 mg)とトルエン(2 ml)をガラス瓶へ入れ、数分間超音波にかけ攪拌させた後、ゆっくりと IPA(4 ml)を加え、24 時間程度放置することにより、液-液界面にてナノワイヤーを自己成長させた。基板には熱酸化 SiO₂ 膜(1 μm)付きの Si 基板を用いた。アセトン、IPA での超音波処理および UV 照射にて基板表面の洗浄を行った後、C₆₀ ナノワイヤーの溶液を塗布し、十分に乾燥させた。その後、メタルマスクを用いてナノワイヤーが電極間に架橋するように電極として Cu を 700 nm 程度成膜した。電子線処理は自己成長直後の C₆₀ ナノワイヤーに対し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。照射条件は倍率: 230 倍, 作動距離:15 mm, スポットサイズ: 60, 加速電圧:15 および 30 kV, 照射時間:12 および 24 時間とした。アニール処理は、急速熱アニール装置(Rapid Thermal Annealing: RTA)を用いて N₂ 雰囲気下で、処理温度:300 °C, 処理時間:180 分で施した。また、ナノワイヤーに対して、先述の条件での N₂ アニール処理後に加速電圧 30 kV, 照射時間 12 時間での電子線照射を行った。これらのナノワイヤーに対して、処理前後の導電性と構造評価を行った。I-V 特性評価として、半導体パラメータアナライザにより各処理前後のナノワイヤーの導電性を大気環境、室温にて測定した。このとき、印加する電圧を 0 V から徐々に上昇していき、20 V に到達した後、0 V へ減少していくプログラムを用いて、電圧印加に対する電流値を測定した。また、ナノワイヤーの構造評価としてラマン分光顕微鏡を用いた処理前後のナノワイヤーのラマンスペクトルにより構造変化の評価および比較を行った。

第 3 章は処理前後のナノワイヤーについての I-V 特性測定とラマンスペクトル測定の結果である。具体的には、第 1 項では未処理の場合のナノワイヤーの I-V 特性測定、第 2 項では電子線照射処理前後の I-V 特性測定、第 3 項ではアニール処理前後の I-V 特性測定、第 4 項ではアニール処理後に電子線照射処理を施した場合の I-V 特性測定、第 5 項ではラ

マンスペクトル測定による処理前後のナノワイヤーの構造評価について記した。自己成長直後のナノワイヤーは非常に導電性が低く、絶縁挙動を示すことが分かった。また、同じナノワイヤーに対して同様の電圧印加を複数回行った場合においても、導電性の変化は確認されなかった。電子線照射処理を行ったナノワイヤーの I-V 特性測定は、加速電圧 15 kV の場合は 0.015 nA 程度のわずかな電流値の上昇が得られた。加速電圧 30 kV の場合は、加速電圧 15 kV の場合と比較して、より電流値が増加しており、最大で約 0.25 nA から約 3.15 nA 程度に変化しており、導電性が格段と向上したことがわかった。また、加速電圧 30 kV で 12 時間の電子線照射を施したナノワイヤーに追加で 12 時間、計 24 時間照射を施した場合、0 から 12 時間の電子線照射で増加した電流値と 12 時間から 24 時間の電子線照射で増加した電流値はほぼ同じ値となり、照射時間と電流の増加量に比例関係が確認された。このことから、ナノワイヤーに電子線照射を施すことにより、ナノワイヤー内の C₆₀ 分子が結合、ポリマー化することにより導電性が向上し、このポリマー化には電子線照射量が大きく寄与していると考えられる。アニール処理を施したナノワイヤーの I-V 特性は、アニール前よりもアニール後の方が電流値が低くなり、導電性が低下したことが分かった。これはナノワイヤー内の C₆₀ 分子の結合が切断されることにより、導電性が低下したためだと考えられる。アニール処理後に電子線照射を施したナノワイヤーの I-V 特性は、アニール処理により電流値が低下し、その後の電子線照射により電流値が上昇した。アニール処理によって導電性が低下したナノワイヤーに対しても、電子線照射により導電性が向上できることが分かった。

5 項ではラマン分光顕微鏡を用いて処理前後のナノワイヤーのラマンスペクトル評価を行い、I-V 特性とナノワイヤーの構造変化の関連性を考察した。電子線照射処理の場合では、未処理の場合、加速電圧 15 kV で照射した場合、加速電圧 30 kV で照射した場合のラマンスペクトルを比較すると、C₆₀ 由来のピークの半値幅が加速電圧 15 kV と 30 kV の両方の電子線照射の場合で減少し、特に加速電圧 30 kV の場合では未処理の場合と比較し、半分程度となっていた。ピーク半値幅は結晶性や欠陥を示し、半値幅が狭くなると結晶性の向上や欠陥の低減が示唆され、逆に半値幅が広がると結晶性の低下や欠陥の増加が示唆される。このことから、ナノワイヤーに対して電子線照射を施すことにより、結晶質の改善および C₆₀ 分子間の結合によるポリマー化が起こり、それによって I-V 特性にて導電性の向上につながったと考えられる。N₂ アニール処理の場合では、未処理の場合と比較すると、C₆₀ 由来のピークの半値幅がアニール後では約 2 倍程度となっていた。このことから、ナノワイヤーに対してアニール処理を施すことにより、結晶質の悪化および C₆₀ 分子間の結合の切断による脱ポリマー化が発生し、それによって I-V 特性にて導電性の低下につながったと考えられる。アニール処理後の電子線照射の場合では、未処理の場合とアニール処理のみの場合と比較すると、未処理及びアニール処理の場合のラマンスペクトルとはピークの形状が異なり、他の場合では見られなかった 1350 cm⁻¹ 付近の D バンドと 1600 cm⁻¹ 付近の G バンドが顕著に表れた。これらはグラファイトやカーボンナノチューブに見られるピークであ

る。また、今までの C₆₀ 由来のピークの複合と思われるピークも、Intensity が低く、各ピークの境界が分からないほどブロードになっているため、アニール処理後の電子線照射により、ナノワイヤー内の C₆₀ 分子がグラファイトへ構造変化したと考えられる。400 °C のアニール処理により C₆₀ 分子のグラファイト化が確認されている (Jayatissa, et al., Carbon., 2004)。本研究でのアニール温度は 300 °C であるが、その後の電子線照射によってナノワイヤーにエネルギーが加わることでグラファイトへ分子構造が変化したと考えられる。

本研究では、溶液にて自己成長させた C₆₀ ナノワイヤーの I-V 特性の測定、電子線照射とアニールによる処理、およびそれらの処理による C₆₀ ナノワイヤーの構造変化の評価を行った。その結果、電子線照射を施すことで C₆₀ 分子のポリマー化による導電性の向上、N₂ アニールを施すことで C₆₀ 分子の脱ポリマー化による導電性の低下を確認した。また、N₂ アニール処理後の電子線照射により C₆₀ 分子からグラファイトへの不可逆的な構造変化を確認した。電子線照射による C₆₀ 分子のポリマー化による抵抗値の減少は低抵抗状態へのスイッチング挙動に、アニール処理による C₆₀ 分子の脱ポリマー化による抵抗値の増加は高抵抗状態へのスイッチング挙動につながると考えられる。スイッチング挙動の実現には、電圧印加による C₆₀ 分子間に流れる電流によって C₆₀ 分子の二量体化が促進されるため、ナノワイヤーの導電性をより向上させることが不可欠となる。その後、低抵抗状態にて流れる電流のジュール熱によって C₆₀ 分子の切断により高抵抗状態へのスイッチングが可能だと考えられる。また、抵抗変化メモリは書き込みまたは読み出しのために抵抗変化サイクルが重要となるため、構造変化を生じさせない導電処理を施すことが必要である。

目次	
第1章 序論	3
1.1 半導体	3
1.1.1 無機半導体	5
1.2.1 有機半導体	6
1.2 ナノテクノロジーについて	7
1.2.1 バルク材料とナノ材料	8
1.2.1.1 バルク材料について	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.2.1.1.1 グラファイト	9
1.2.1.1.2 ダイヤモンド	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.2.1.1.3 他のバルク材料	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.2.1.2 ナノ材料について	11
1.2.1.2.1 フラーレン	11
1.2.1.2.2 CNT	12
1.2.1.2.3 グラフェン	13
1.2.1.2.4 他のナノ材料	13
1.3 フラーレンの結晶制御	14
1.3.1 真空蒸着法	14
1.3.2 イオンプレーティング法	15
1.3.3 LLIP 法	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.4 従来のメモリデバイス	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.4.1 不揮発性メモリ	17
1.4.1.1 磁気抵抗変化メモリ (MRAM)	17
1.4.1.2 強誘電体メモリ (FeRAM)	17
1.4.1.3 相変化メモリ (PRAM)	18
1.4.1.4 抵抗変化メモリ (RERAM)	18
1.4.2 抵抗変化メモリの動作	19
1.5 研究の背景, 問題点	20
1.6 先行研究及び研究目的	22

2章 実験方法.....	23
2.1 試料作製方法	23
2.1.1 基板洗浄.....	23
2.1.2 溶液作成.....	25
2.1.3 電極成膜.....	26
2.1.3.1 真空蒸着装置	27
2.1.3.1.1 原理	27
2.1.3.2 電子ビーム蒸着装置	28
2.1.3.2.1 原理	28
2.2 電子線照射処理	29
2.3 アニール処理	30
2.4 試料評価方法	32
2.4.1 電流-電圧(I-V)特性評価	32
2.4.2 走査型電子顕微鏡.....	34
2.4.2.1 原理.....	35
2.4.3 Raman 分光顕微鏡.....	36
2.4.3.1 原理.....	37
第3章 結果および考察	39
3.1 電流-電圧(I-V)特性	39
3.2 電子線照射処理	42
3.3 アニール処理	46
3.4 アニール処理+電子線照射処理.....	49
3.5 Raman 分光顕微鏡	50
3.5.1 電子線照射処理	50
3.5.2 N ₂ 雰囲気下アニール	52
3.5.3 アニール処理+電子線照射処理	53
第4章 結論	57
参考文献	58
謝辞	64

第1章 序論

1.1 半導体

電気電子材料は電気抵抗率や図 1-1 に示すようなエネルギーバンド構造により導体，半導体，絶縁体の3つに大別される．[1]エネルギーバンドには価電子帯，禁制帯，伝導体の3つのバンドが存在する．価電子帯は，原子核の束縛などにより価電子が存在することが許容されたバンドである．伝導帯は，その価電子が外部からのエネルギーを受けると伝導電子となり，その伝導電子が許容されるバンドのことを指す．禁制帯(バンドギャップ)は，電子の存在を許容されないバンドである．

絶縁体は電気抵抗率が $10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以上であり，図 1-1(a) に示すように価電子帯に電子が充填され，かつ正孔が存在しない状態であるため，電子が伝導しない．また，バンドギャップ(禁制帯)が大きいいため，伝導体に電子を熱により励起することは非常に困難である．絶縁体の主な材料としては，ガラスや純ダイヤモンド，硫黄，石英などが挙げられる．[2]

導体は電気抵抗が $10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下であり，図 1-1(c) に示すようにバンドギャップが存在せず，エネルギーバンド内に空き単位に価電子が移ることで伝導電子となるため，常に電気伝導性を示す．導体の主な材料として，金，銀，銅，アルミニウム，鉄や黒鉛などが挙げられる．

半導体は電気抵抗が $10^{-4} - 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ の範囲であり， $T=0\text{K}$ のときすべての電子は価電子帯に存在し，熱等のエネルギーが加えられると価電子帯から伝導帯へ励起される．これにより，抵抗率が下がることで電流が流れるようになる．また，図 1-2 に示すように絶縁体および導体の電気抵抗の値は1点に定まっているのに対して，半導体はある1点ではなく幅を持つという特徴を有している．この電気抵抗の幅はわずかな不純物の添加や，光照射，温度変化などにより変動する．このように，人工的に電気伝導度を制御可能であるため，トランジスタを始めとした電子デバイスや，太陽電池・LED，半導体レーザーなどの光デバイスにも応用される．[3]

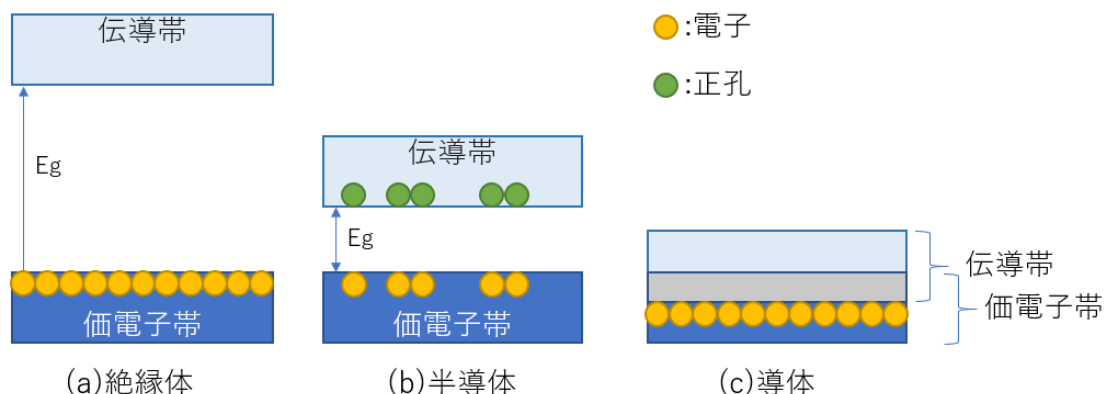


図 1-1 エネルギーバンドの概略図

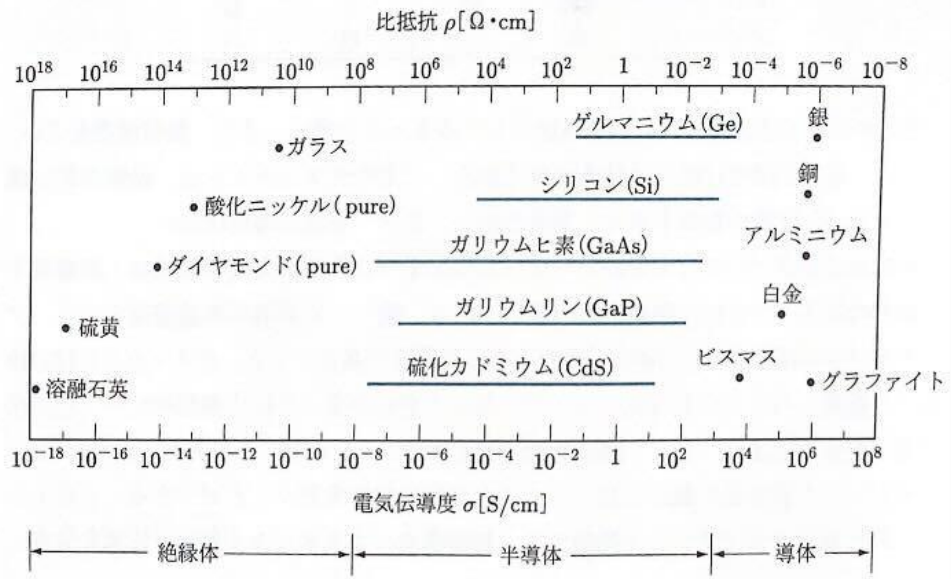


図 1-2 主な材料のバンドギャップと導電率および抵抗率の相関図[1]

1.1.1 無機半導体

無機半導体を代表する材料として、シリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などの半導体材料が挙げられる。これらの材料はそのままの結晶で絶縁体に近い挙動を示す「真性半導体」または、わずかな不純物を添加した「不純物半導体」に大別される。また、添加する不純物によって p 型半導体と n 型半導体を作成することが可能となる。

例として Si の真性半導体, n 型半導体, p 型半導体の格子の概要図を図 1-3 に示す。真性半導体は低温状態では価電子は原子核に束縛されるが、外部からのエネルギーを受け図 1-4(a)のように共有結合が切れ、自由電子となる。このとき価電子帯から励起された電子の抜け穴が正孔(ホール)となるため、真性半導体においては伝導電子と正孔の数が常に同数となる。また、価電子帯から飛び出した自由電子が再度価電子帯に再結合することがある。このとき、自由電子とホールは消滅し、光や熱などのエネルギーが発生する。

n 型半導体は伝導電子が多数キャリアとなる半導体である。図 1-3(b)に示すように、Si に対して不純物としてリン(P)を添加した場合、Si がIV族の材料に対してP はV族の材料であるため、共有結合した際に実質的に価電子が 1 つ余ることとなり、この価電子が伝導電子となる。

p 型半導体は正孔が多数キャリアとなる半導体である。図 1-3(c)に示すように、Si に対して不純物としてホウ素(B)を添加した場合、Si がIV族の材料に対してB はIII族の材料であるため、共有結合した際に実質的に価電子が 1 つ不足することになる。価電子が不足したため、価電子があったところに正孔が生じ、これは正電荷の移動に等しくなる。[3]

現在、無機半導体に関する科学技術は超微細加工、超高速動作、極めて高い集積度、高い信頼性、確立した製造技術など極めて高い到達度にあり、現代の高度情報化社会の根幹をなしている。[4]

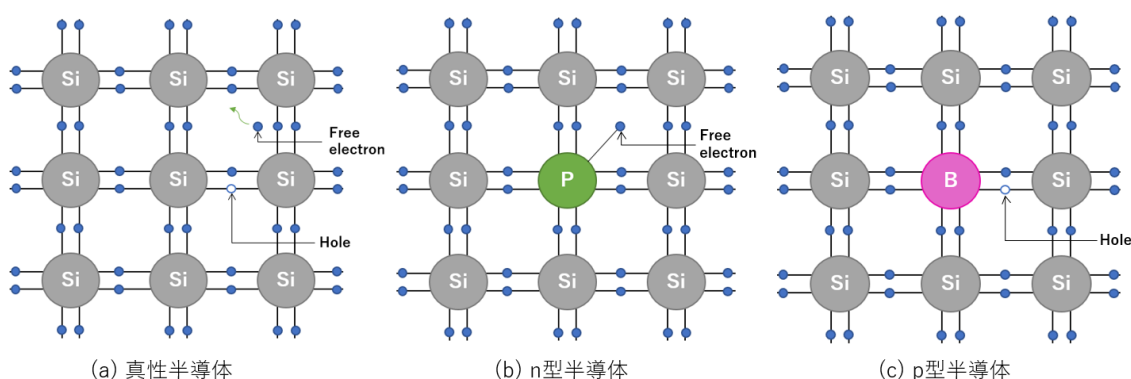


図 1-3 各半導体の格子の概要図

1.1.2 有機半導体

有機半導体はその名の通り半導体の性質を示す有機物材料のことであり、基本的にシリコン(Si)と同じ4族である炭素が軸とされる。有機半導体は、シリコンを代表とする無機半導体材料と比べて、安価、軽量、低環境負荷、機械的に柔軟であり、塗布プロセスおよび大面積化が容易であり、これらの特徴から電界効果トランジスタや、発光ダイオード、薄膜太陽電池、熱電素子などの有機エレクトロニクスへの応用がすすめられている。[5-8]

図1-4に示すように、有機半導体は低分子系と高分子系に大別され、その中で正孔を輸送するp型半導体と電子を輸送するn型半導体に大別される。[9]主な材料としては炭素の同素体であるダイヤモンドやフラーレン、カーボンナノチューブ、様々な電子材料の中で、分子性化合物の有機材料は電気伝導度を容易に、かつ自由に変えることができるという特徴を有している。無機半導体を代表するSiにおいても導電率を変化させることは可能であるが、それは仕込みの段階での不純物添加によるものであり、温度が下がり固体となつてからの変化は困難である。

有機半導体の強みとして、柔軟性が挙げられる。多くの無機半導体材料は薄膜などの形をもって電子デバイスへ組み込まれるが、材料自体が硬いため、応力によって変形・破断してしまい大きく特性が変化してしまう。一方で、有機半導体材料は分子間が比較的弱い π 結合にて結合しているものや、ポリマーとして得られるものが多く、応力による変形に強く、フレキシブルデバイスへの応用も進められている。[10]

しかし、Siを中心とする無機半導体に関する科学技術は極めて高い到達度にあり、有機半導体は性能においても、信頼性においても格段に劣っている。だからと言って無機半導体のみで十分であり、有機半導体は不必要であるとは言えない。現在、有機半導体デバイスは高性能シリコンデバイスとバイオエレクトロニクスをつなぐ重要な立ち位置にいるとされ、研究開発が進められている。また、有機半導体はシリコン半導体エレクトロニクスを置き換える技術を提供するものではなく、それを補強・補完するものとされ、未来の高度エレクトロニクス技術を構築するための基盤技術を提供するものになると期待されている。[4]

