JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	先端グラフェンNEMS技術を基盤とする革新的熱フォノンエンジニアリング素子の創製
Author(s)	水田，博
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書：1-6
Issue Date	2018-06-05
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15407
Rights	
Description	挑戦的萌芽研究，研究期間：2016～2017，課題番号：16K13650，研究者番号：90372458，研究分野：ナノエレクトロニクス、NEMS

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　３０　年　　６　月　　５　日現在

機関番号：　１３３０２
研究種目：　挑戦的萌芽研究
研究期間：　2016～2017
課題番号：　１６Ｋ１３６５０

研究課題名（和文）先端グラフェンNEMS技術を基盤とする革新的熱フォノンエンジニアリング素子の創製

研究課題名（英文）Revolutionary heat phonon engineering based on advanced graphene NEMS technology

研究代表者
水田　博（MIZUTA, HIROSHI）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：９０３７２４５８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,800,000円

研究成果の概要（和文）：原子層材料グラフェンNEMS（ナノ電子機械システム）技術と、ビーム径～0.3 nmの収束He+ビームによってグラフェンを直接ミリング加工するシングルナノメータ加工技術を融合させ、宙吊りにした両持ちグラフェン梁（長さ・幅100 nm～1 ミクロンスケール）上に直径3 ～4 nmのナノ孔の２次元アレイ（グラフェンフォノニック結晶：GPnC）素子を高速で作製することに成功した。また、GPnC構造におけるフォノニックバンドギャップ形成の様子を大規模有限要素解析と原子スケールフォノン計算によって明らかにした。

研究成果の概要（英文）：By combining graphene-based NEMS (Nano-Electro-Mechanical-System) technology and single-nanometer patterning technology using focused He+ ion beam of ～0.3 nm in diameter, we succeeded to fabricatie two-dimensional array of nanopores of 3 - 4 nm in diameter (graphene phononic crystal: GPnC) devices on doubly-clamped graphene beams of length and width ranging from 100 nm up to 1 micron. We also studied phonic bandgap formation by using large-scale finite element simulation and atom-scale phonon calculations.

研究分野：　ナノエレクトロニクス、NEMS

キーワード：　グラフェン　NEMS　フォノン　フォノニック結晶　超微細加工　ヘリウムイオンビーム

１．研究開始当初の背景

近年､ナノワイヤや CNT などのナノ材料に、表面ラフネス・界面散乱などフォノン散乱増大要因を導入することで、熱フォノン伝導を低下させる研究が盛んになっている。さらにフォノンの波動的伝播をトップダウン的に制御しようとするフォノニック結晶(PnC)の試みも行われている。しかし熱マネジメントの観点から考えると、制御すべき波動性フォノンの周波数帯域はサブ THz～10 THz に及び、この熱フォノン伝播をナノ構造で制御することは非常に困難である｡現在の Si ベース PnC で用いられているナノ孔寸法は～100 nm であり、Si の機械的特性（ヤング率～100－200 GPa、デバイ温度～640 K）と合わせて、フォノン帯域は GHz 帯域に留まる。Si PnC を用いて熱フォノン帯域をカバーしようとすると、必要な加工寸法は< 1 nm となり、現在の加工技術ではほぼ不可能である。

２．研究の目的

本研究では、ヤング率が 1～4 TPa と Si に比べて一桁大きく、デバイ温度は約 2800 K と非常に高い原子層材料グラフェンを材料プラットフォームに採用し、宙吊り構造としたナノ電子機械（NEM）チャネル上に、収束ヘリウムイオンビーム超微細加工技術を用いて、シングルナノメータ（<10 nm）のナノ孔２次元配列からなるグラフェンフォノニック結晶(GPnC)を形成する技術を開発する｡大規模シミュレーションによるフォノン状態解析と組み合わせることで、サブ THz～数 THz 帯域での波動性フォノン物性を人工的に設計・制御する。

３．研究の方法

代表者が世界に先駆けて構築してきた集積グラフェン NEMS(GNEMS)技術と、ビーム径～0.3 nm の収束 He^+ビームによってグラフェンを直接ミリング加工する超微細加工技術を融合させ、宙吊りにした両持ちグラフェン梁上に直径・間隔<10 nm のシングルナノスケール GPnC を形成する。また、これらのナノフォノニック構造におけるフォノニックバンドギャップ(PnBG)形成を大規模有限要素解析と原子スケールフォノン計算によって解明するとともに､GPnC 構造の設計指針を得る。

４．研究成果

4.1 有限要素法シミュレーションによるフォノニックバンドギャップ解析

前述のように炭素原子が２次元平面内で SP^2 結合したグラフェンはヤング率がシリコンに比べて約一桁大きい。この優れた機械的性質は、熱フォノンの制御のために必要となる超微細構造の寸法に対する要求を緩和するという大きな利点をもたらすと考えられる。我々

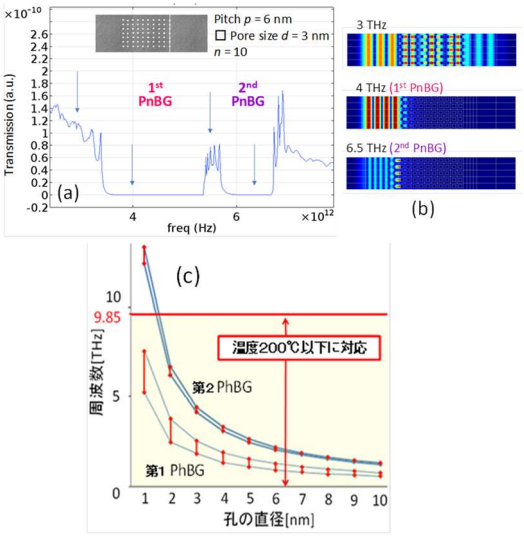

図 1 (a) 3 nm の正方形ナノ孔列を開けたグラフェン NEMS の TA フォノン伝播スペクトルと、(b) 第一、第二フォノンバンドギャップ(PnBG)周波数でのフォノンブロッケード状態。(c) PnBG 帯域のナノ孔寸法依存性

は、まず、単層グラフェンに一辺２～3 nm の正方形ナノ孔アレイを開けた構造を、連続体薄膜で近似し、面内方向の縦波音響（LA）フォノンの伝搬スペクトルを２次元有限要素法で計算した。図 1 (a)示すように、4.5 THz と 6 THz 付近を中心とする第一、第二フォノンバンドギャップ(PnBG)が形成されていることがわかる（それぞれの PnBG 帯域内でのフォノン分布を図 4 (b)に示す)。また図 4 (c)は、ナノ孔寸法<10 nm において、形成される第一、第二 PnBG の帯域のナノ孔寸法依存性を示している。熱電変換素子への応用を念頭に、温度 200 ℃の熱フォノンエネルギーに相当する周波数 9.85 THz を一つのガイドラインとして考えた場合、ナノ孔寸法として 10 nm 以下（シングルナノメータ）の微細構造が必要となることがわかる。これは、電子線リソグラフィを用いた現時点でのシリコン微細加工技術では極めて困難な水準である。

4.2 ヘリウムイオンビームによる GPnC 作製

両持ち梁構造にしたグラフェンにヘリウムイオン顕微鏡（HIM）で He^+イオンを点で照射し、その照射量と点の間隔をパラメータとして小規模ナノ孔アレイの加工実験を行った（図 2(a), (b)参照)。図 2(c)は、約 5×10^5 ions/孔の He^+イオン照射量で、ビーム間隔 18 nm として作製した 3×3 ナノ孔アレイである。２次電子画像から得られたナノ孔列に沿っての輝度分布（図 2(d)）から、形成されたナノ孔の直径が 3～4 nm, 孔ピッチは～16 nm であることがわかる。さらに照射量とピッチの最適化を進めた結果、照射量 6.5×10^5 ions/孔において、孔ピッチ～9 nm（孔間のネック幅～4 – 5 nm）と、孔直径・間隔ともにシングル