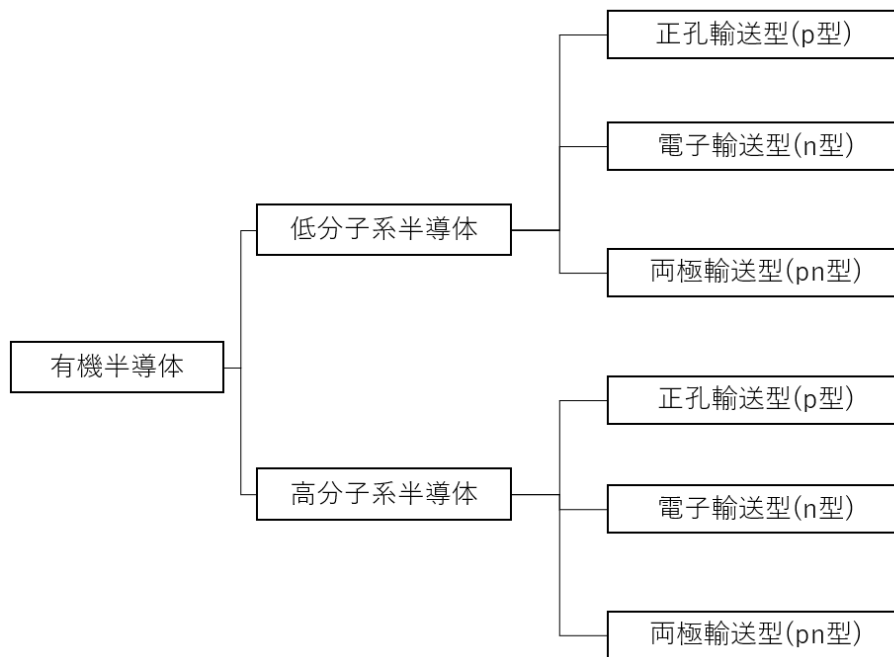


図 1-4 有機半導体の分類

1.2 ナノテクノロジーについて

「ナノテクノロジー」の「ナノ」は「nanometer」のことを指し、ナノテクノロジーは 10-9mm スケールの大きさに関する技術分野のことを意味する。ナノテクノロジーの標準化に基づき、扱う材料やデバイスの三次元寸法の少なくとも 1 つが 100nm 未満であることが必要と定義された。素材をナノスケールまで小さくすると、透過性や電気特性、反応性などマクロスケールとは異なる特性を示すことがある。1982 年に「量子ドット、量子細線、量子井戸」の概念が提案から始まり、フラーレン・カーボンナノチューブ(CNT)の発見、走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)の発明、トランジスタ等の電子デバイスの微細化などナノテクノロジーの実現が進んでいる。[11]ナノテクノロジーにより実現できることとして「超集積」、「超機能」、「超敏感」が考えられる。超集積はその名の通り集積密度を増大させ、超高密度メモリや超高密度エレクトロニクスの実現につながる。また、集積の形態も量子ドット結晶やナノ超格子など微細化していくと考えられる。超機能は量子効果や近接効果、サイズ効果により今までにない新機能の発現が考えられる。超敏感は各分野のセンサーや計測機器において力学的、化学的、電氣的に敏感になることが考えられる。これらのことから、今後ナノテクノロジーがもたらす新技術として角砂糖サイズでのテラビットの何倍もの記憶容量や、コンピュータの計算速度を 100 万倍以上の向上、鉄などよりも機械的強度が 10 倍以上の新材料の開発など多岐にわたり予想されている。[12]

1.2.1 バルク材料とナノ材料

エレクトロニクスやバイオテクノロジーをはじめとした先端技術に用いられる材料は、「バルク材料」と「ナノ材料」に大別することができる。この2種類の材料は、固有のサイズによって定義される。バルク材料は3次元すべてのサイズが100 nm以上である材料と定義される、対してナノ材料はどこか1つの寸法が1~100 nmと定義される固有のサイズである。ナノ材料は磁氣的、電氣的、光学的、機械的、触媒的にバルク材料とは異なる優れた特性を有している。例として炭素材料の場合、バルク材料であるグラファイト(黒鉛)は導電体であるのに対し、図 1-5 に示すナノ材料であるフラーレンやカーボンナノチューブでは半導体あるいは金属的な性質が現れる。[13]また、ナノ材料の特徴としてサイズ、形状、合成条件、および適切な機能化を精密に制御することが可能であり、希望通りの調整、設計が可能な材料である。[2]

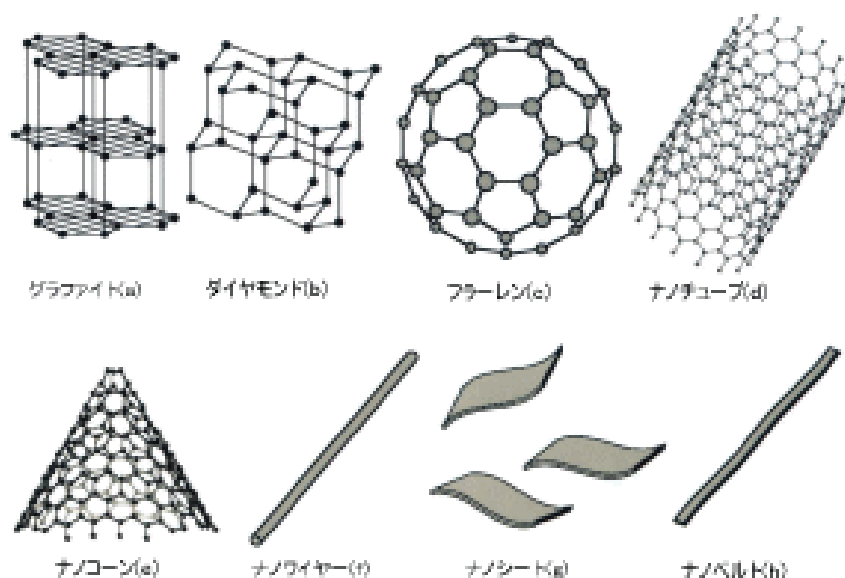


図 1-5 典型的な炭素ナノ物質の構造[13]

1.2.1.1 バルク材料について

電界効果トランジスタなどを始めとした半導体デバイスに用いられるカーボン由来、または他のバルク材料を以下に示す。

1.2.1.1.1 グラファイト(黒鉛)

グラファイトは黒鉛あるいは石墨とも呼ばれ、地球表面に存在する炭素物質のうち、最も安定なものがグラファイトである。図 1-6 に示すような六方晶系、六角板状の結晶を有しており、電子状態は半金属的である。[14]その導電性の高さから、電池やコンデンサ、キャパシタ、導電性ペーストとして印刷回路など様々なデバイスへ応用されている。導電性以外にも潤滑性や耐熱性、耐酸耐アルカリの化学安定性などからあらゆる産業の基礎になる材料として幅広く用いられている。

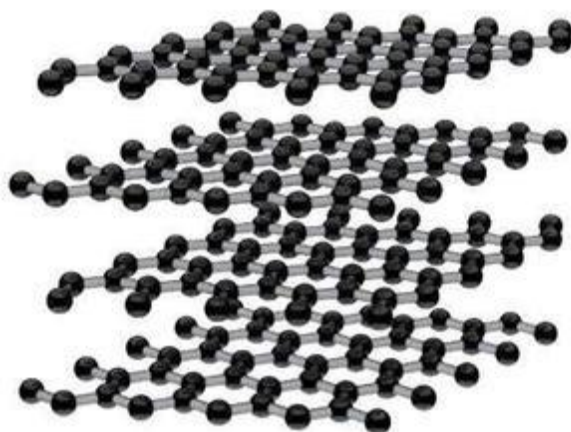


図 1-6 グラファイト

1.2.1.1.2 ダイヤモンド

ダイヤモンドは炭素の同素体の 1 つである。硬くて屈折率が高いという特徴から研磨剤や宝飾品として用いられているが、近年ではワイドギャップ半導体としての用途の開発が進められている。同じ炭素の同素体であるグラファイトやフラーレン、カーボンナノチューブの結晶は六方晶系の構造を有しているのに対し、ダイヤモンド結晶は図 1-7 に示すような「ダイヤモンド構造」と呼ばれる正四面体系の面心立方格子である。そのため、導電性が低く熱伝導率が非常に高いという他のカーボン材料とは異なる特徴を持つ。[14]

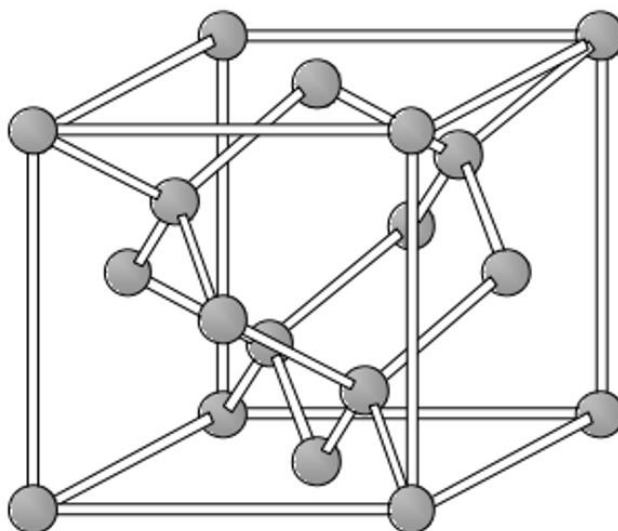


図 1-7 ダイヤモンド

1.2.1.1.3 他のバルク材料

炭素以外でできている、最も代表的な半導体材料として Si が挙げられる。Si は地球上に 2 番目に多く存在する材料である。Si はトランジスタや IC 等に用いられる半導体材料としてのみならず、Si ウェーハとして基板材料としても用いられる。このとき、Si の純度は 99.999999999(イレブンナイン)と非常に高い純度が要求される。また、ホウ素(B)やリン(P)といった不純物を微量添加することにより p 型半導体および n 型半導体のいずれになることが可能であり、1つの材料で pn 接合が可能なることから太陽電池に応用がされている。

Si などの単元素半導体に対し、2 種類以上の元素からなる化合物半導体の代表としてガリウム砒素(GaAs)が挙げられる。GaAs は Si と比較し、電子移動度が大きいため電子をキャリアとする高速・高周波デバイスを作成できることや、価電子帯と伝導帯との間の電子遷移がフォノンを介さない直接型であるため、高効率・高感度な発光・受光デバイスの応用に適している。例としては高電子移動度トランジスタや発光ダイオードなどに利用されている。また、低消費電力で、かつ高速・高周波動作を可能とすることから通信用デバイスへの応用が期待されている。[16]

1.2.1.2 ナノ材料について

現在、ナノエレクトロニクスにおいて主に使用、研究がすすめられているカーボン由来または他の材料を以下に示す。

1.2.1.2.1 fullerene

フラーレンは 1985 年に発見された炭素の同素体、およびカーボンナノ材料の 1 つであり、ナノテク新材料および電子デバイスの最小構成要素になるとして期待されている。フラーレンは C_{60} 、 C_{70} 、 C_{72} 、 C_{76} 、 C_{84} 、 C_{100} のような特定の数の炭素原子からなる他の炭素の同素体と異なる分子である。その中でも、最も多く存在し、広く用いられているものが C_{60} である。 C_{60} は図 1-8 に示すように 60 個の炭素原子が共有結合でサッカーボール状に結びついた形状をしており、小さく、球状で、等方的な材料としてナノ材料分野に新しい展望を与えた。現在では、医薬、化粧品分野や電子材料分野にて用いられている。[2]電気的特性については、 C_{60} は n 型半導体であり、薄膜やナノワイヤー、ナノウィスカー状への形成、化学修飾または他の半導体材料に混合させることで電子デバイスや燃料電池等へ利用されており、現在では単一分子デバイスへの応用が検討されている。[7,8,18]また、この C_{60} 薄膜およびナノワイヤーに対して、光照射[19-23]や電子線照射[24-28]を施すことによって、隣り合う C_{60} 分子間に[2+2]結合などが生じることで導電性が変化することが確認されている。

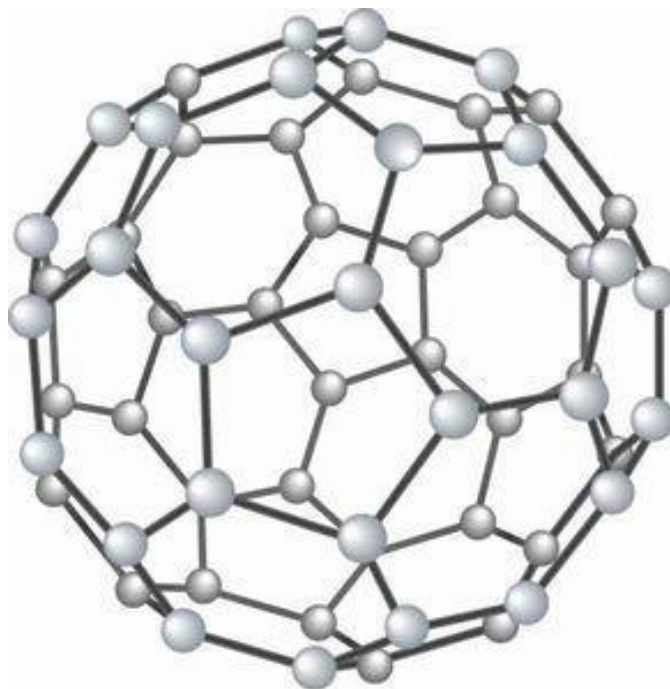


図 1-8 フラーレン(C_{60})

1.2.1.2.2 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(CNT)は 1991 年に発見されたカーボンナノ材料の1つである。CNTは図1-9に示すようにグラフェンシートがロール状に形成された材料であり、グラフェンシートの巻き数によって単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、二層カーボンナノチューブ(DWCNT)、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に分類される。単層CNTが金属的な挙動か半導体的な挙動になるかはグラフェンシートの巻き方、構造に依存する。CNTは化学安定性、ナノサイズ、高い電気伝導性・熱伝導率、引張強度など優れた特徴を有しており、電界効果トランジスタやリチウムイオン電池などへの応用が行われている。[2]

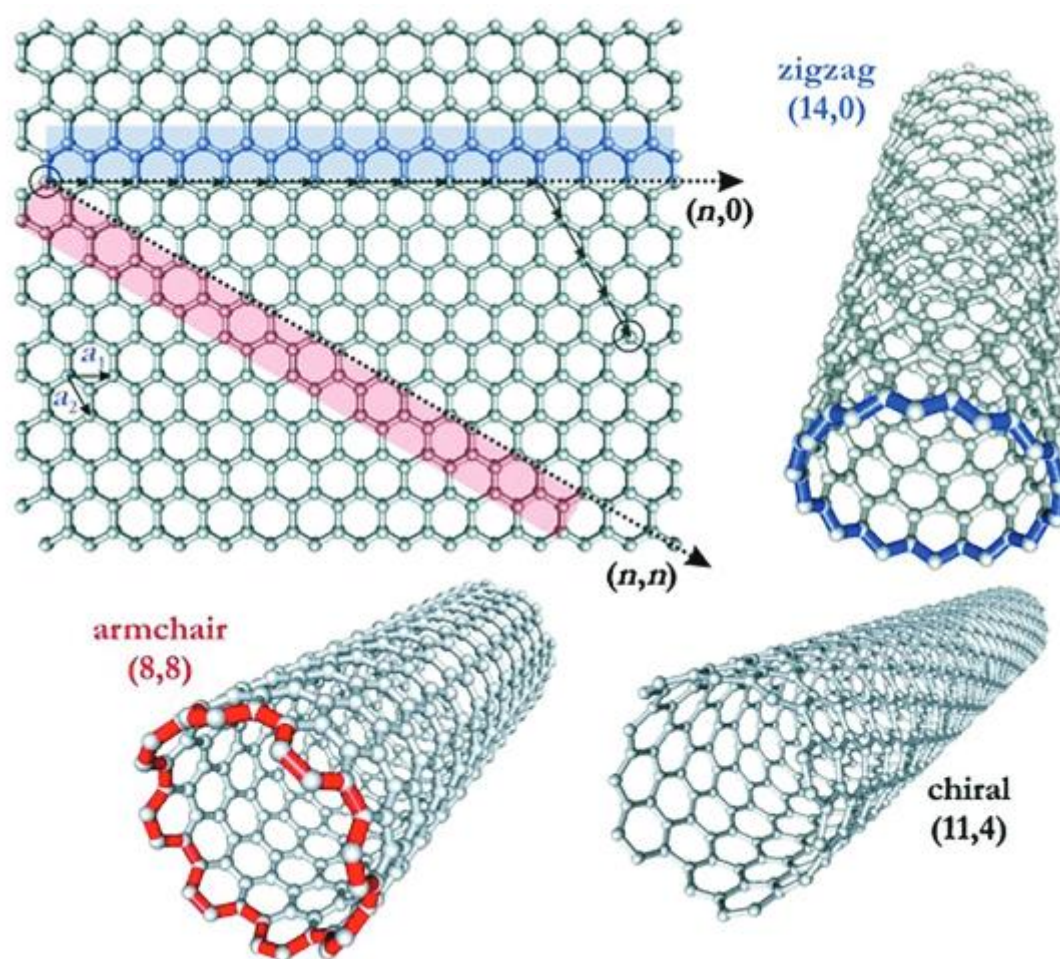


図1-9 カーボンナノチューブ[2]

1.2.1.2.3 グラフェン

グラフェンは2004年にグラファイトから分離されたカーボンナノ材料の1つである。グラフェンは図1-10に示すようにハニカム状の格子でできた2次元炭素原子平面シートであり、最も薄い材料の1つである。グラフェンは優れた機械的強度、透過性、高い熱伝導率・電子移動度などの特徴を有している。そのため、バッテリーや太陽電池、電界効果トランジスタ、センサー等のデバイスへの応用が進められている。[2]

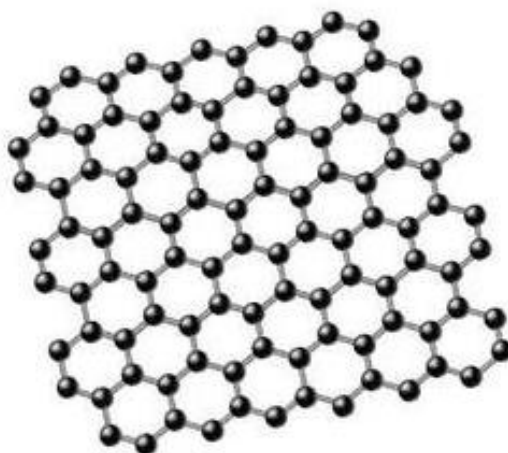


図 1-10 グラフェン

1.2.1.2.4 他のナノ材料

他のカーボンナノ材料としてナノダイヤモンドが挙げられる。ナノダイヤモンドは1960年代には発見されていたが、1990年代後半から本格的に利用され始めた。ナノダイヤモンドとは粒径100 nm以下の単結晶ダイヤモンドのことを指し、優れた光学特性や機械特性、高い比表面積、豊かな表面構造を有している。また、豊かな化学表面反応を示すため、多くの官能基が存在し、それぞれ目的の用途に応じた機能化を行うことでセンサー製造や環境修復、バイオ医療分野などへ応用される。[2]

カーボン以外のナノ材料として銀ナノワイヤーが挙げられる。銀ナノワイヤーはその名の通り銀をワイヤー状に形成したもので、銀ナノワイヤーのネットワークは優れた加工性、透過性、導電性を有している。これらの特性から、現在主流であるITO(酸化インジウムスズ)の代替材料としてフレキシブル透明導電膜に用いられる。[29]

1.3 フラーレンの結晶性制御

フルーレンを用いて光および有機エレクトロニクスデバイスを実現するためには、1次元、2次元、3次元のフルーレン集合体の秩序化・組織化は不可欠な要素である。[2]C₆₀を薄膜、またはナノワイヤー状へ形成するために用いられる方法の例を以下に示す。

1.3.1 真空蒸着法

真空蒸着法は、図 1-11 に示すように真空中で成膜させたい材料を加熱し、熔融・蒸発または昇華させることで、機材や基板の表面に蒸発、昇華させた原子または分子を付着・堆積させることにより薄膜を形成する技術である。[30]蒸発源にはジュール熱を用いて材料を蒸発させる抵抗加熱蒸着源、電子ビームを用いて材料を蒸発させる電子ビーム蒸着源、そのほか高周波誘導加熱蒸発源、ホローカソード蒸発源などの蒸発源がある。

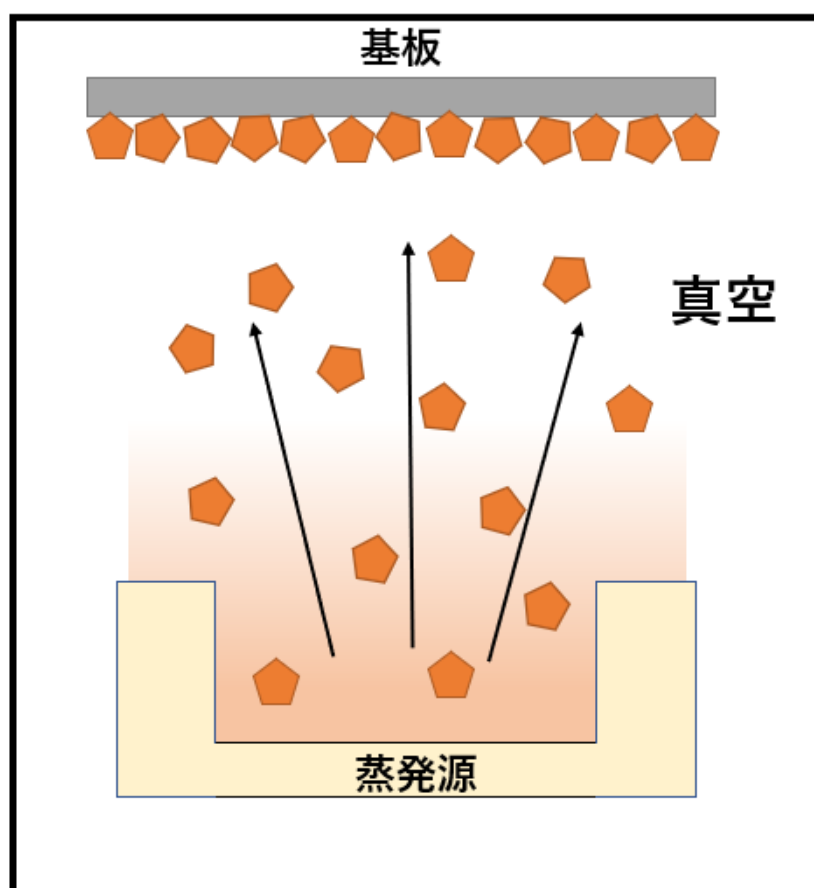


図 1-11 真空蒸着法

1.3.2 イオンプレーティング法

イオンプレーティング法は、真空蒸着などのように真空中で金属や酸化物などの蒸発により薄膜を形成させるとき、蒸発分子をイオン化することにより、粒子の運動エネルギーを増価させ、薄膜特性、密着性、反応性などを高め成膜する手法である。したがって、真空蒸着とプラズマや電子を用いたイオン発生機構を組み合わせたものである。

蒸発粒子が基板の上に到達したときに、運動エネルギーの大きさにより図 1-12 に示すような挙動を示す。この挙動を順に列記すると、①粒子は基板に降り積もるように蓄積し、薄膜を得る。②基板に到達した粒子は基板表面を自由に動き回り、最も安定した位置に落ち着きながら薄膜を形成する。③イオンの衝突により、基板上的原子や分子を飛び出させる。(スパッタリング現象)④蒸発粒子がイオンとなり、基板の中に入り込んでいく。(イオン注入現象)、となる。イオンプレーティング法では、この①～④を同時に起こしながら薄膜を形成していく。

イオンプレーティング法の概要図を図 1-13 に示す。イオンプレーティングの特徴として、前処理としてのプラズマによる表面改質や、蒸発粒子のイオン化による薄膜の密着性や特性の制御、イオン化および励起粒子の生成によるガス分子との化学反応性の向上、有機ガスや有機物を用いることによって有機・無機複合膜の形成が可能、などの点が挙げられる。

[31]

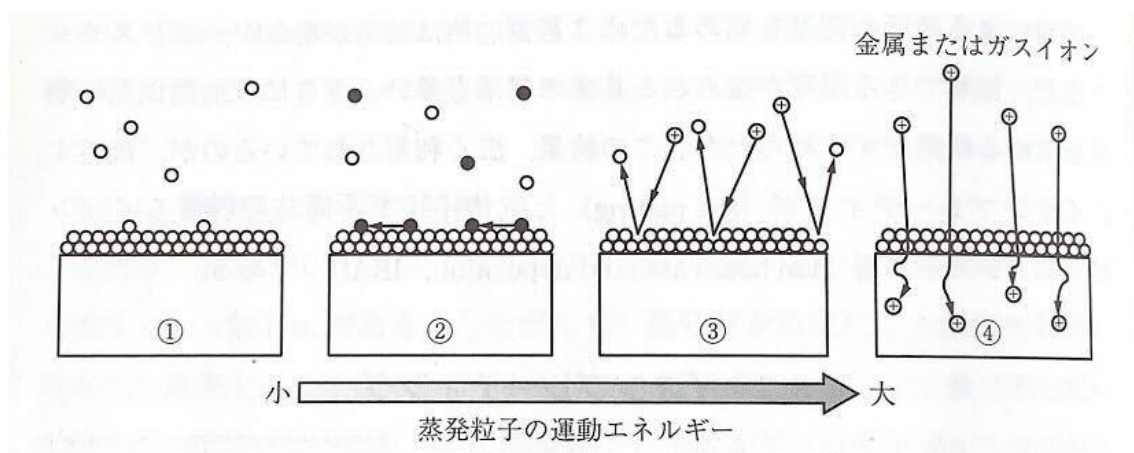


図 1-12 基板表面に到達した粒子の挙動

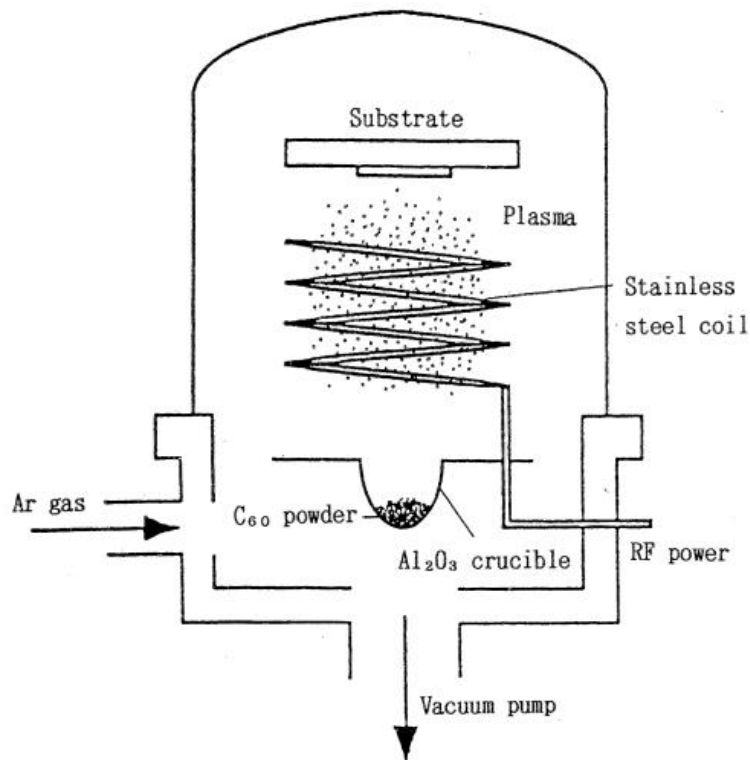


図 1-13 イオンプレーティング法による C_{60} 蒸着[32]

1.3.3 液-液界面析出法(LLIP 法)

液-液界面析出法(LLIP 法)は、わずかに相互溶解する 2 溶媒を接触させ、その液-液界面にて結晶粒子を析出させ、成長させる晶析法の 1 つである。この方法は 2 つの異なる溶媒の界面で結晶を析出させるため、非対称な結晶粒子を作成することができる。さらに、接触時間や溶媒の濃度、温度、光照射、溶媒の種類、溶媒の比率、液-液界面の面積などにより析出する結晶のパラメータを制御できる。[33]例としてフラーレンの場合では、良溶媒としてトルエン、貧溶媒として IPA を用いる。このとき、フラーレンはトルエンに対して易溶であり、IPA に対しては難溶である。このフラーレンを十分に溶かしたトルエンと IPA の 2 液を接触させたとき、相互に拡散するため、良溶媒の減少と貧溶媒の流入が同時に起こることで溶質物質であるフラーレンが界面近傍にて過飽和状態となり、析出が起こる。操作温度においてこの条件を満たすことができれば、多くの物質に対してこの液-液界面析出法を用いることができる。加えて、この方法は常温・恒温での作業が可能であり、結晶の析出場および成長場を液-液界面に限定しているため、過飽和度の偏りが小さく、結晶形態制御法として有用な手段の 1 つであると言える。これまでの晶析方法では得られない非対称な粒子形状を利用して作製できる新規機能性材料の創作の場として応用が広がると考えられる。[34]

1.4 従来のメモリデバイス

近年、情報化社会の発展により不揮発性メモリは我々の生活の中で欠くことのできない存在となっている。例として、公共交通機関を利用する際に使用する非接触型の IC カードや定期券には強誘電体メモリや EE-PROM が用いられている。また、スマートフォンやデジタルカメラ、USB メモリには大容量のフラッシュメモリが用いられている。これらの大部分のニーズに応じてきたものが、フラッシュメモリに代表される MOS 型の不揮発性メモリである。

しかし、取り扱う情報量の劇的な増大に伴いデータの書き換えや読み出しにかかる電力の増加、データにアクセスするために必要となる時間が課題となっている。このような課題を踏まえ、高速かつ低消費電力での動作が可能な不揮発性メモリの開発が盛んに行われている。その代表格として、強誘電体メモリ (FeRAM)、磁気抵抗変化メモリ (MRAM) があり、それを追いかけるように相変化メモリ (PRAM) や抵抗変化メモリ (ReRAM)、有機メモリの研究が進められている。

1.4.1 不揮発性メモリ

ここで、既存のフラッシュメモリに代わる不揮発性メモリとして注目されている MRAM, FeRAM, PRAM, ReRAM について説明する。

1.4.1.1 磁気抵抗変化メモリ (MRAM)

MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) は磁気トンネル接合 (MTJ) の時期の方向を平行 (P) 状態から反平行 (AP) 状態へ、あるいはその逆へ変更することで動作する。MRAM は書き込みに磁気反転という材料劣化を伴わない現象を利用するため耐久性は無制限であり、高速な読み書きも可能である。しかし、微細化に伴い書き込み電流の増加が問題とされている。大容量化には時期書き込みによらないスピン注入書き込み方式を用いたスピン RAM の研究が盛んに行われている。 [35,36]

1.4.1.2 強誘電体メモリ (FeRAM)

強誘電体の外部から電界を加えることで発生した分極が、電界を取り去った後も残る性質を利用して開発されたものが FeRAM (Ferroelectrics RAM) である。高速でデータを書き込むことができ、書き換え電圧が低く、また書き換え回数も多い。しかし、プラチナ (Pt) やイリジウム (Ir) などの微細化に不向きな電極材料を必要とするため大容量化には不向きである。FeRAM は IC カードや電子タグに使用されることが多い。 [37,38]

1.4.1.3 相変化メモリ (PRAM)

PRAM(Phase change RAM)は CD-RW 等の光学記録ディスクと同様に物質の相変化を利用して記憶を行う。PRAM ではジュール熱による相変化で書き込み，結晶状態の違いによる電気抵抗により読み出しを行う。微細化により相変化に必要なジュール熱が小さくなるために高集積性に優れ，大容量化が可能とされている。しかし，書き換え時に進行する組成偏析により耐久性が制限されている点に課題がある。 [39]

1.4.1.4 抵抗変化メモリ (ReRAM)

抵抗変化メモリ (Resistive RAM)は絶縁体である酸化物材料が突然スイッチングを起こし，導電状態へ移行するという抵抗スイッチング現象を利用したメモリデバイスである。図 1-14 に示すように，ReRAM は NOR Flash メモリと比較して，書き換え速度にかかる時間は4桁以下と極めて高速である。また，PRAM と比較しても，速度・消費電力の観点から優位であることが示されている。このように ReRAM は高いポテンシャルも有している。 [40]

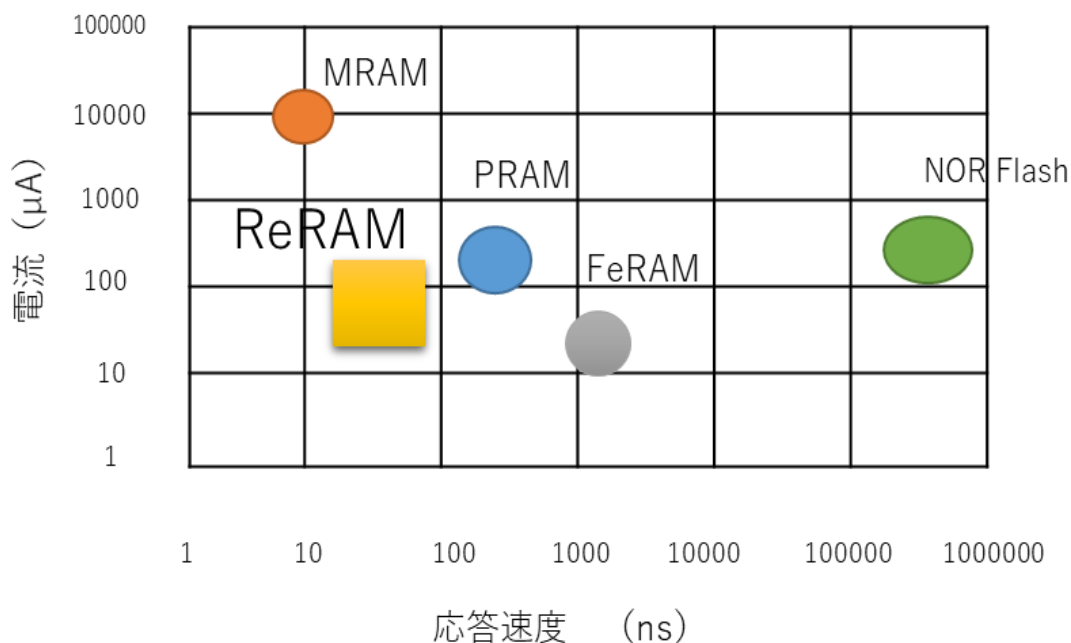


図 1-14 各種不揮発性メモリの駆動電流と動作のベンチマーク [40]

1.4.2 抵抗変化メモリの動作

はじめに ReRAM の動作に関する基本的な概念と用語を説明する。高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチングは“セット”と呼ばれる。逆に、低抵抗状態から高抵抗状態へのスイッチングは“リセット”と呼ばれる。この高抵抗状態をメモリの“0”，低抵抗状態を“1”と定義することにより，情報を不揮発で，かつ書き込みや読み出しが容易なメモリとして用いることが可能となる。

図 1-15 に示すように，ReRAM のスイッチングタイプにはユニポーラ型とバイポーラ型の 2 種類が存在する。ユニポーラ型はスイッチング方向が印加電圧の極性に依存しないモードであるため，セット/リセットが同じ極性で発生する。また，正負量電極で対称に発生するユニポーラスイッチング対応をノンポーラスイッチングモードと呼ぶ。これに対して，バイポーラ型とはスイッチング方向が印加電圧の極性に依存するモードであるため，セットは一方の極性で，リセットはその逆極性で発生する。

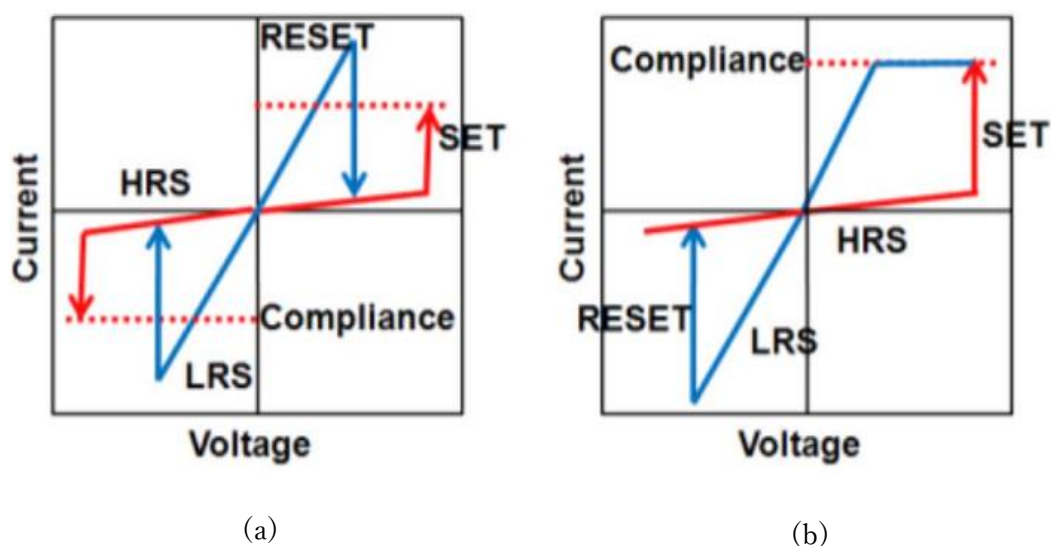


図 1-15 ReRAM の I-V 曲線の概略図(a)ユニポーラ型(b)バイポーラ型

1.5 研究の背景, 問題点

近年の半導体デバイスの動向は情報化社会の発展に伴い, 図 1-16[41]に示すようなメモリデバイスの微細化によるデータ容量の大容量化や, 図 1-17[42]に示すようなトランジスタの微細化によるICの高集積化が求められている. 従来の半導体デバイスの作成の際には, 半導体材料としてガリウム(Ga), インジウム(In), タンタル(Ta)などのレアメタルが用いられることがある. また, 主にメモリデバイスなどの電極材料に白金(Pt)や金(Au)を始めとした貴金属が用いられている. これにより, 半導体デバイスのコストの上昇やレアメタルの埋蔵量, レアメタルを採取する際の環境負荷などの問題が挙げられる.

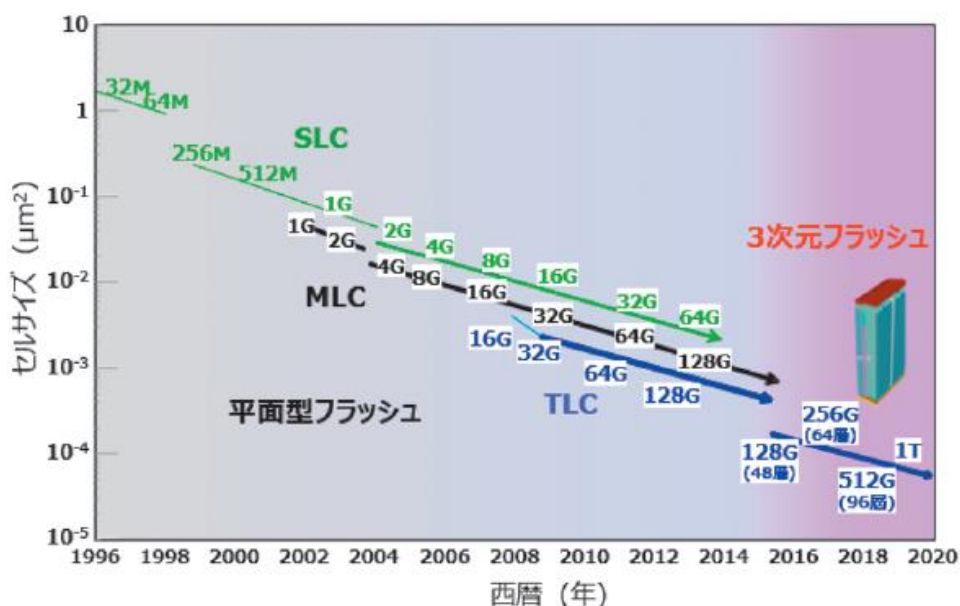


図 1-16 フラッシュメモリのセルサイズと容量の変遷

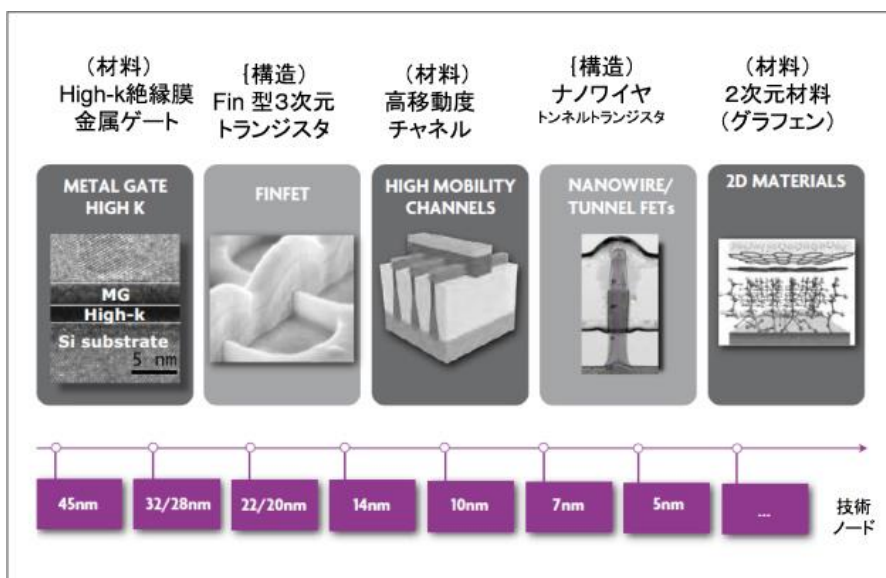


図 1-17 トランジスタの微細化ロードマップ

そこで、我々はカーボンナノ材料であるフラーレン(C₆₀)に着目した。フラーレンはナノエレクトロニクス分野において代表的な材料の1つであり、固有のサブナノメートルサイズから電子デバイスの最小構成要素になると期待されている。[33]現在では、フラーレンを他の半導体材料に混合させ、太陽電池やトランジスタ、燃料電池などに組み込むことで特性向上を図る研究や、図 1-18 のようなフラーレン単一分子デバイスの研究開発が進められている。[43]

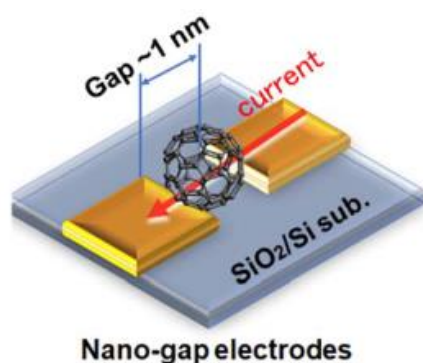


図 1-18 フラーレン単一分子デバイス

また、フラーレンはカーボン材料であるため、地球上にありふれた材料であり、レアメタル材料と異なり埋蔵量問題や環境負荷も少ない。このほかに、フラーレンは医療や美容、食品の分野でも用いられているため、毒性などの人体への悪影響も低いと言える。

フラーレンをデバイスに組み込む方法の1つとしてナノワイヤー状への形成がある。フラーレンナノワイヤーの特徴として、バイアス電圧を印加することによって隣り合うフラーレン分子同士が二量体化または脱二量体化することが可能というものがある。つまり、電圧の印加により、低抵抗状態と高抵抗状態の2つの抵抗状態に変化するスイッチング特性を有している。このスイッチング特性を利用し、不揮発性メモリである抵抗変化メモリ(ReRAM)への応用が可能だと考えた。

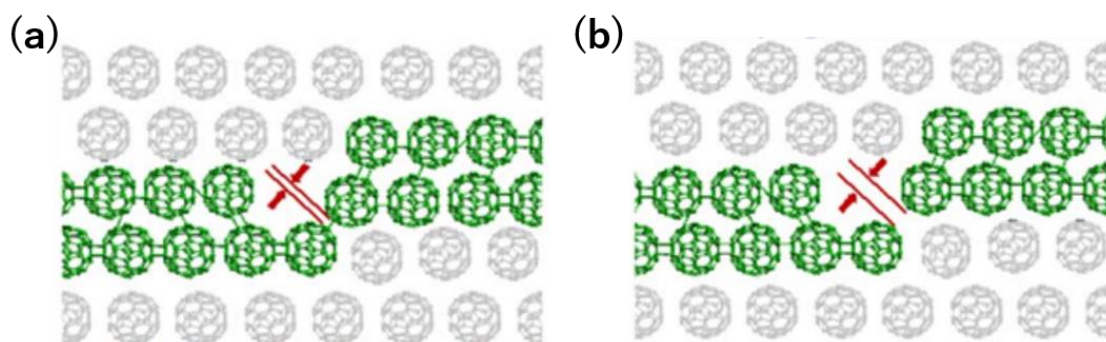


図 1-19 バイアス電圧による C₆₀ ナノワイヤーの(a)二量体化、および(b)脱二量体化[33]