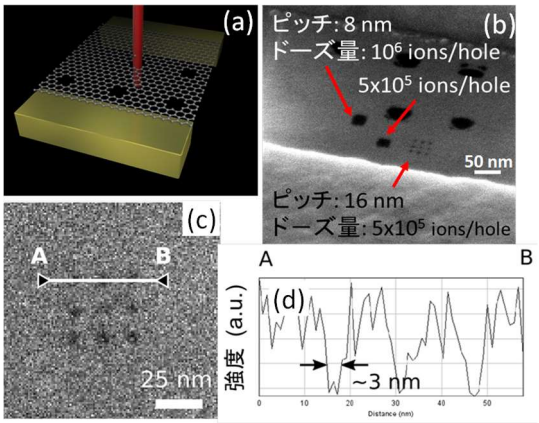

図２ (a) グラフェン両持ち梁上に、He^+イオンビーム照射量とビーム中心のピッチを変えて 3×3 ナノ孔アレイのミリング加工を行った結果。ビームの加速エネルギーは 30 keV。18 nm ピッチの場合の(b)高解像度写真と、(c) A-B の線に沿った輝度プロファイル。

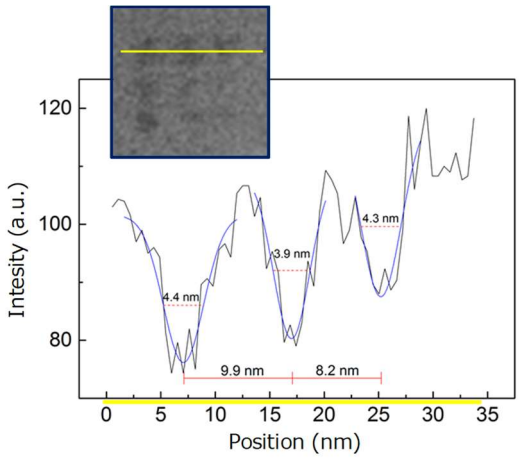

図３照射量 6.5×10⁵ ions/孔で加工した 3×3 ナノ孔アレイの高解像度写真と、(c) A-B の線に沿った輝度プロファイル。

ナノメータの加工に成功した（図３参照）。

次に、長さ～200 nm、幅～100 nm の単層グラフェン両持ち梁を用いて、梁全面への２次元ナノ孔アレイの形成を行った。最初に 3×3 ナノ孔アレイの場合に最適化したイオン照射量 6.5×10⁵ ions/孔を用いて加工実験を行ったが、この条件では宙吊りグラフェン梁全体が壊れてしまった。これはヘリウムイオンビーム裾野の２次元的重なりによって、孔間ネック領域のダメージが原因と考えられる。そのため、、照射量を 5×10⁵ ions/孔に低下させ、孔ピッチを～18 nm に広げた結果、図４に示すようにグラフェン梁全面でのナノ孔アレイの形成に成功した。ミリング加工前のグラフェン梁（挿入図参照）と比較してみると、加工後のグラフェン梁が両端から～25 nm 程度ずつ細くなっていることがわかる。これは梁端近傍でビームをスキャンしてナノ孔列形成を行う際に、端から一定幅の領域が削れてしまうことを示しており、実際の GPnC 設計の際にはこのエッジロスを考慮する必要がある。

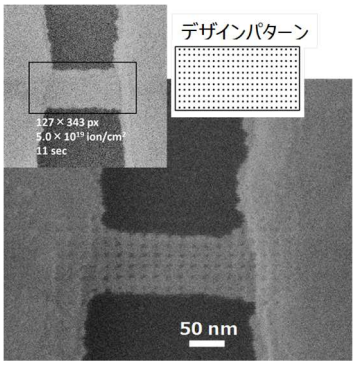

図４ 長さ～200 nm、幅～100 nm の単層グラフェン両持ち梁全面に加工した GPnC。照射量 5.0×10⁵ ions/孔、孔ピッチは～18 nm である。挿入図は加工前のグラフェン梁。

る。

また、同じ加工条件で孔ピッチを小さくする実験を行った結果、ピッチ～14 nm（孔間ネック幅～10 – 11 nm）までは同条件で加工可能であることがわかった。図５に示すように、所望のテラヘルツ帯域での PnBG を大きくするためには、孔ピッチもシングルナノメータで形成することが望ましく、更なるビーム条件の最適化が必要である。