1.6 先行研究および研究目的

先行研究[33]では、フラーレンナノワイヤーを用いた 2 状態の抵抗スイッチングを確認した。その際、溶液内で自己成長した直後のナノワイヤーは導電性が非常に低いため、ポリマー化処理が不可欠であった。そこでポリマー化処理として、ナノワイヤーに対して電子線を照射することにより、ナノワイヤーの導電性を著しく向上させた。しかし、電子線照射によるナノワイヤーの導電性変化と構造変化の関係は明らかになっていない。また、ナノワイヤーは溶液中にて自己成長させるため、溶液由来の不純物残差の影響が示唆された。[44]そのため、不純物除去のためのアニール処理が必要となる。

本研究では、溶液中で自己成長させたフラーレンナノワイヤーに対して、ポリマー化処理のための電子線照射、不純物低減による導電性変化のためのアニール処理を施した。この処理前後の電気特性の評価、および処理による電気特性とナノワイヤーの構造変化の関連性を見出すことを目的とした。

第2章 実験方法

2.1 試料作成方法

本実験における薄膜の成膜は真空蒸着装置および電子ビーム蒸着装置を用いて行った。使用する基板は予めダイシングソーを用いて1インチ×1インチにカットしたSi基板(熱酸化SiO₂, 膜厚1μm)を使用した。

2.1.1 基板洗浄

始めに、試料の作成に用いるSi/SiO₂基板(酸化膜の膜厚1μm)およびテンパックスガラス基板の洗浄を行った。基板の洗浄にはアセトン、IPAの順番で基板を浸して5分間超音波を行った。その後、基板に対しエアブローを行うことで付着したIPAを除去し、基板表面に対してUV照射を5分間行った。この工程を行うことにより、基板表面に付着した有機物質等の汚染物質を除去することが可能となる。



図2-1 アセトン，IPAを用いた超音波洗浄風景

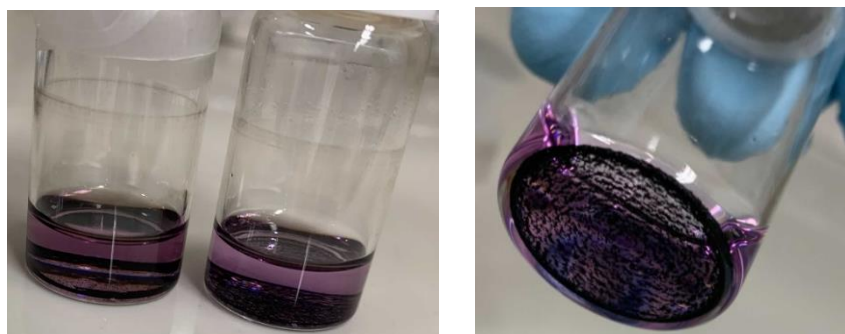


图 2-2 UV 照射風景

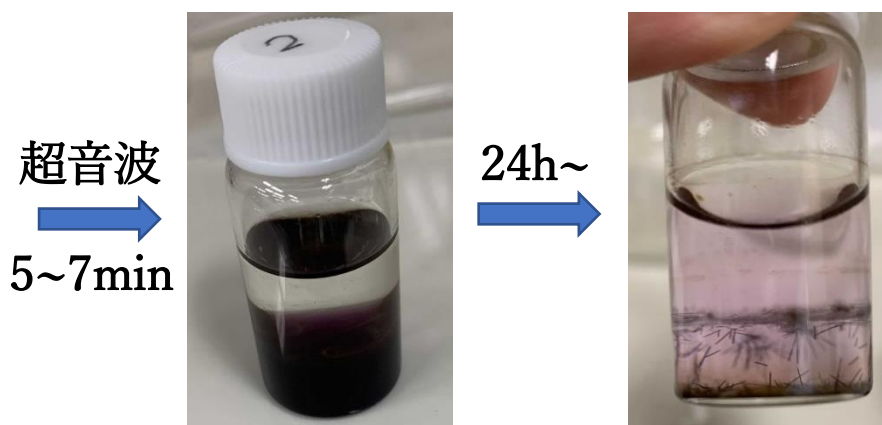
2.1.2 溶液作成

本実験では、 C_{60} をナノワイヤー状に形成するために LLIP 法(Liquid-Liquid Interfacial Precipitation, 液-液界面析出法)を使用した。LLIP 法は比重の異なる貧溶媒と良溶媒を用いて2つの溶媒の界面でフラーレンを自己形成させる方法である。

LLIP 法による C_{60} ナノワイヤーの作成手順を図 2-3 に示す。溶液作成手順としては初めにガラス小瓶に C_{60} 粉末(4 mg)とトルエン(2 ml)を入れ、数分間超音波にかけ攪拌を行った。この際、溶解度に偏りがあると C_{60} ナノワイヤーの自己成長が半端になることや、得られない可能性があるため十分に注意する。 C_{60} 粉末が十分に溶媒に溶けたことを確認した後、IPA(4 ml)を加えた。注意点として液-液界面にてナノワイヤーを自己成長させるため、IPA を加える際にトルエンと混ざらないように慎重に加えることを留意する。トルエンの層と IPA の層ができていることを確認した後、室温環境にて 24 時間放置した。このとき、衝撃等が加わらないように注意する。このトルエン+ C_{60} パウダーの溶液と IPA の液-液界面にて C_{60} の結晶が自己成長し、24 時間経過後、 C_{60} ナノワイヤーが形成された。この溶液を Si 基板上に塗布し、十分に乾燥させた。



(i) C_{60} パウダー+トルエン



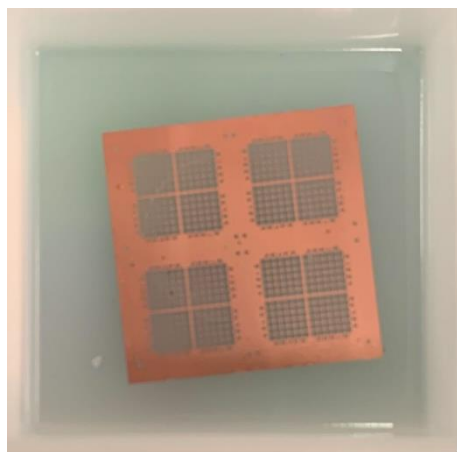
(ii) IPA+(i)

(iii) C_{60} NW

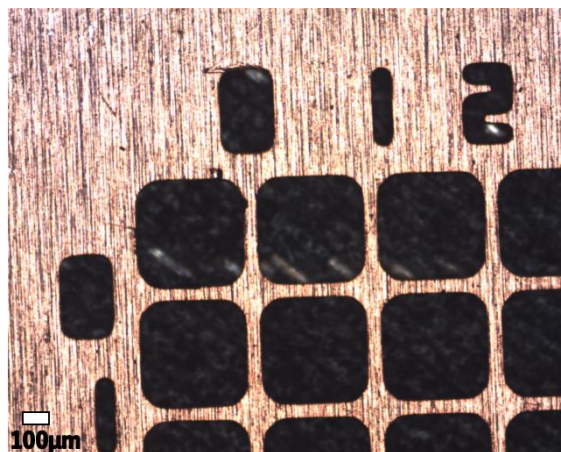
図 2-3 LLIP 法による C_{60} ナノワイヤーの作成手順

2.1.3 電極成膜

本実験の試料における電極部分は抵抗加熱型真空蒸着装置および電子ビーム蒸着装置を用いてCuを製膜した。走査型電子顕微鏡を用いて観察したフラーレンナノワイヤーの直径が約 710 ± 320 nmであるため、電極の膜厚は700 nmを目安とした。図2-4に示す金属マスクを用いて、Si基板上に塗布したC₆₀ナノワイヤーが電極間に架橋するように成膜を行った。



(a) 金属マスク外観図



(b) 金属マスク顕微鏡観察図

図 2-4 電極用金属マスク

2.1.3.1 抵抗加熱型真空蒸着装置

本実験の電極成膜の際に、真空蒸着装置である抵抗加熱型真空蒸着装置を用いて Cu の成膜を行った。図 2-5 に抵抗加熱型真空蒸着装置の外観図を示す。



図 2-5 抵抗加熱型真空蒸着装置の外観図

2.1.3.1.1 抵抗加熱型真空蒸着装置の原理

抵抗加熱型真空蒸着装置は、高真空下(10^{-2} Pa \sim 10^{-5} Pa)において高融点金属(W, Mo, Ta など)や各種発熱材料の両端に電圧を印加して電流を流し、ジュール熱によって蒸着させた金属材料等を加熱し、蒸発させ基板上に堆積させる方法である。

抵抗加熱により蒸発させられる材料には金(Au)や銀(Ag)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)などの比較的低い温度で蒸気圧の高くなる材料に限られる。また、化合物については蒸発させられる材料が少ないため、フッ化マグネシウム(MgF_2)、一酸化ケイ素(SiO)などに限られる。高真空中でプロセスを行うため、発熱体への酸化反応は生じないが、薄膜材料と発熱体の組み合わせによっては、加熱によって合金化してしまい、その部分の融点が下がり溶断してしまうことがあるため、材料によっては注意が必要である。[45]

2.1.3.2 電子ビーム蒸着装置

抵抗加熱型真空蒸着装置の他に、材料の蒸発源は異なるが、同じ真空蒸着法である電子ビーム蒸着装置を電極成膜の際に用いた。図 2-6 に電子ビーム蒸着装置の外観図を示す。



図 2-6 電子ビーム蒸着装置の外観図

2.1.3.2.1 電子ビーム蒸着装置の原理

電子ビーム蒸着装置は、高真空下(10^{-2} Pa \sim 10^{-5} Pa)において電子銃により電子ビームを照射しターゲットを蒸発させ基板へ成膜を行う。

加熱蒸発させてターゲットを蒸着する方法としては抵抗加熱法や誘導加熱法などがあるが、電子線ビーム蒸着法は加熱源が電子の運動エネルギーであり、直接蒸発材料を加熱するため、効率が良い。電子ビームの電力密度は大きく、抵抗加熱法や誘導加熱法の加熱法では蒸発させることの出来ない高融点金属や融点の高い金属酸化物の蒸発が可能である。加えて、電子ビームにより瞬時に加熱や出力変更ができるため、抵抗加熱法や誘導加熱法では難しい緻密な膜厚制御が可能である。電子ビームをある一定範囲に高速にスキャンすることができ、蒸発材料に最適な電力密度でビーム照射ができる。電子ビームは 270 度または 180 度偏向されて蒸発材料に照射される。ルツボや蒸発源を複数用いる事により、1 回のプロセスで多層膜の成膜が可能。電子ビーム発生 の原理としては金属タングステン製のフィラメントを加熱することにより、熱電子放出が行われる。放出された電子を引き出して電極を用いて、るつぼに照射する。フィラメントには電流が数十 A、電圧は数 kV 印加されている。るつぼ側は接地されているためフィラメントとるつぼ部分の電位差により電子ビームによる電流が流れる。電子ビームは磁界や電界用いることによって精度良く制御することができる。

電子銃から放射される加速電圧 10kV~50kV の電子線は、物質表面からわずか数 μm しか侵入しないため、蒸着材料は表面のみが加熱される。これによりヒーター材料やるつぼとの反応がなく、高純度膜が得られる[46]。また、るつぼや蒸着ターゲットを複数用いることにより 1 回のプロセスで多層膜の成膜が可能である。図 2-7 に電子ビーム蒸着装置の概略図を示す。

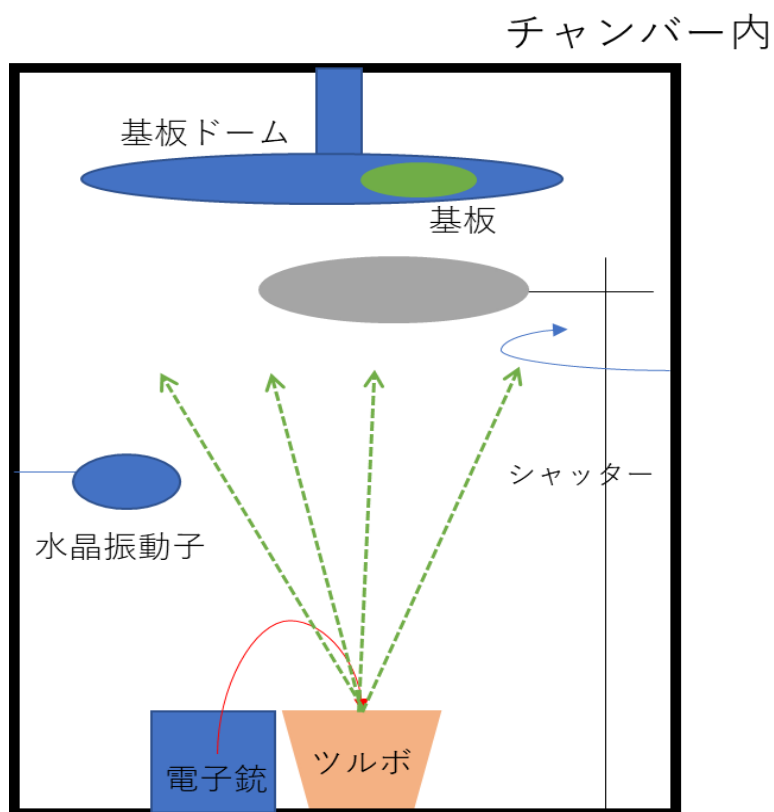


図 2-7 電子ビーム蒸着装置概略図

2.2 電子線照射処理

自己成長直後のフラーレンナノワイヤーは非常に高い抵抗値を示すため、導電性向上のためのポリマー化処理が不可欠である。[33,43]そこで本研究では、フラーレンの導電性向上のためにナノワイヤーに対し、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて電子線照射を行い導電性の向上を図った。図 2-8 に SEM を用いたフラーレンナノワイヤーに対する電子線照射概要図を示す。電子線照射の条件は、すべて共通で倍率：230 倍、作動距離：15 mm、スポットサイズ：60 とし、3.2 項では加速電圧を 15 または 30 kV、照射時間を 12 または 24 時間で変化させてナノワイヤーに対して電子線照射を行った。3.4 項では加速電圧 30 kV、照射時間を 12 時間で電子線照射を行った。

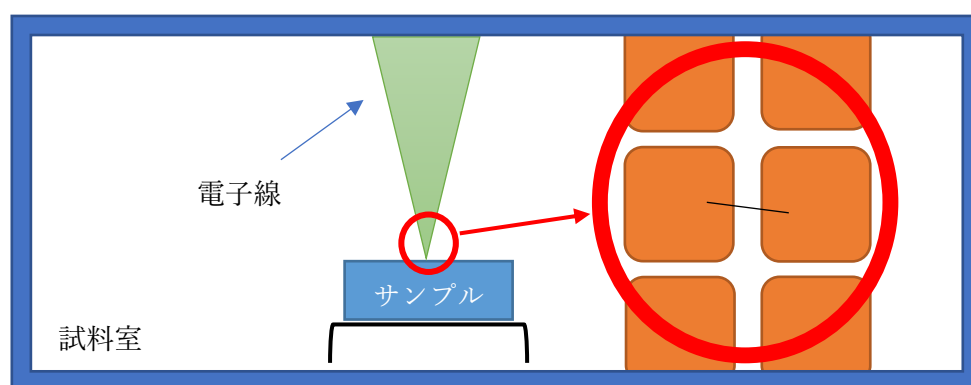


図 2-8 ナノワイヤーへの電子線照射概要図

2.3 アニール処理

本研究では LLIP 法にて自己成長させたフラーレンナノワイヤーを用いるが、有機溶媒を用いて溶液中で成長させているため、溶液由来の不純物残渣の低減が必要となる。[44]そこで本研究では、図 2-9 に示す急速熱アニール装置(Rapid Thermal Annealing : RTA)を用いて、試料に対してアニール処理を施し、溶液由来の不純物低減を図った。アニール条件として、アニール雰囲気は N_2 、アニール処理時間は 180 分、アニール温度は $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。

また、不純物低減については、図 2-s に示す示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いて、熱による C_{60} ナノワイヤーの重量変化を測定した。TG-DTA の測定条件をアニール条件と揃えるために、溶液を蒸発させて取り出した C_{60} ナノワイヤー 5.1 mg を白金版に入れて装置にセットし、 N_2 を 100 ml/min で流しながら $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで温度を徐々に上昇させていき、その際の重量変化を測定した。TG-DTA を使用する際は、微小重量計に対する外乱を抑制するために、測定中は振動を起こさないように留意する。



図 2-9 急速熱アニール装置の外観図



(a)



(b)

図 2-s 示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)の(a)外観図および(b)試料ホルダー部

2.4 試料評価方法

電極成膜を行った処理を施していない自己成長直後の C_{60} ナノワイヤー、および SEM にて電子線照射を行ったナノワイヤー、アニール処理を行ったナノワイヤー、アニール処理後に電子線照射を行ったナノワイヤーに対する電気特性および構造評価を行う方法を以下に示す。

2.4.1 電流-電圧(I-V)特性評価

半導体パラメータアナライザを用いて図 2-10 に示すような電極間に架橋している処理を施していないナノワイヤーまたは、処理後のナノワイヤーの二端子測定により電気特性を評価した。I-V 特性測定の際、印加電圧を 0 V から徐々に上昇していき、20 V に到達した後、0 V へ減少していくプログラムを作成した。その電圧印加時の電流値を読み取ることで I-V 特性の測定および評価を行った。大気環境、室温にて I-V 特性の測定を行った際に使用した測定プローバの外観図を図 2-11 に示す。

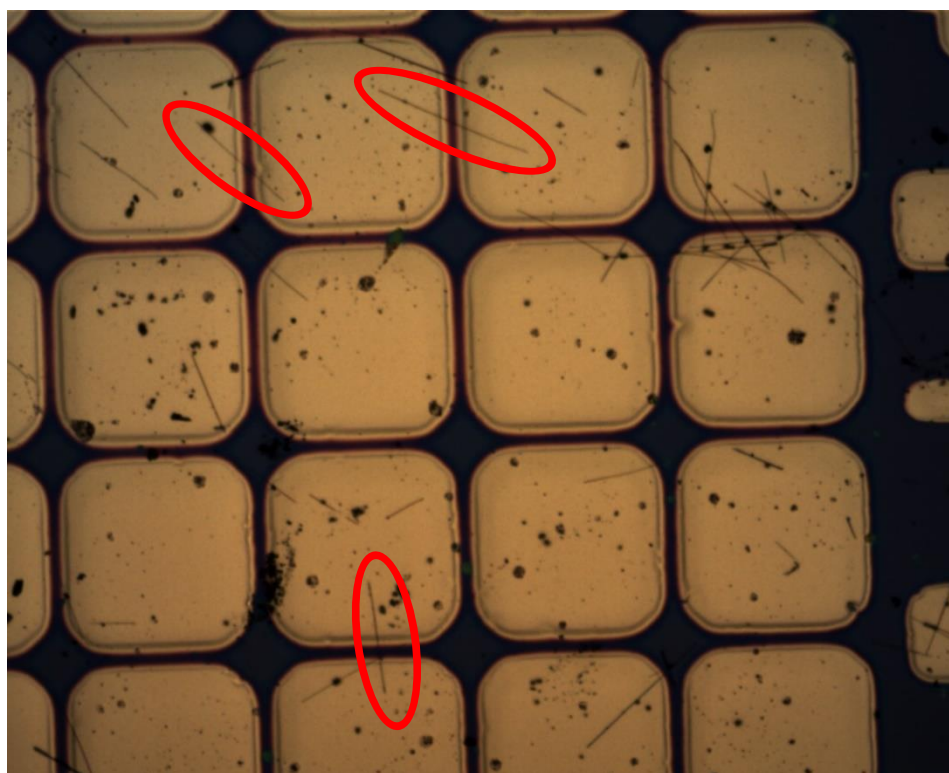


図 2-10 電極間に架橋した C_{60} ナノワイヤー

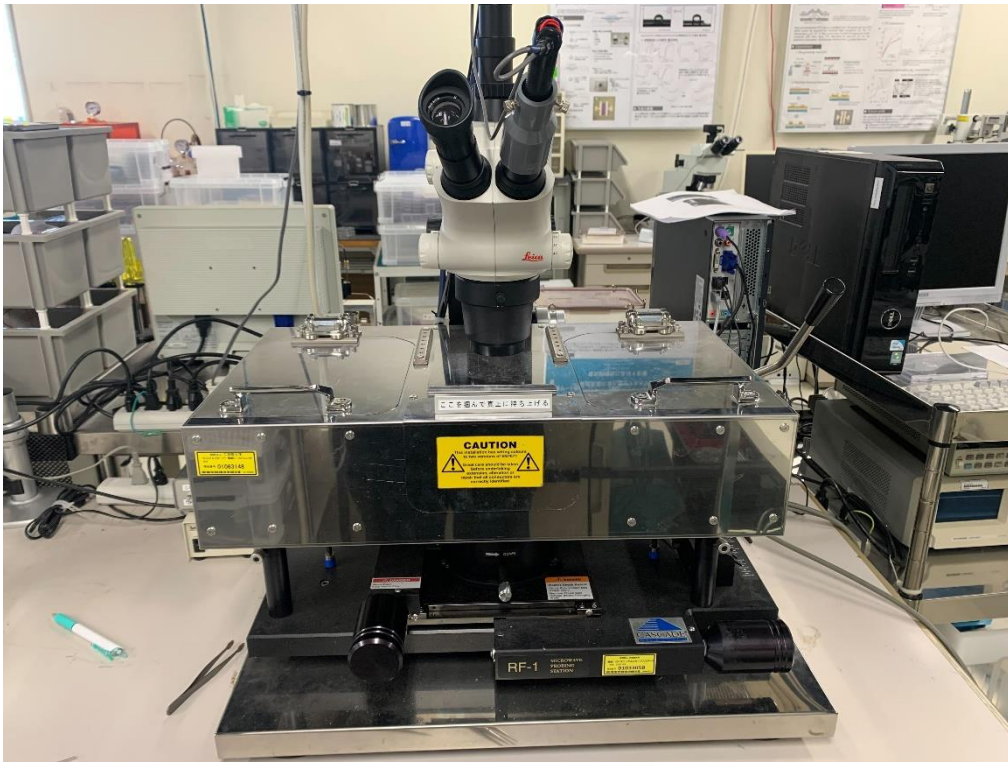


図 2-11 大気プローバの外観図

2.4.2 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)は本研究において、作成した C₆₀ ナノワイヤーの観察および2.2項の導電性向上のための C₆₀ ナノワイヤーに対する電子線照射処理に使用した。図 2-12 に本研究に使用した SEM の外観を示す。また、SEM を用いての C₆₀ ナノワイヤーの観察図の例を図 2-13 に示す。



図 2-12 SEM の外観

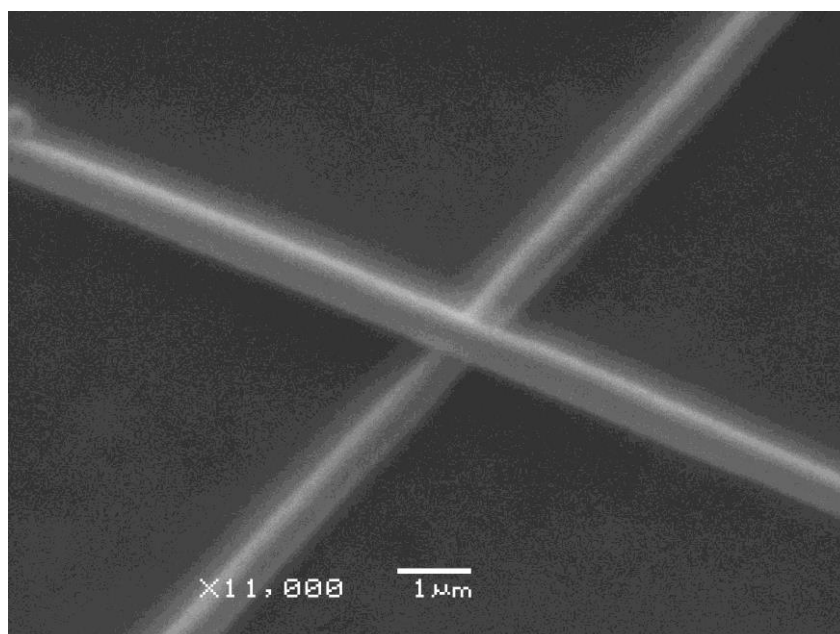


図 2-13 SEM による C₆₀ ナノワイヤーの観察図

2.4.2.1 走査型電子顕微鏡の原理

走査型電子顕微鏡(SEM)は電子顕微鏡の1つであり、図2-14のように観察試料に対して電子線を照射した際に発生する二次電子により観察を行う。二次電子は入射電子によって試料内部の電子が隆起されたものであり、保有エネルギーは入射電子のエネルギーに関係なく数十 eV 以下と低いため、二次電子の発生深さは 10 nm と低く試料表面情報をもたらす。ただ、後方拡散電子、吸収電子などの影響を受け高加速電圧だと導電性が低いものを試料にすると電子が試料に溜まりチャージアップを起こしてしまい、正確な測定ができない。[47]

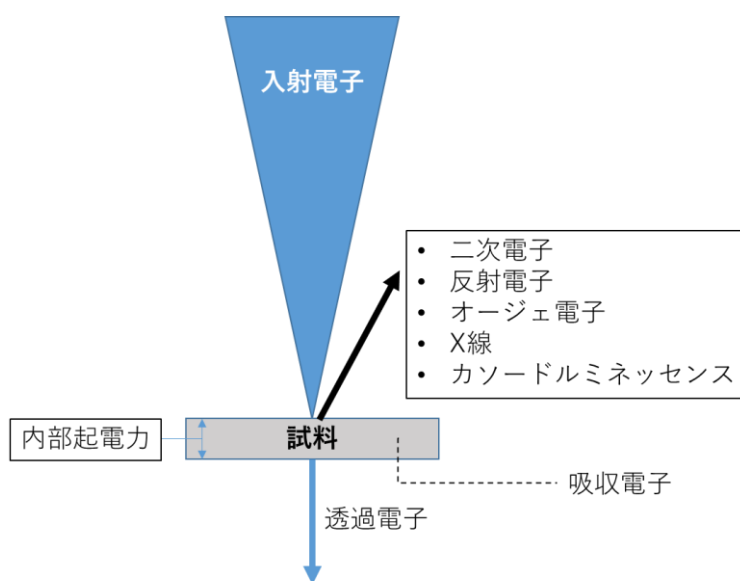


図 2-14 電子線照射[48]

2.4.3 Raman 分光顕微鏡

Raman 分光顕微鏡を用いて処理を施していないナノワイヤーまたは、処理後のナノワイヤーの構造評価を行った。図 2-15 に Raman 分光顕微鏡の外観図、図 2-16 に C₆₀ ナノワイヤーのラマンスペクトル測定風景を示す。ラマンスペクトルの測定時の条件としてレーザー波長は 532 nm、ホールは 500, スリットは 200, レーザーパワーは 1, 10, 25, 50, 100 % で行った。

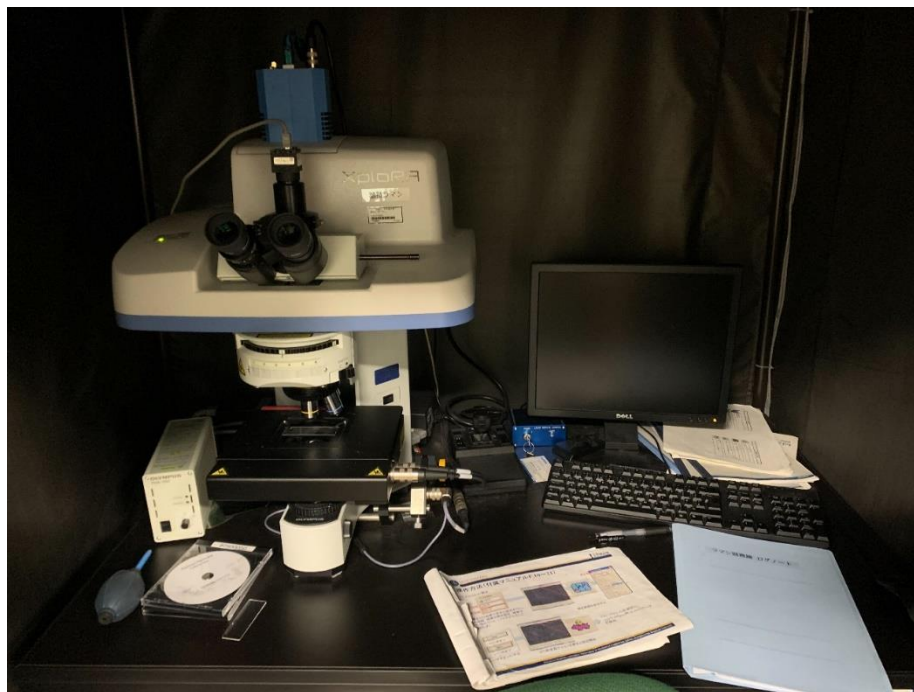


図 2-15 Raman 分光顕微鏡の外観図

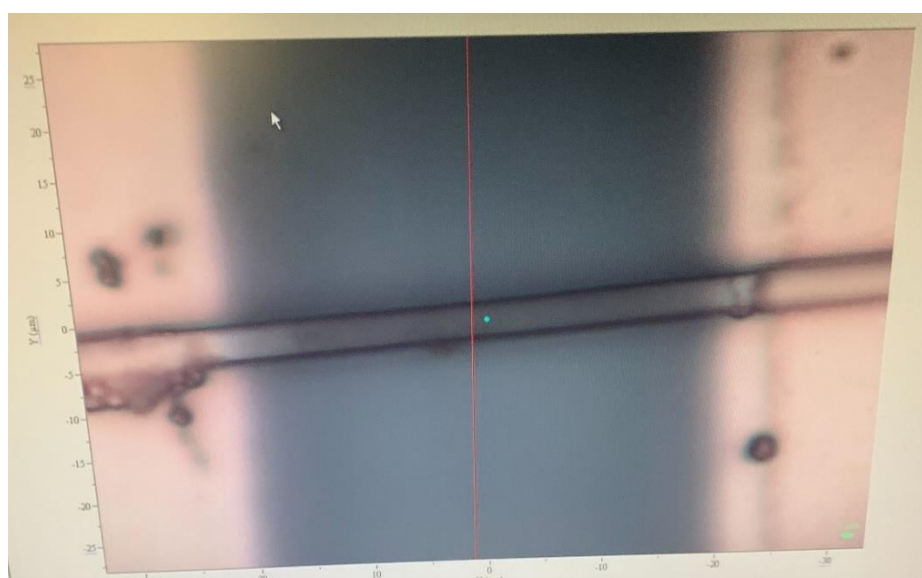


図 2-16 C₆₀ ナノワイヤーのラマンスペクトル測定

2.4.3.1 Raman 分光顕微鏡の原理

Raman 分光装置は、対象とする物質に光を照射し、散乱光の振動数と入射光の振動数の差に対して散乱高強度を測定するとラマンスペクトル(Raman spectrum)を得ることができる。ラマンスペクトルは、赤外スペクトルと同様、物質の同定に優れており、物質の分子構造(官能基、幾何異性、コンホメーション、水素結合、化学結合の状態、周囲の環境など)に関する知見を得ることができる。ラマン分光の特徴は、気体、液体、溶液、固体、繊維、フィルム、デバイス、高真空中、高圧下、低温下など物質の状態に関係せず、あるがままの状態で非破壊での分析が可能である。特に、ガラスなどの透明容器中の試料のスペクトル測定が可能であり、これが赤外分光との大きな違いである。

物質に単一の振動数(ν_0)の光を当てると、反射、屈折、吸収などの減少のほかに散乱と呼ばれる現象が起こる。この散乱される光の割合は小さい。散乱された光の振動数は図 2-17 に模式的に示したように、一般に、

$$\nu_0, \nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2, \dots, \nu_0 \pm \nu_k, \dots \quad (2.1)$$

となっている。入射光と同じ振動数の光をレイリー散乱(Rayleigh scattering)光と呼び、入射光と異なる振動数の光をラマン散乱(Raman scattering)光と呼ぶ。入射光と散乱光のエネルギー差、すなわち振動数差をラマンシフト(Raman shift)と呼ぶ。ラマン散乱光は、入射光の振動数から正負に同じ振動数だけシフトした位置に対になって現れる。入射光よりも低い振動数領域に観測されるバンドをストークスラマン散乱(Stokes Raman scattering)、入射光よりも高い振動数領域に観測されるバンドを反ストークスラマン散乱(anti-Stokes Raman scattering)と呼ぶ。多くの場合、ラマンスペクトル測定ではストークスラマン散乱のみを測定して表示する。[49]

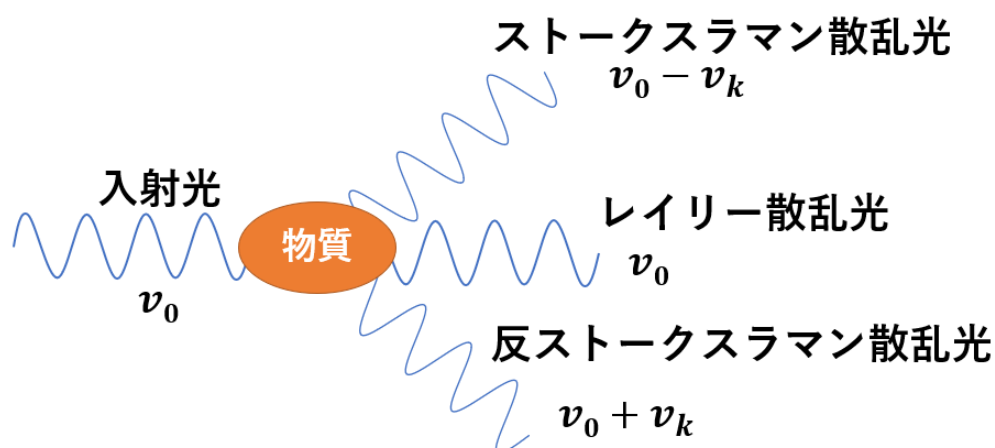


図 2-17 ラマン散乱光とレイリー散乱光

ラマンスペクトルは、横軸がラマンシフト、単位は cm^{-1} で表され、縦軸がラマン強度で表される。ラマンスペクトルを読み取ることで、図 2-18 に示すように、(a)ピーク位置によって化学結合の種類と質の同定が可能である。また、測定物が結晶性物質であった場合、(b)ピーク位置のシフトによって結晶格子の歪みや、(c)ピークの幅によって結晶化の程度が分かる。縦軸であるピーク強度からは、(d)相対的に物質の濃度を計算によって得ることが可能となる。[50]

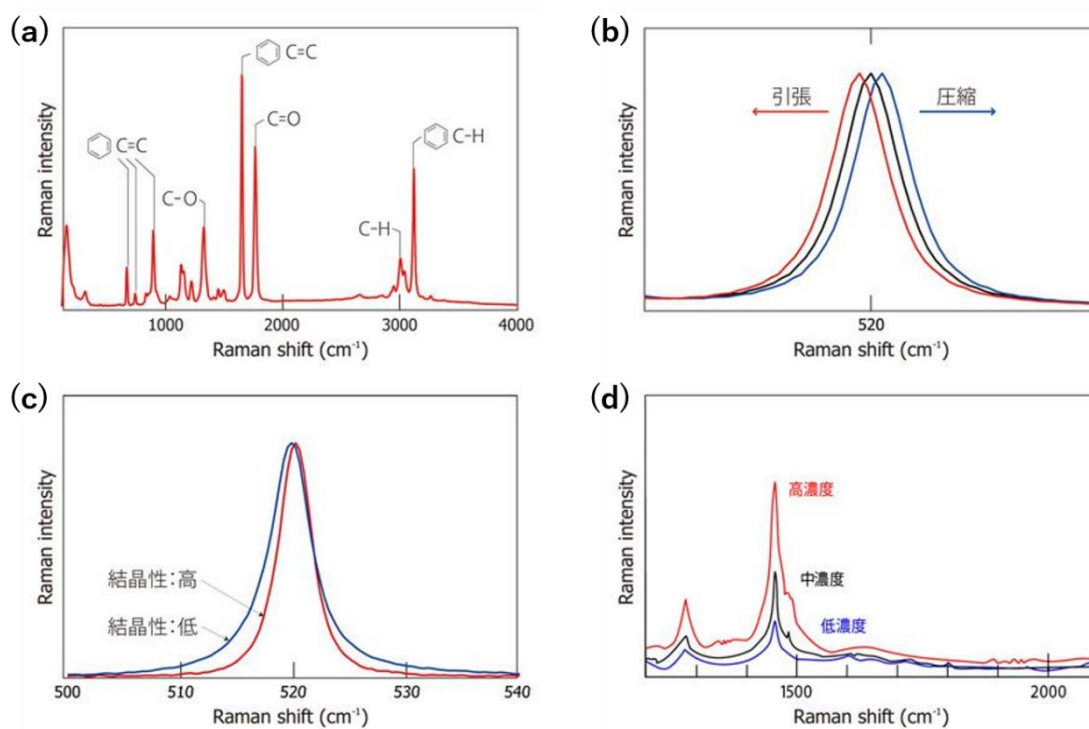


図 2-18 ラマンスペクトルの(a)ピーク位置, (b)ピークシフト, (c)ピーク幅, (d)ピーク強度から得られる情報[49]

第3章 結果及び考察

3.1 電流-電圧(I-V)特性

自己成長直後、かつ処理を施していないナノワイヤーに対する 0-20 V の範囲の I-V 特性を図 3-1 に示す。横軸はナノワイヤーに対する印加電圧、縦軸は電圧印加時の電流値を表す。図 3-1 から、成長直後のナノワイヤーは 20 V 印加時であっても 0.03 nA 未満という電流値を示し、絶縁的な挙動を示すことが分かった。また、同じナノワイヤーに対して同条件で複数回の電圧印加を行った場合の I-V 特性を図 3-2 に示す。4 回の電圧印加を行った際でもスイッチング等の抵抗変化、また導電性の向上は見られず、ほぼ絶縁的な挙動のままであった。

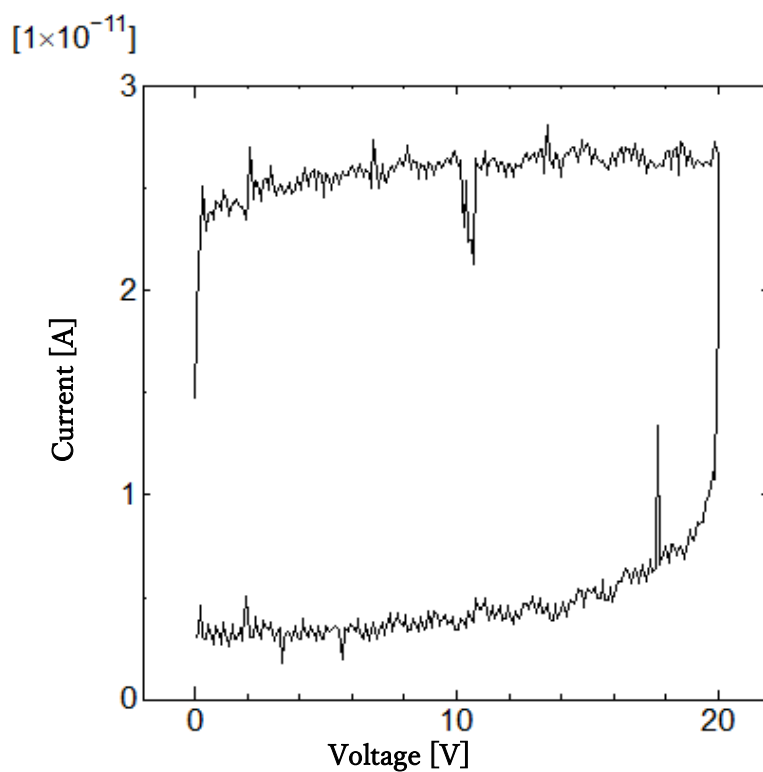


図 3-1 自己成長直後のナノワイヤーの I-V 特性

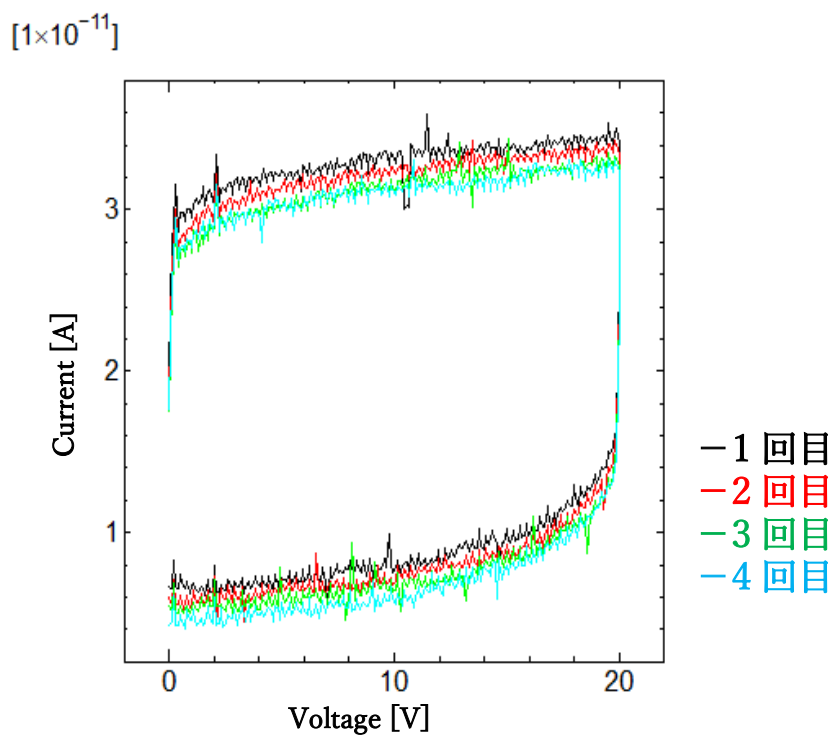


図 3-2 自己成長直後のナノワイヤーの複数回 I-V 測定

また、図 3-1 のナノワイヤーとは異なるナノワイヤーの I-V 特性を図 3-3 および図 3-4 に示す。この 2 つのナノワイヤーの I-V 特性の測定結果から、図 3-3 の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.083 nA 程度、図 3-4 の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.12 nA 程度と、図 3-1 よりも導電性が高いことが分かる。これはナノワイヤーに太さや長さなどの個体差があり、これが抵抗値に影響し、導電性の違いがあることが分かる。しかし、先述した通り電流値の高い図 3-4 の場合でも 20 V の時に約 0.12 nA 程度であるため、絶縁的な挙動を示しているといえる。この他の成長直後、かつ未処理のナノワイヤーも全て 1.0 nA を大きく下回る絶縁的な I-V 特性を示した。