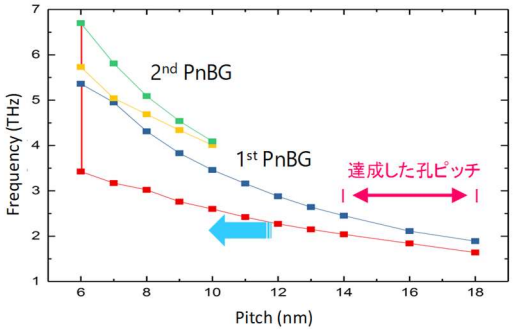

図５FEM 計算で求めた PnBG 帯域の孔ピッチ依存性（3 nm 孔を仮定）。本研究で達成されたピッチは 14 – 18 nm である。

さらに、GPnC 寸法を～1 μm スケールまで大面積化する実験を試みた。GPnC のスケールアップにおいては、①そのベースとなる両持ち梁グラフェン構造の安定的作製と、②HIM による大面積加工時間と、加工中のドリフト等によるナノ孔構造の乱れ、などが技術的課題となる。①については、大面積グラフェン膜下の犠牲層をエッチングする際、溶液の入れ替え速度を遅くして流体による構造の破壊を抑制した後、超臨界乾燥を行うことで対処した。図６は長さ～600 nm、幅～400 nm のグラフェン梁の全面に GPnC 形成を行った結果である。図６(c)の HIM 写真の倍率ではナノ孔を直接確認できないが、孔ピッチ～18 nm で～3 nm のナノ孔が全面に形成されている。HIM による全面ミリング加工時間は約１分であり、ナノ孔の２次元配列の乱れは観察されなかった。また同様の加工実験を長さ～600 nm、幅～4 μm のグラフェン梁で行っ

たところ、加工時間は約７分で全面形成に成功した（図７）。一方で、グラフェン梁長さを＞1 μm にした構造では、宙吊りグラフェン梁を形成プロセス中に破壊してしまった。犠牲層の液相エッチングプロセスの更なる制御が今後の課題である。

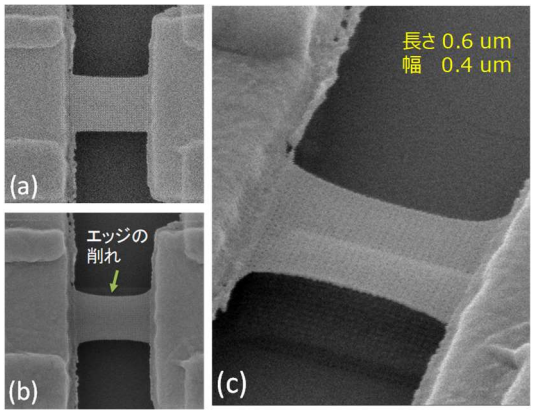

図６長さ～600 nm、幅～400 nm のグラフェン梁の全面に形成した GPnC。(a)は加工前、(b)(c)は加工後の HIM 写真。

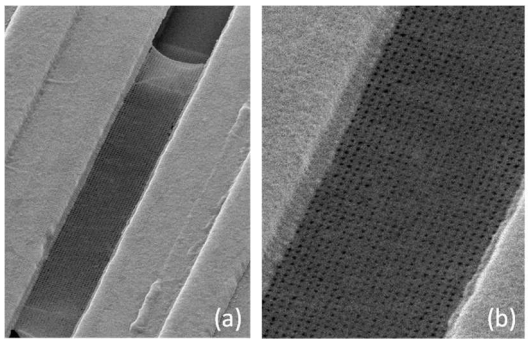

図７　長さ～600 nm、幅～4 μm のグラフェン梁の全面に形成した GPnC。(b)はその一部分の拡大図。

4.3 作製した GPnC 素子の伝導特性評価とフォノン状態解析

上述した長さ～200 nm、幅～100 nm のグラフェン梁上 GPnC にコンタクト電極を形成した２端子デバイスを用いて、電流 - 電圧特性の温度依存性を評価した（図８参照）。僅かではあるが室温でバンドギャップの形成が確認された。また、温度を 150 K まで低下させたところギャップの拡大が観測された。この GPnC のナノ孔間ネック幅は～14 nm であるが、孔周辺にヘリウムイオンビーム裾野によって欠陥が入ったダメージ領域が存在することを考慮すると、実効的なネック幅は 10 nm 程度と見積もられ、室温におけるギャップの形成は量子サイズ効果に起因するものと考えられる。また低温でギャップが増大する現象は、ダメージ領域の点欠陥によるトランスポートギャップの拡大と考えられる。