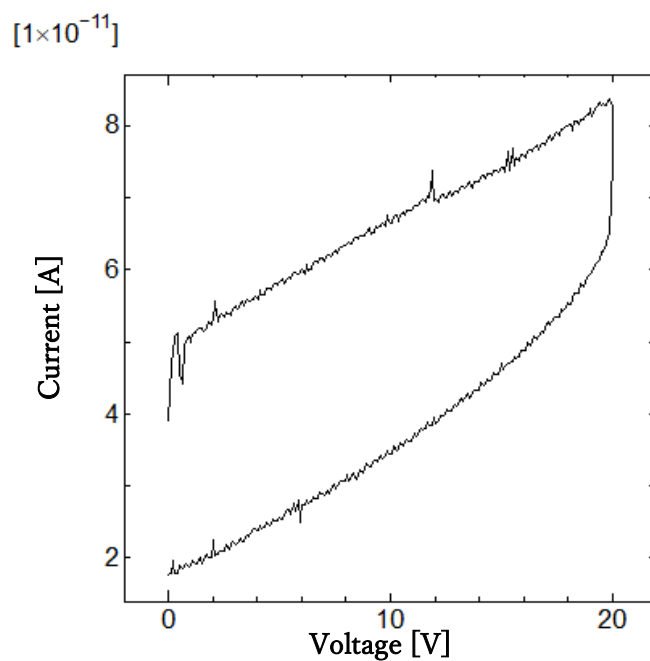


図 3-3 他のナノワイヤーの I-V 特性 (その 1)

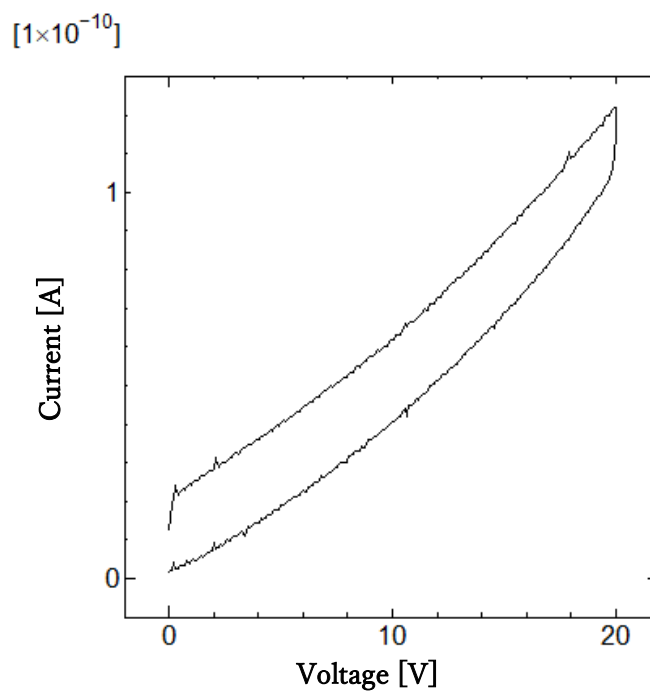


図 3-4 他のナノワイヤーの I-V 特性 (その 2)

3.2 電子線照射処理

成長後のナノワイヤーに対して、加速電圧 15 kV で電子線照射を施したときの I-V 特性を示す。照射前と比較し、電子線照射前の 20 V 電圧印加時は 0.047 nA 程度に対し、電子線照射後の 20 V 電圧印加時は 0.060 nA 程度と電流値がわずかに上昇しており、かつ測定波形から導電安定性が向上していることが分かる。

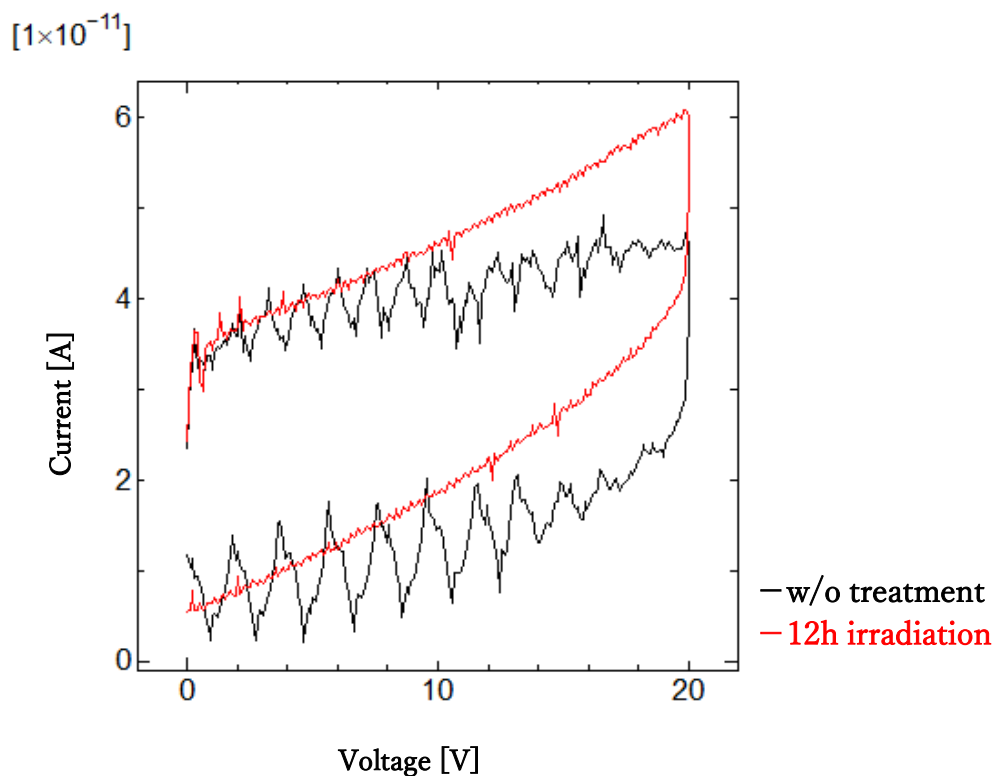


図 3-5 電子線照射後の I-V 特性 (加速電圧 : 15 kV)

また、ナノワイヤーに対して、加速電圧 30 kV で電子線照射を施したときの I-V 特性を図 3-6 および図 3-7 に示す。図 3-6 のナノワイヤーでは、電子線照射前の 20 V 電圧印加時は 0.083 nA 程度であるのに対して、電子線照射後の 20 V 電圧印加時は 0.30 nA 程度と大きく電流値が向上している。また、図 3-7 のナノワイヤーでは、電子線照射前の 20 V 電圧印加時は 0.25 nA 程度であるのに対して、電子線照射後の 20 V 電圧印加時は 3.15 nA 程度と非常に大きい電流値の向上が見られている。加速電圧 30 kV での電子線照射を施すと、加速電圧 15 kV での電子線照射と比較して電流値が高い値を示しており、導電性が格段に向上している。このことから、電子線照射によりナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子のポリマー化が促進され、結合が増加または強化されることで電流値と安定性の向上が得られたと考えられる。[24-28]

また、SEM の加速電圧は低いほど観察対象物の表面に近い部分に損傷が加わるため、加速電圧 15 kV ではポリマー化により導電性が向上するが、同時にナノワイヤー表面にダメージが加わることでわずかに構造的に欠陥が生じるため、図 3-5 のようにわずかな導電性の向上に留まってしまうと考えられる。一方で、SEM の加速電圧を 30 kV にすると、照射電子のエネルギーが大きくなることで、試料内への侵入深さが深くなる。そのため、ナノワイヤー表面へのダメージが少なく、構造的な欠陥が生じることなくポリマー化することにより、加速電圧 15 kV の場合より導電性が大きく向上していると考えられる。

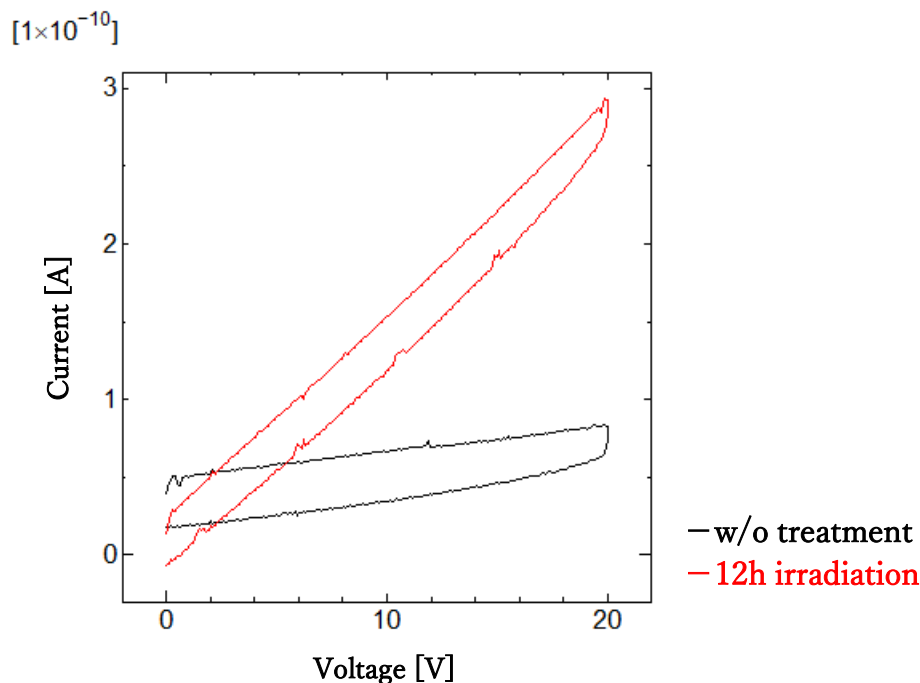


図 3-6 電子線照射後の I-V 特性 (加速電圧 : 30 kV)

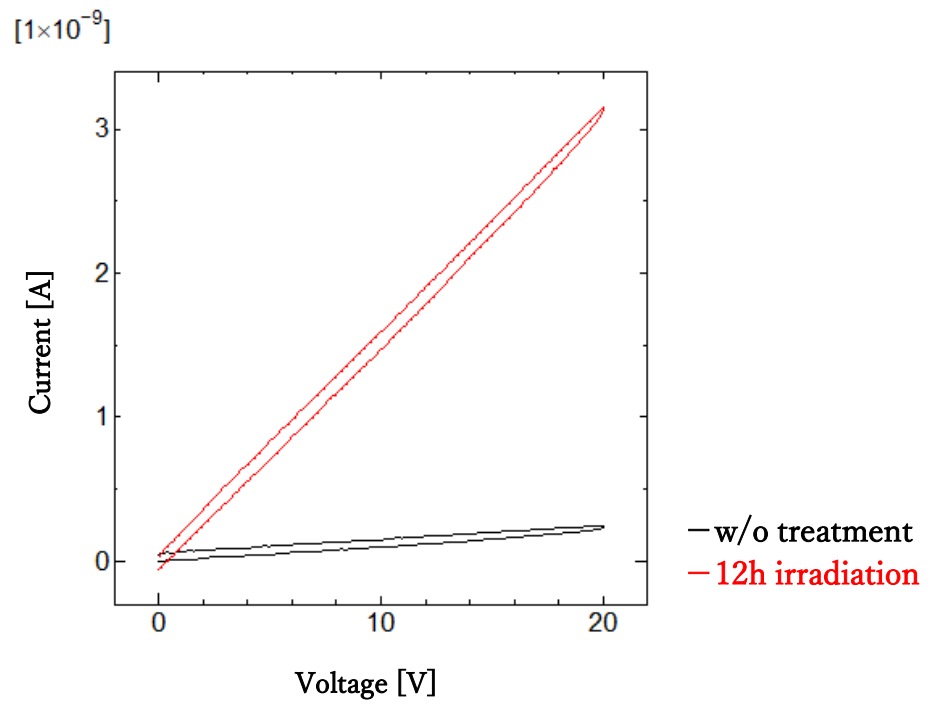


図 3-7 電子線照射後の I-V 特性 (加速電圧 : 30 kV)

図 3-7 のナノワイヤーに対して、同条件にて追加で 12 時間、計 24 時間の電子線照射を施した後の I-V 特性を図 3-8 に、照射時間と最大電流値を表 3-1 に示す。表 3-1 から照射前の 20 V 電圧印加時は 0.25 nA 程度、12 時間照射後は 3.15 nA 程度であるのに対して、24 時間照射後は 5.84 nA 程度まで上昇していることから、24 時間照射により 12 時間照射よりも導電性が向上していることが分かる。また、表 3-1 から 12 時間照射によって電流値が約 2.900 nA 上昇しており、24 時間照射によって 12 時間照射後から約 2.694 nA 上昇していることが分かる。この 2 回の電子線照射による電流の上昇値がほぼ同値であることから、照射時間と電流値の上昇がほぼ比例関係にあることが考えられる。このことから、ナノワイヤーのポリマー化には、ナノワイヤーに対する電子線照射量が大きく寄与していると考えられる。

24 時間照射により、最大で 5.84 nA 程度と比較的大きな電流値が得られたが、C₆₀ ナノワイヤーのスイッチング挙動は確認されなかった。ナノワイヤーの低抵抗状態へ移行するスイッチング挙動の要因となる C₆₀ 分子の二量体化および重合は、電圧印加による C₆₀ 分子間の誘導電流によって促進されることが示唆されている。[43]そのため、スイッチング挙動の実現には、より高い導電性を得ることが不可欠であると考えられる。

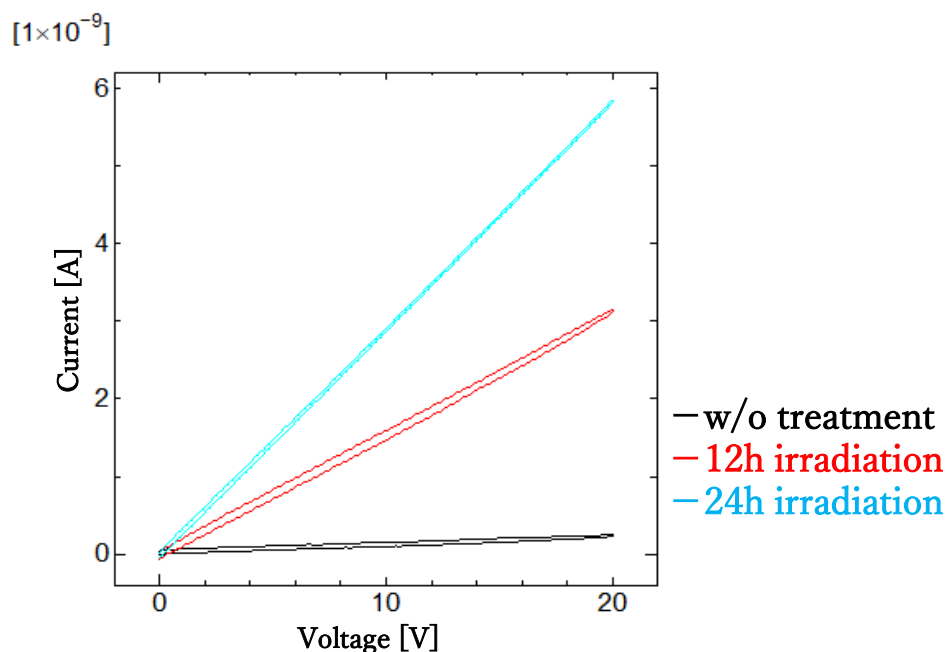


図 3-8 加速電圧 30 kV での 12, 24 時間照射後の I-V 特性比較

表 3-1 照射時間と最大電流値

照射時間 [h]	20V 印加時の電流値 [nA]
0	0.2491
12	3.1493
24	5.8433

3.3 アニール処理

成長後のナノワイヤーに対してアニール処理を施したときの I-V 特性を図 3-9 および図 3-10 に示す。図 3-9 ではアニール前の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.035 nA 程度であるのに対してアニール後の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.027 nA 程度に低下していることが分かる。また、図 3-10 ではアニール前の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.12 nA 程度であるのに対して、アニール後の 20 V 電圧印加時の電流値は 0.03 nA 程度まで低下していることが分かる。処理前の電流値が非常に低い図 3-9 の場合においても、比較的電流値の高い図 3-10 の場合においても照射前よりも導電性が低下している。これは、熱処理によりナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子の結合が切れることにより、電子のパスが減少することで導電性が低下していると考えられる。[51,52]

C₆₀ ナノワイヤーのスイッチング特性において、低抵抗状態から高抵抗状態へ移行するスイッチングの際、ナノワイヤー内の C₆₀ 分子の脱二量体化および解重合が発生する。今回のアニール処理の結果から、熱によって C₆₀ 分子間の結合が切れていると考えられることから、低抵抗状態により流れる電流によって発生するジュール熱での結合の熱分解による高抵抗状態へ移行するスイッチングが可能であると考えられる。[33,43]

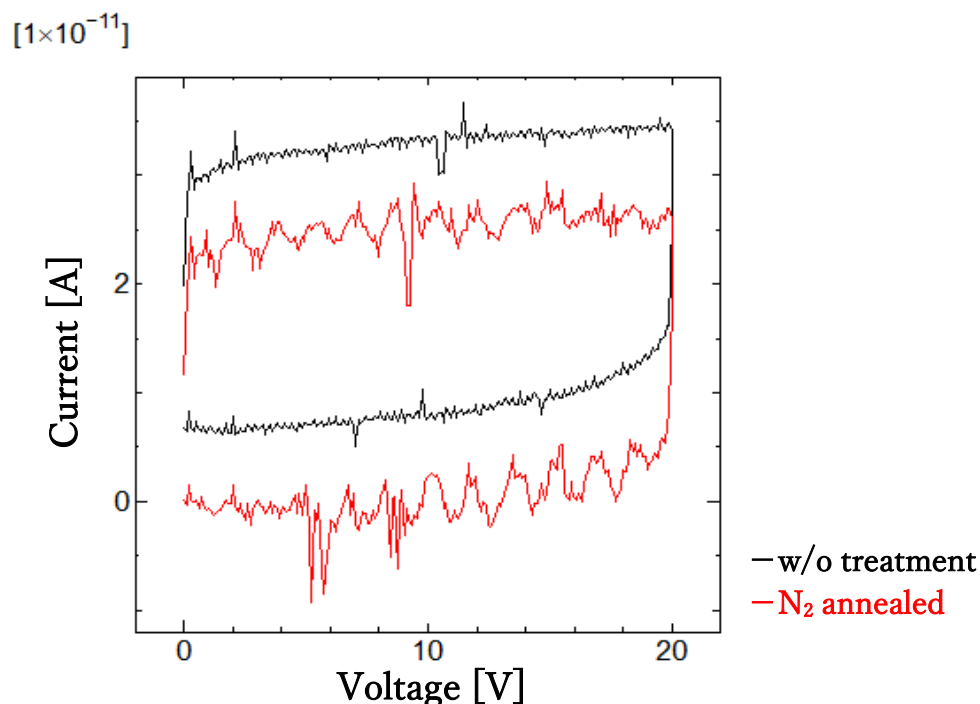


図 3-9 N_2 アニール処理後の I-V 特性 (その 1)

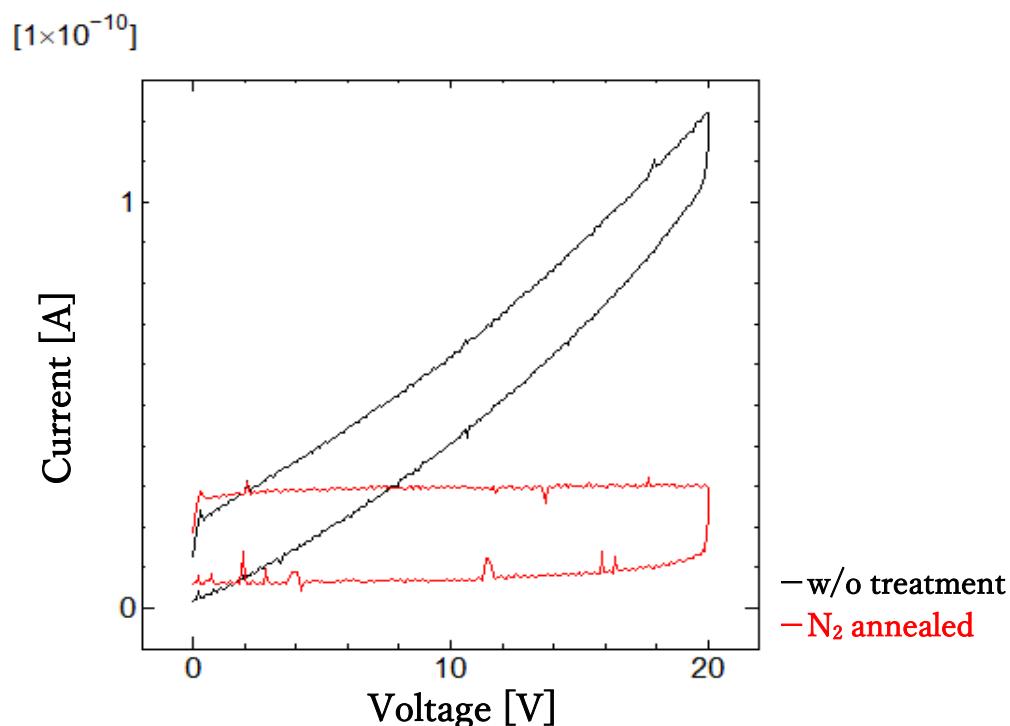


図 3-10 N₂アニール処理後の I-V 特性 (その 2)

また、TG-DTA での熱による重量変化測定の結果を図 3-s に示す。この図の横軸は温度を示し、縦軸については、緑は重量減少率および青は吸発熱量(Differential Thermal Analysis : DTA)を示す。また、表 3-r に TG/DTA 曲線モデルと熱変化の関係を示す。図 3-s から、80 - 90 °C 付近から重量の減少が始まり、300 °C 時点で約 286.1 μg、全体量の約 5 % の減少が見られた。また、このとき吸発熱曲線にピークはないため、C₆₀ ナノワイヤーおよび分子の変化はないと考えられる。このことから 300 °C でのアニール処理により有機溶媒が除去され、重量が減少していることがわかる。また、450°C 付近で大きな発熱ピークが得られ、重量の大幅な減少が見られた。これは、C₆₀ が熱により燃焼することによる重量変化だと考えられる。

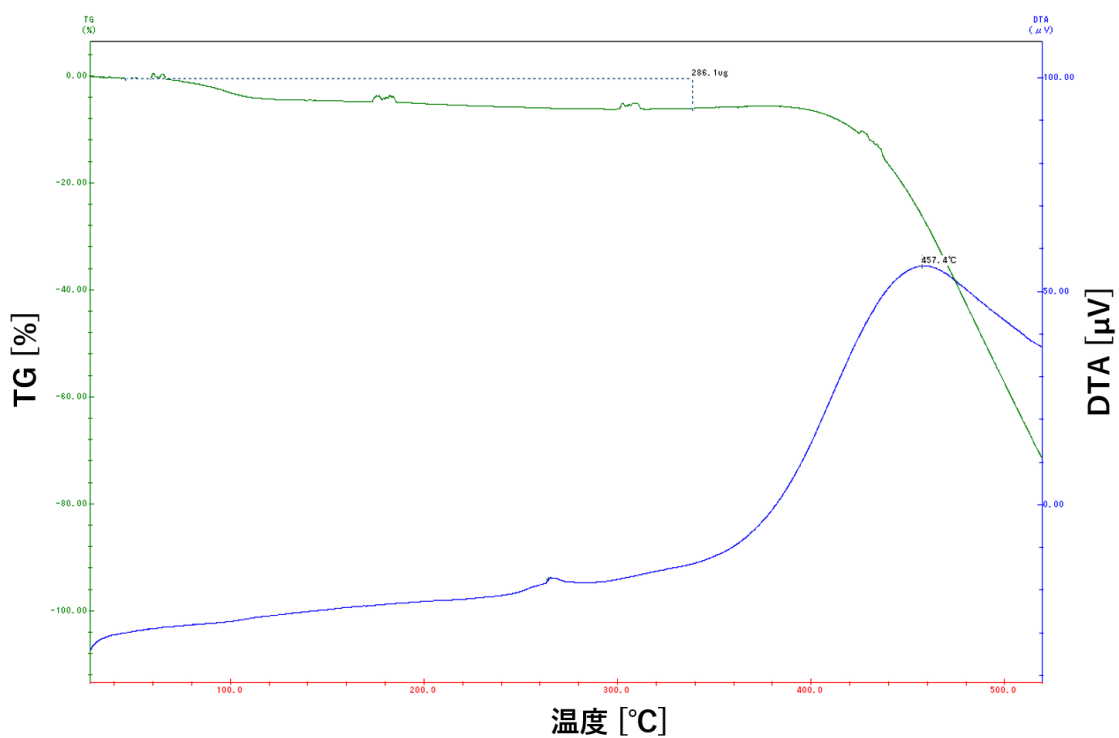


図 3-s TG-DTA 測定結果

表 3-r TG/DTA 曲線モデルと熱変化の関係

TG曲線	DTA曲線	反応
		分解・脱水・還元
		燃 焼
		昇華・蒸発
		酸 化
		転移・融解
		結晶化
		ガラス転移

3.4 アニール処理後に電子線照射処理

図 3-10 のナノワイヤーに対して、加速電圧 30 kV での電子線照射を施したときの I-V 特性を図 3-11 に示す。先述した通りアニール前の 20 V 電圧印加時は 0.12 nA 程度、アニール後は 0.03 nA 程度まで下がっており、アニール処理により導電性が低下していることがわかる。ここでは、熱処理によってナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子の結合が切断され、脱ポリマー化がなされていると考えられる。その後の電子線照射により 20 V 電圧印加時の電流値は 0.225 nA 程度まで上昇しており、ナノワイヤーに対して電子線照射を施すことにより導電性が向上した。このことから、電子線照射によってナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子の結合が生じポリマー化がなされていると考えられる。

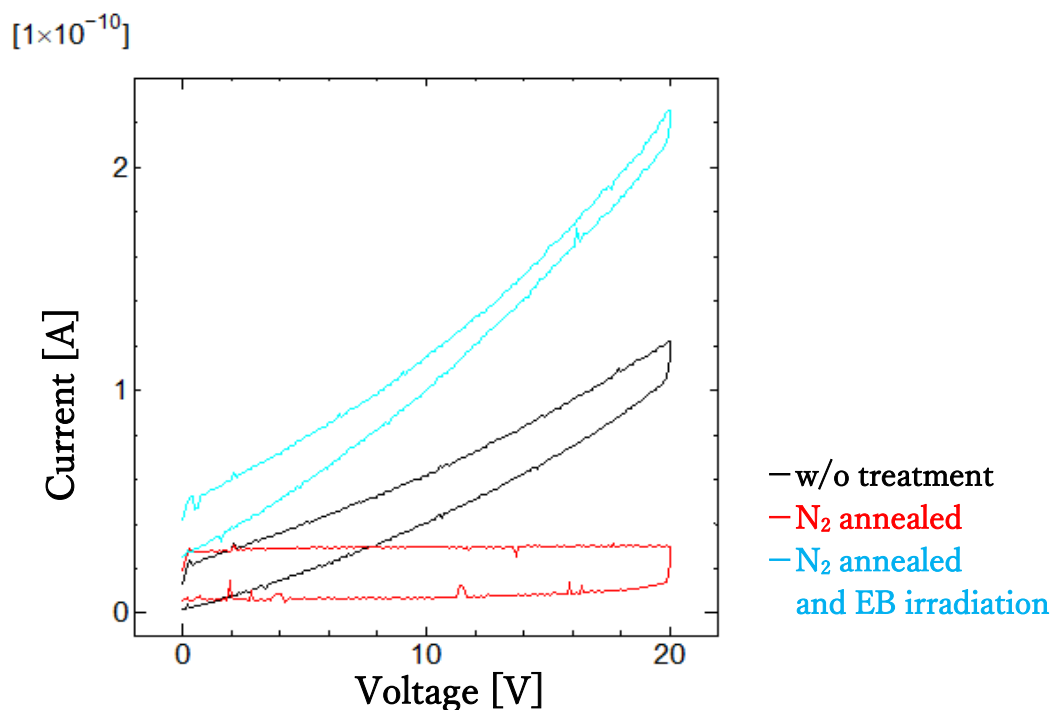


図 3-11 アニール後電子線照射の I-V 特性

3.5 Raman 分光顕微鏡

成長直後のナノワイヤーと各処理後のナノワイヤーのラマンスペクトルを測定および比較し、各処理によるナノワイヤーの I-V 特性の変化と、ナノワイヤーに対する構造変化の影響の関連性を推察する。

3.5.1 電子線照射処理

図 3-12 に成長直後の処理を施していないナノワイヤー、加速電圧 15 kV で電子線照射を施したナノワイヤー、加速電圧 30 kV で電子線照射を施したナノワイヤーのラマンスペクトルを示す。横軸はラマンシフト、縦軸はラマン強度(intensity)を表す。また各ラマンスペクトルの 1476 cm^{-1} 付近に見られるピークの半値幅を表 3-2 に示す。

未処理の場合と加速電圧 15 kV で電子線照射を施した場合を比較すると、未処理のラマンスペクトルの intensity が 800 強であるのに対し、15 kV での電子線照射を施すと、1800 弱と intensity が上がっていることが分かる。また、半値幅も 50.940 cm^{-1} から 39.386 cm^{-1} に縮まっていることが分かる。このため、ナノワイヤー内の C_{60} 分子間結合が強くなっていると考えられ、これにより、図 3-5 に示されるように電流値の向上につながっていると考えられる。

未処理の場合と加速電圧 30 kV で電子線照射を施した場合を比較すると、未処理の intensity が 800 強に対して、30 kV での電子線照射を施すと、12000 弱と intensity が大幅に上がっていることが分かる。また半値幅も 50.940 cm^{-1} から 25.594 cm^{-1} と約半分になっていることが分かる。このため、加速電圧 15 kV と同様にナノワイヤー内の一部の C_{60} 分子間結合が強くなっており、図 3-6 および図 3-7 のように電流値の向上につながっていると考えられる。

加速電圧 15 kV で電子線照射を施した場合と加速電圧 30 kV で電子線照射を施した場合を比較すると、加速電圧 30 kV で電子線照射を施した場合の方が intensity は非常に高くなっており、かつ半値幅も狭くなっているため、ナノワイヤー内の一部の C_{60} 分子の結合がより強くなっていることが考えられる。そのため、加速電圧 15 kV で電子線照射を施した図 3-5 ではわずかな電流値の上昇であったが、加速電圧 30 kV で電子線照射を施した図 3-6 および図 3-7 ではより高い電流値の上昇につながると考えられる。

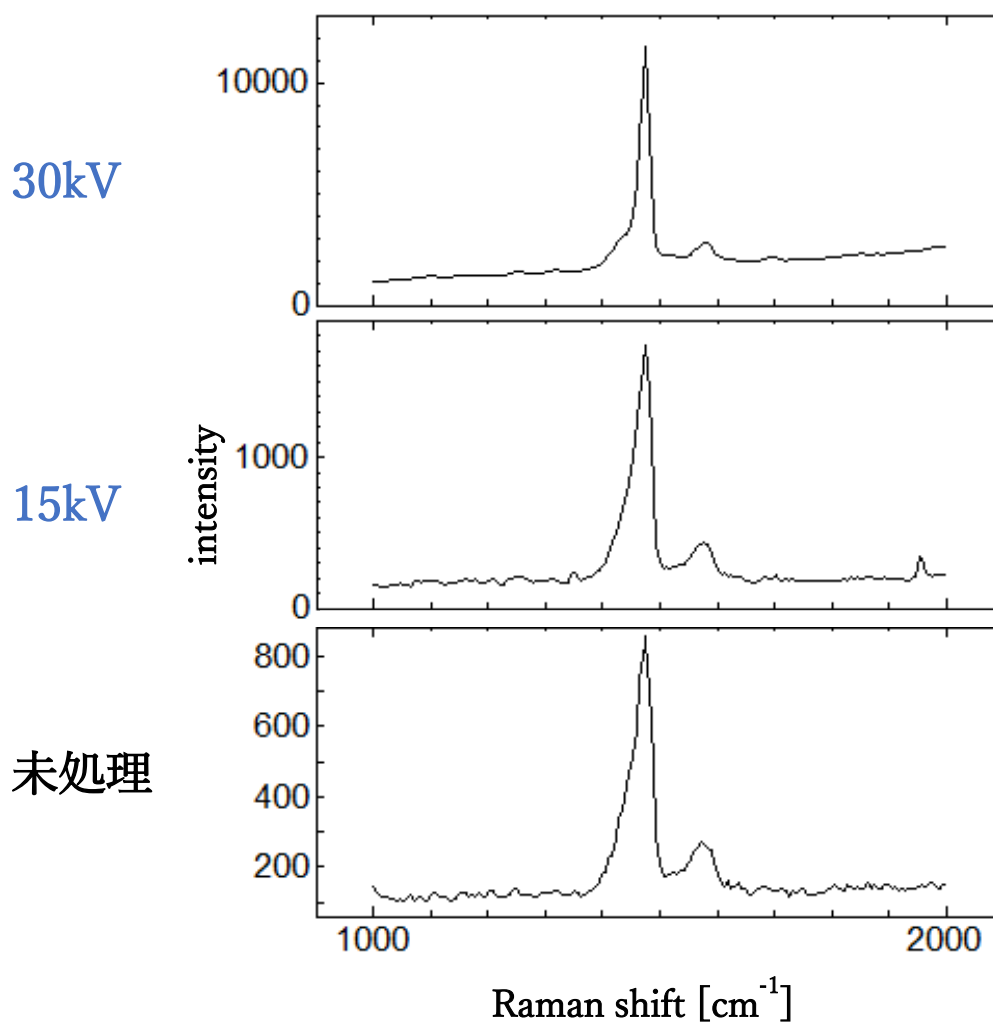


図 3-12 未処理及び電子線照射後のラマンスペクトル(レーザー波長:532 nm)

表 3-2 電子線照射処理の各ラマンスペクトルのピーク半値幅

処理状態	半値位置 1[cm ⁻¹]	半値位置 2[cm ⁻¹]	半値幅[cm ⁻¹]
未処理	1439.570	1490.510	50.940
15kV 照射	1447.909	1487.925	39.386
30kV 照射	1459.392	1484.986	25.594

3.5.2 N₂雰囲気酸化アニール

図 3-13 に成長直後の処理を施していないナノワイヤーと、N₂アニール処理を施したナノワイヤーのラマンスペクトルを示す。また、表 3-3 に各ラマンスペクトルの 1476 cm⁻¹ 付近に見られるピークの半値幅を示す。未処理の場合と N₂アニール処理を施した場合を比較すると、未処理のラマンスペクトルの intensity が 1500 程度であるのに対して、アニール処理後のラマンスペクトルの intensity は 150 弱と非常に低くなっていることが分かる。加えて、半値幅も未処理の状態では 64.117 cm⁻¹ であるのに対して、アニール処理後は 114.75 cm⁻¹ になっていることが分かる。このことから、アニール処理によってナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子の結合が切断されていると考えられ、図 3-9 および図 3-10 のようにアニール処理後の I-V 特性で導電性の現象につながると考えられる。[51,52]

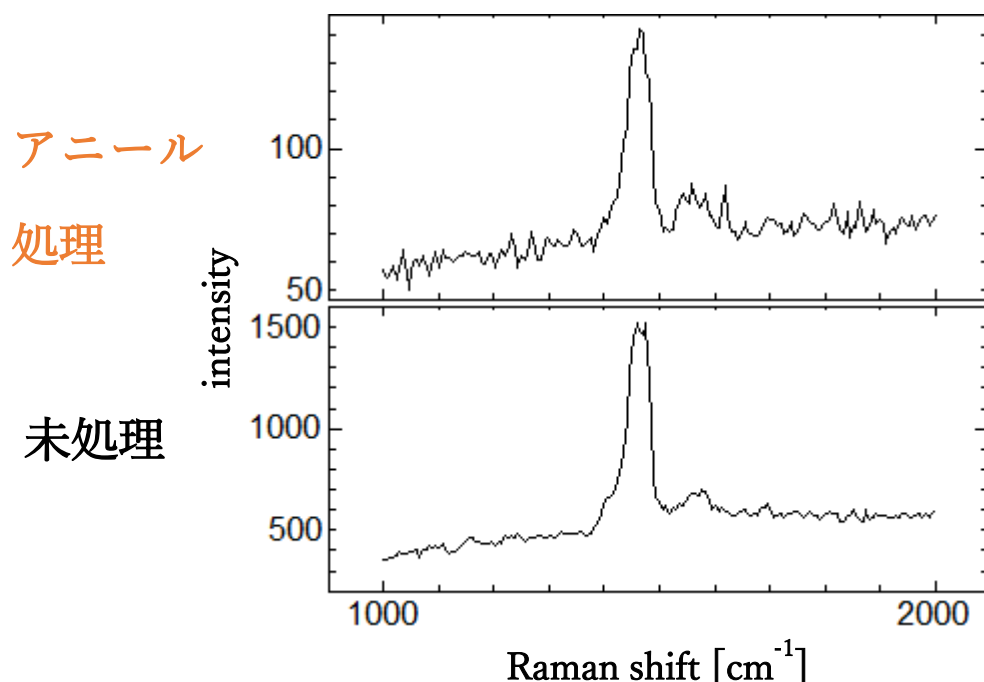


図 3-13 未処理およびアニール処理後のラマンスペクトル

表 3-3 アニール処理の各ラマンスペクトルのピーク半値幅

処理状態	半値位置 1[cm ⁻¹]	半値位置 2[cm ⁻¹]	半値幅[cm ⁻¹]
未処理	1425.306	1489.423	64.117
アニール処理	1390.561	1505.311	114.750

3.5.3 アニール処理後に電子線照射処理

図 3-13 のナノワイヤーに対して、N₂アニール後に加速電圧 30 kV での電子線照射を施した場合のラマンスペクトルを図 3-14 に示す。未処理および N₂アニール処理のラマンスペクトルとアニール後に電子線照射処理を施したときのラマンスペクトルに大きな違いがあることが分かる。

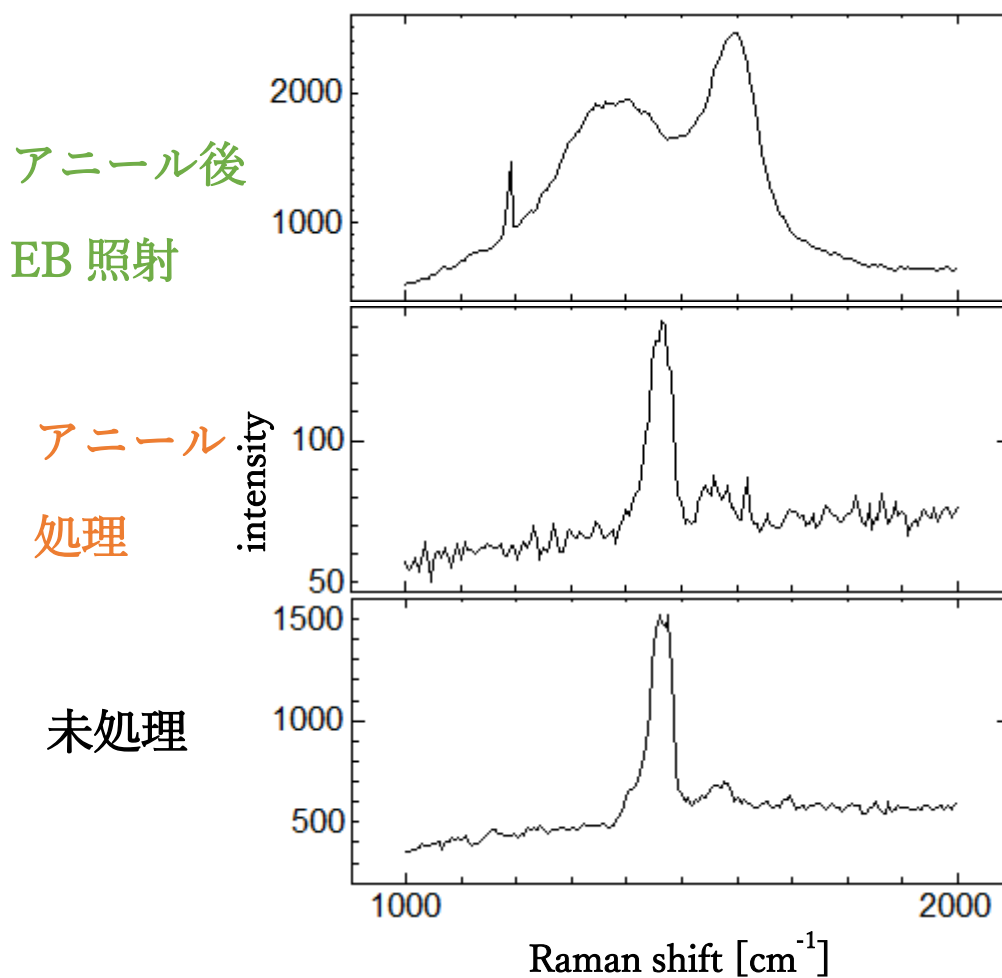


図 3-14 未処理, アニール処理, アニール処理後の電子線照射処理のラマンスペクトル

図 3-12 の加速電圧 30 kV で電子線照射を施した場合のラマンスペクトルと、N₂アニール処理後に加速電圧 30 kV で電子線照射を施した場合のラマンスペクトルのピーク分離図をそれぞれ図 3-15 と図 3-16 に示し、得られたピークをそれぞれ表 3-4 と表 3-5 に示す。図 3-15 の各ピークは、1433 cm⁻¹の紫のピーク、1465 cm⁻¹付近に見られる青のピーク、1476 cm⁻¹付近に見られる赤のピーク、1577 cm⁻¹付近に見られる緑のピークに分離することができる。また、フラーレンのラマン活性モードに関係するピークとして、1431 cm⁻¹の Hg(7) ピーク、1462 cm⁻¹の Ag(2)¹ ピーク、1471 cm⁻¹の Ag(2) ピーク、1571 cm⁻¹の Hg(8) ピークがある。[53]各ピーク 2~7 cm⁻¹程度のピーク位置のずれが見られるが、バックグラウンドの影響による誤差であり、それぞれ対応関係にあり、C₆₀のラマンスペクトルが得られていると考えられる。

一方で、図 3-16 の各ピークは、1350 cm⁻¹のオレンジのピークと 1439 cm⁻¹の赤のピーク、1553 cm⁻¹の緑のピーク、1601 cm⁻¹のピンクのピークに分離することができる。ここで、図 3-15 では得られなかった 1350 cm⁻¹の D バンドのピークと 1600 cm⁻¹の G バンドのピークが顕著に表れていることが分かり、これはグラファイト由来のピークだと考えられる。[54]また、1439 cm⁻¹の赤のピークと 1553 cm⁻¹の緑のピークはフラーレン由来の 1571 cm⁻¹の Hg(8) ピークと見られるピークと図 3-15 における Hg(7)、Ag(2)¹、Ag(2)を合成した 1468 cm⁻¹の C₆₀由来のピークを包含した複合ピークと対応していると考えられる。ここで、それぞれのピーク位置が共に 25 程度ずつずれているが、ピーク強度が低く、複合ピークも非常にナローになっていることからフラーレンの構造が崩れているためと考えられる。D バンドおよび G バンドの出現と、C₆₀の構造変化から、ナノワイヤーに対して N₂アニール後に加速電圧 30 kV で電子線照射を施すとナノワイヤー内の C₆₀がグラファイトに変化していると考えられる。Jayatissa らの研究[55]によると真空蒸着法にて製膜された C₆₀薄膜に対して 400 °Cのアニール処理を施すと、C₆₀の構造が微結晶グラファイトへ変化していることが示唆されている。本研究での N₂アニールは 300 °Cであるため、アニール後はまだ C₆₀の構造が維持されているが、その後の加速電圧 30 kV での電子線照射によって熱等のエネルギーがナノワイヤーにかかるため C₆₀がグラファイトに変化したと考えられる。このような電子線照射等による C₆₀からグラファイトへの変形は、基本的な構造が変化することによっておこる不可逆的な変形であるため、再び C₆₀に戻すことは困難だと考えられる。[56,57]

C₆₀ ナノワイヤーを抵抗変化メモリとして使用する際、0 である高抵抗状態と 1 である低抵抗状態のサイクル回数は最重要項目の 1 つである。今回のアニール処理後の電子線照射処理は、アニール処理によって C₆₀ 分子間結合が切断されたのち、電子線照射処理により C₆₀ 分子間を再結合させる働きを期待した。これは、分子間の結合のみに着目すると、疑似的なナノワイヤーの高抵抗状態から低抵抗状態への移行と同じと考えられる。しかし、C₆₀からグラファイトへの不可逆的な構造変化が生じており、これは抵抗変化サイクルに支障をきたすと考えられる。そのため、構造変化を生じさせることなく、C₆₀分子間の結合および切断を制御することが求められる。

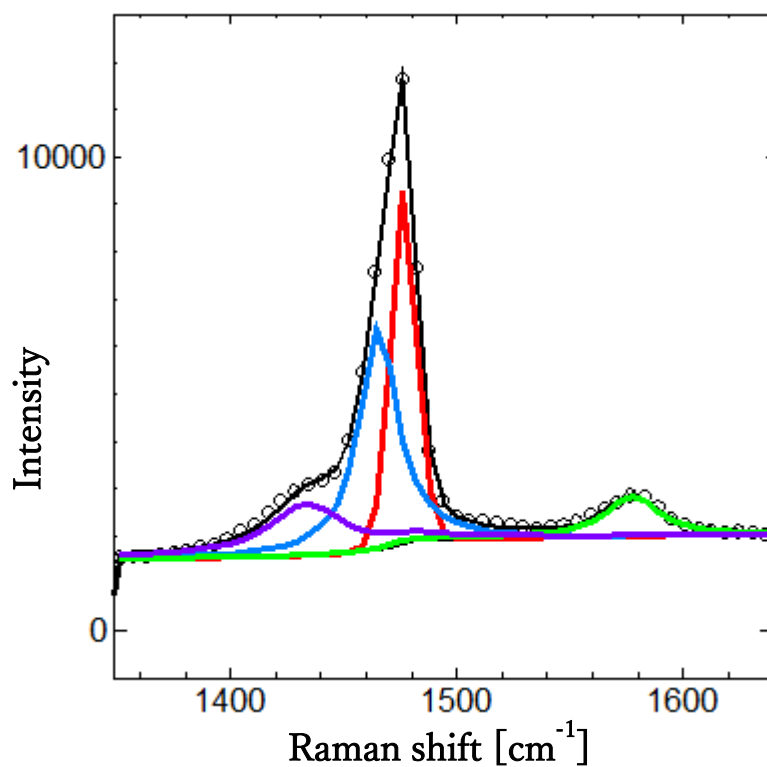


図 3-15 電子線照射処理後のラマンスペクトルのピーク分離

表 3-4 図 3-15 で得られたピーク位置と C₆₀ のラマンスペクトルデータ

得られたピーク		ラマンスペクトルデータ[53]	
ラマンシフト [cm ⁻¹]	ピークの種類	ラマンシフト [cm ⁻¹]	ピークの種類
1433	紫のピーク	1431	Hg(7)
1465	青のピーク	1462	Ag(2) ¹
1476	赤のピーク	1471	Ag(2)
1577	緑のピーク	1571	Hg(8)

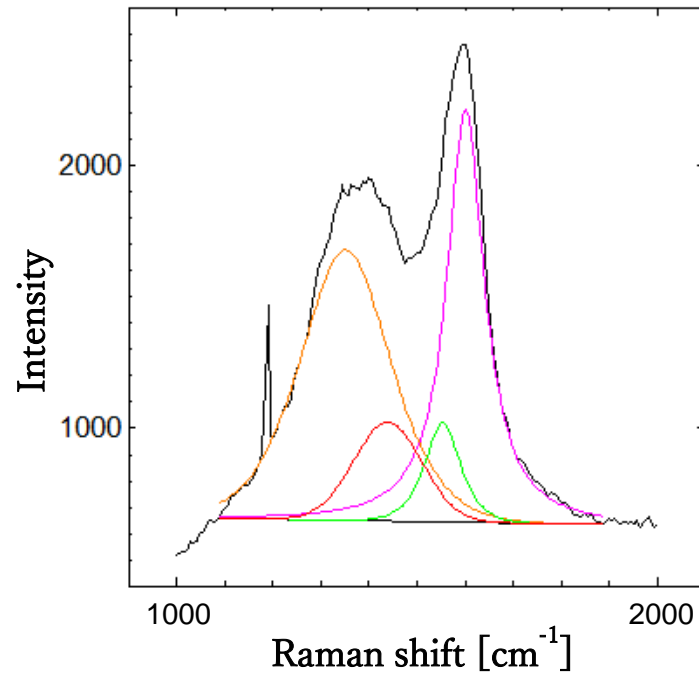


図 3-16 アニール処理後の電子線照射処理のラマンスペクトルのピーク分離

表 3-5 図 3-16 で得られたピーク位置とラマンスペクトルデータ

得られたピーク		ラマンスペクトルデータ [53,54]	
ラマンシフト [cm ⁻¹]	ピークの種類	ラマンシフト [cm ⁻¹]	ピークの種類
1350	オレンジのピーク	1350	D バンド
1439	赤のピーク	1468	C ₆₀ 包含
1553	緑のピーク	1571	Hg(8)
1601	ピンクのピーク	1600	G バンド

第4章 結論

本研究では、液-液界面で成長させた C₆₀ ナノワイヤーの I-V 特性の測定、電子線照射処理とアニール処理による導電性変化の比較、および処理による C₆₀ ナノワイヤーの構造変化の評価を行った。

C₆₀ ナノワイヤーに対して電子線照射を施すことにより、ナノワイヤー内の一部の C₆₀ 分子の結合が促進、強化されることでポリマー化し、それにより導電性が向上した。また電子線の照射時間と導電性の向上の関係性から、C₆₀ ナノワイヤーのポリマー化には電子線照射量が大きく寄与していると考えた。

C₆₀ ナノワイヤーに対して N₂ アニール処理を施すことにより、溶媒由来の不純物の低減は確認されたが、ナノワイヤー内の C₆₀ 分子の結合が切断され、電子のパスが減少および構造の欠陥が増加することにより導電性が低下した。

また、300 °C の N₂ アニール処理に加え、電子線照射によるエネルギーが C₆₀ ナノワイヤーに加わることにより、ナノワイヤー内の C₆₀ 分子がグラファイトへ構造変化した。

抵抗変化メモリへの応用のために、得られた結果と C₆₀ ナノワイヤーのスイッチング挙動の関係について考えた。

低抵抗状態へのスイッチングは C₆₀ 分子間の結合、二量体化、重合による抵抗値の減少が重要となり、電圧印加での C₆₀ 分子間の誘導電流による促進が示唆されている。本研究では、C₆₀ ナノワイヤーに対する電子線照射により、C₆₀ 分子間が結合し、ポリマー化による導電性の向上が確認された。しかし、電流値が未だに低いため、スイッチング挙動に至らなかったと考えられる。そのため、スイッチング挙動の実現にはより高い導電性を得ることが不可欠であると考えた。

一方、高抵抗状態へのスイッチングは C₆₀ 分子間の結合の切断、脱二量体化、解重合による抵抗値の増加が重要となる。本研究では、C₆₀ ナノワイヤーに対する熱処理によって C₆₀ 分子間結合が切断され、導電性が低下することが分かった。このことから、低抵抗状態の電流によって発生するジュール熱で C₆₀ 分子間の結合を切り、高抵抗状態へのスイッチングにつながると考えた。

抵抗変化メモリは不揮発性メモリであるため、書き込みまたは読み出しにおいて低抵抗状態と高抵抗状態のサイクル数は最重要項目の1つである。本研究では、先述の通り N₂ アニール後の電子線照射により、C₆₀ 分子がグラファイトへ不可逆的な変化をしていることが分かった。C₆₀ 分子間の結合および切断において、グラファイトへの構造変化は抵抗変化サイクルに支障をきたす。そのため、構造変化を生じさせることなく、抵抗状態の制御をすることが求められる。

・参考文献

- [1] 國岡昭夫, 上村喜一.”新版基礎半導体工学” 朝倉書店.,(1996):p11-13.
- [2] Nadeem Baig, Irshad Kammakakam, and Wail Falath.”Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges” *Mater. Adv.*, 2, (2021):1821-1871.
- [3] 大谷直毅.”基礎から学ぶ半導体電子デバイス” 森北出版株式会社., (2019):p1-5.
- [4] 筒井哲夫.”進化する有機半導体 有機エレクトロニクス創成へ向けた光・電子機能デバイスへの応用最前線” *エヌ・ティー・エス.*, (2006):p3-7
- [5] Mei J, Diao Y, Appleton AL, Fang L, Bao Z.”Integrated materials design of organic.” *J Am Chem Soc.*, 135(18), 2013:6724-6746.
- [6] Klaus Müllen, Ullrich Scherf.”Organic Light-Emitting Device: Synthesis, Properties and Applications” *Platinum Metals Review.*, 51, (2005):85-86.
- [7] Serap Gunes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci.”Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells.” *Chem. Rev.* 107, 4, (2007):1324-1338.
- [8] Ruth A. Schlitz, Fulvio G. Brunetti, Anne M. Glauddell, P. Levi Miller, Michael A. Brady, Christopher J. Takacs, Craig J. Hawker, Michael L. Chabinyc.”Solubility-Limited Extrinsic n-Type Doping of a High Electron Mobility Polymer for Thermoelectric Applications.” *Advanced Materials.*, 26, 18, (2014):2825-2830.
- [9] 岡本敏宏.”【総括】有機半導体について“ 富士フィルム和光純薬株式会社 shiyaku blog., (2019) (URL: <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/siyaku-blog/020862.html>), 2023/01/23 閲覧
- [10] Martin Kaltenbrunner, Tsuyoshi Sekitani, Jonathan Reeder, Tomoyuki Yokota, Kazunori Kuribara, Takeyoshi Tokuhara, Michael Drack, Reinhard Schwödiauer, Ingrid Graz, Simona Bauer-Gogonea, Siegfried Bauer, and Takao Someya “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics.” *Nature* ., 499, (2013): 458–463.

- [11] 長谷川悦雄, “ナノ有機エレクトロニクス” 工業調査会., (2008):p8-11
- [12] 青野正和. “分かる入門講座：ナノテクの世界, その12 ナノテクノロジーの将来” S&T Journal, 2, (2002) (URL: https://www.nanonet.go.jp/pages/about_nanotech/primer/nano12.html), 2023/01/25 閲覧
- [13] 坂東義雄. “わかる入門講座：ナノテクの世界, その8 ナノ物質の形態と構造(I)” S&T Journal, 8, (2002) (URL: https://www.nanonet.go.jp/pages/about_nanotech/primer/nano08.html), 2023/01/25 閲覧
- [14] 田中一義, 東原秀和, 篠原久典. “炭素学” 化学同人., (2011):p71-144.
- [15] Denatron, “ナノカーボンとは?” Denatron Museum, (2020) (URL: <https://www.denatron.com/museum/whats-denatron/614/>), 2023/02/08
- [16] 山田航平：工学院大学大学院 修士学位論文(2017)
- [17] A. Yu. Kasumov, K. Tsukagoshi, M. Kawamura, T. Kobayashi, Y. Aoyagi, K. Senda, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, V. T. Volkov, Yu. A. Kasumov, R. Deblock, S. Guéron, and H. Bouchiat. “Proximity effect in a superconductor-metallofullerene-superconductor molecular junction” Phys. Rev. B72., 033414., (2005)
- [18] Koji Yasuraoka, Satoshi Kaneko, Shuji Kobayashi, Kazuhito Tsukagoshi, and Tomoaki Nishino. “Surface-Enhanced Raman Scattering Stimulated by Strong Metal-Molecule Interactions in a C₆₀ Single-Molecule Junction” ACS Appl. Mater. Interface., 13, (2021):51602-51607.
- [19] T. Doi, K. Koyama, J. P. Bird, N. Aoki, and Y. Ochiai. “Charge Carrier Behavior in UV Irradiated Fullerene Nano Whiskers Based on Studies of Electrical Conduction and ESR.” AIP Conf. Proc., 1399, (2010): 867 – 868.
- [20] L. Wei, J. Yao, and H. Fu. “Solvent-Assisted Self-Assembly of Fullerene into Single-Crystal Ultrathin Microribbons as Highly Sensitive UV – Visible Photodetectors.” ACS Nano., 7, (2013): 7573-7582.
- [21] S. Zheng, X. Xiong, Z. Zheng, T. Xu, L. Zhang, T. Zhai, and X. Lu. “Solution-Grown

Large-Area C₆₀ Single-Crystal Arrays as Organic Photodetectors.” *Carbon.*, 126, (2018): 299-304.

[22] X. Zhao, T. Liu, Y. Cui, X. Hou, Z. Liu, X. Dai, J. Kong, W. Shi, and T. J. S. Dennis. “Antisolvent-Assisted Controllable Growth of Fullerene Single Crystal Microwires for Organic Field Effect Transistors and Photodetectors.” *Nanoscale.*, 10, (2018): 8170-8179.

[23] X. Zhao, T. Liu, X. Hou, Z. Liu, W. Shi, and T. J. S. Dennis. “[60]PCBM Single Crystals: Remarkably Enhanced Band-Like Charge Transport, Broadband UV-Visible-NIR Photo-Responsivity and Improved Long-Term Air-Stability.” *J. Mater. Chem. C.*, 6, (2018): 5489–5496.

[24] Masato Nakaya, Tomonobu Nakayama, Masakazu Aono. “Fabrication and electron-beam-induced polymerization of C₆₀ nanoribbon.” *Thin Solid Films.*, 464-465, (2004): 327-330.

[25] K. Miyazawa, J. Minato, M. Fujino, T. Suga. “Structural investigation of heat-treated fullerene nanotubes and nanowhiskers.” *Diamond and Related Materials.*, 15, 4-8, (2006): 1143-1146.

[26] Jun Onoe, Takahiro Ito, and Shin-ichi Kimura. “Time dependence of the electronic structure of an electron-beam-irradiated C₆₀ film.” *Journal of Applied Physics.*, 104, 103706, (2008)

[27] Masato Nakaya, Masakazu Aono, and Tomonobu Nakayama. “Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of electron-irradiated thin films of C₆₀ molecules.” *Carbon.*, 49, 6, (2011): 1829-1833.

[28] Masato Nakaya, Shinta Watanabe, and Jun Onoe. “Control of electric, optical, thermal properties of C₆₀ films by electron-beam irradiation.” *Carbon.*, 152, (2019): 882-887.

[29] Allen T. Bellew, Hugh G. Manning, Claudia Gomes da Rocha, Mauro S. Ferreira, and John J. Boland. “Resistance of Single Ag Nanowire Junctions and Their Role in the Conductivity of Nanowire Networks” *ACS Nano.*, 9(11), (2015):11422-11429.

[30] 尾池工業株式会社, “ 薄膜を作るには 真空蒸着とは” コーティング技術回折コラム, (URL: https://www.oike-kogyo.co.jp/research/column/vacuum_dep/), 2023/01/25

- [31] 表面技術協会 編.“ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎.” コロナ社., (2013); p.59-68
- [32] 広中清一郎, 浅川寿昭, 吉本護, and 鯉沼秀臣. “イオンプレーティング C₆₀ フラーレン薄膜の摩擦特性と膜強度” J. Ceram. 105, 9, (1997): 756-760.
- [33] Yukiya Umeta, Hiroshi Suga, Mihiro Takeuchi, Shushu Zheng, Takatsugu Wakahara, Yasuhisa Naitoh, and Kazuhito Tsukagoshi.”Support Information: C₆₀-Nanowire Two-State Resistance Switching Based on Fullerene Polymerization/Depolymerization” ACS Appl. Nano Matter., 4, (2021)
- [34] 白川善幸.”液-液界面を析出場とする晶析プロセスとその析出機構” Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 64, (2010):329-334.
- [35] 福田昭,”MRAM のメモリーセルと書き込みの原理”,EE Times Japan(2018)
- [36] 猪俣浩一郎, and 手束展規. "MRAM の最新動向と展望." 応用物理 71.11 (2002): 1347-1351
- [37] 國尾武光, and 波田博光. "強誘電体メモリーの基礎特性と今後の展開." 応用物理 70.1 (2001): 74-78.
- [38] 恵下隆,”FeRAM(1999～現在)”,セラミックスアーカイブズ 41 No12(2006):1049-1051
- [39] 中山和也, and 福島早奈恵. "相変化型不揮発性メモリーの現状と可能性." 応用物理 71.12 (2002): 1513-1517.
- [40] 當山啓斗：工学院大学修士学位論文(2022)
- [41] 玉置直樹, 青木伸俊, and 青地英明. “フラッシュメモリの現状と課題.” 日本物理学会誌, 73, 9, (2018): 648-657.
- [42] 服部毅, “第 2 回ムーアの法則 50 周年～平面での微細化が行き詰まったら縦方向に積層へ～” テレスコープマガジン, (2015)

(URL: https://www.tel.co.jp/museum/magazine/material/150327_report04_02/02.html),
2023/01/30 閲覧

[43] Kazuhito Tsukagoshi, Yukiya Umeta, and Hiroshi Suga. "C₆₀ nanowire two-state resistance switching: fabrication and electrical characterizations" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 61, (2022): SD0804

[44] Xiao Fan, Junfeng Geng, Naveet Soin, Supriya Chakrabarti, Somak Mitra, Iman S. Roqan, Hua Li, Mustapha Olaoluwa Babatunde, and Andy Baldwin. "A solid-liquid two-phase precipitation method for the growth of fullerene (C₆₀) nanowire." *CrystEngComm.*, 23, (2021): 6340-6348

[45] 表面技術協会 編. "ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎." コロナ社., (2013); p.49-55

[46] 浪花大暉, ZrO_x/SiO_x スタック型 ReRAM の動作機構解明に向けた電極海面挙動の理解, 第 12 回八王子コンソーシアム, Q126(2020)

[47] 渡邊俊哉, "走査電子顕微鏡の原理と応用(観察, 分析)" *精密工学会誌*, Vol77. No.11, pp.1021-1026(2011)

[48] 大榮海斗: 工学院大学修士学位論文(2022)

[49] 日本分光学会 編. "分光測定入門シリーズ第 6 巻 赤外・ラマン分光法" 講談社サイエンティフィク., (2009): p.69-92.

[50] Nano photon, "Lesson1. ラマン分光法の原理と特徴" Lecture room,
(URL: <https://www.nanophoton.jp/lecture-room/raman-spectroscopy/lesson-1-1>),
2023/02/07 閲覧

[51] Ryo Nouchi, Kosuke Masunari, Toshio Ohta, Yoshihiro Kubozono, and Yoshihiro Iwasa. "Ring of C₆₀ Polymers Formed by Electron or Hole Injection from a Scanning Tunneling Microscope Tip" *Phys. Rev. Lett.*, 97, 196101, (2006)

[52] Ying Wang, J.M. Holden, Xiang-xin Bi, and P.C. Eklund. "Thermal decomposition of polymeric C₆₀." *Chemical Physics Letters.*, 217, 4, (1994): 413-417

[53] Annett Dorner-Reisel, Uwe Ritter, Jens Moje, Emma Freiburger, Peter Scharff. "Effect of fullerene C₆₀ thermal and tribomechanical loading on Raman signals." *Diamond and Related Materials*, 126, (2022)

[54] Stephanie Reich, and Christian Thomsen. "Raman spectroscopy of graphite." *Phil. Trans. R. Soc. Land.*, 362 (2004): 2271-2288.

[55] Ahalapitiya H. Jayatissa, Tarun Gupta, and Angiras D. Pandya. "Heating effect on C₆₀ films during microfabrication: structure and electrical properties." *Carbon.*, 42, 5-6, (2004): 1143-1146.

[56] J. Onoe, Y. Ochiai, T. Ito, S. Kimura, S. Ueda, Y. Noguchi, and K. Ohno. "Electronic and electron-transport properties of peanut-shaped C₆₀ polymer." *J. Phys.: Conf. Ser.*, 61, (2007): 899-903.

[57] Y. Nakamura, F. Kagawa, K. Kasai, Y. Mera, and K. Maeda. "Cluster reactions in C₆₀ films induced by electron injection from a scanning tunneling microscope tip." *Surface Science.*, 528, 1-3, (2003): 151-155.

・謝辞

本論文を完成するにあたり多大なご指導をいただいた主査であります本学大学院電気・電子工学専攻 相川 慎也准教授，副査であります本学大学院電気・電子工学専攻 鷹野 一朗教授，本学大学院電気・電子工学専攻 山口 智広教授に深く感謝いたします。そして，実験テーマの提供や施設見学，ディスカッション等により研究を支え，貴重な経験をさせていただいた国立研究開発法人物質・材料機構 塚越 一仁様に深く感謝いたします。また，多方面にわたり協力，助言をいただいた高機能デバイス研究室の皆様に感謝いたします。