有限要素法フォノンシミュレーションにおいて、このビーム裾によって点欠陥が導入さ

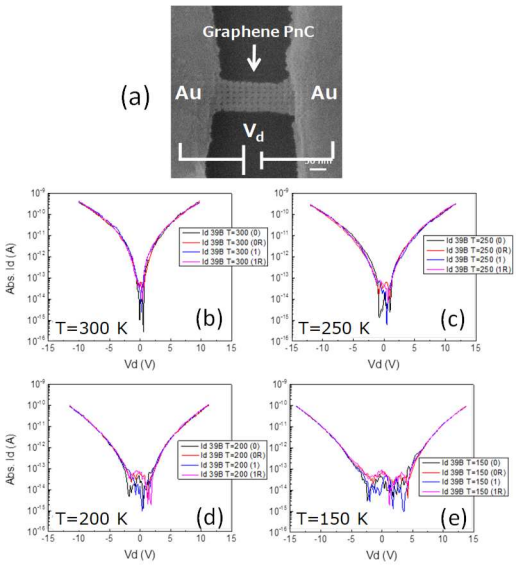

図８　長さ～200 nm、幅～100 nm の GPnC 素子で観測した I-V 特性の温度依存性: (b) T = 300 K, (c) 250 K, (d) 200 K, (e) 150K。

れた領域を、実効的なヤング率が低下したグラフェンとしてモデル化して計算した結果を図９に示す。ダメージ層を考慮した構造では、第一 PnBG 幅の拡大が見られるが、これは、実効的なグラフェンネック幅が短くなったことに伴うフォノン閉じ込めエネルギーの増大によるものと考えられる。

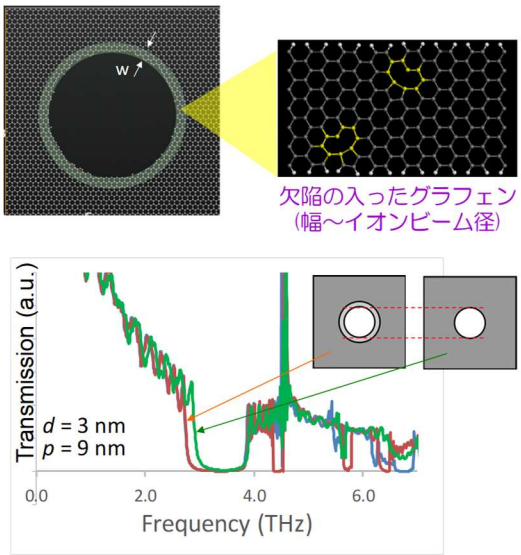

図９　ナノ孔周辺のダメージ層を低ヤング率のグラフェンでモデル化した構造での PnGB 帯域解析。

また、ナノ孔エッジの原子的ラフネスがフォノン状態に与える影響を解析するため、原子スケールでのフォノン分散関係の大規模解析を行った。図１０は、ほぼ理想的な円に近いナノ孔での計算結果、図１１はエッジに大きなラフネスを導入した場合での結果であり、図１０(a)、図１１(a)の大きなスーパーセルを用いて図１０(b)、図１１(b)の分散関係を計算している。これらを比較すると、フォノ

ン分散関係全体の様子はほぼ同じように見えるが、PnBG や群速度低下を決定するブリルアンゾーン端付近での様子には変化が見られる。図１１（ｃ）はそれぞれ、分散曲線に矢印で示した点（不完全 PnBG の下端付近）で可視化したナノ孔エッジの一部での原子変位の様子である。エッジ端の原子配置の違いに加え、原子変位（集団的には x 方向での孔のストレッチングモード）の様子の違いも認められる。今後、GPnC のより精度の高い設計を行っていく上では、原子解像度 TEM で得られた孔エッジの原子配置データを直接取り込んだフォノン計算も必要になると考えられる。

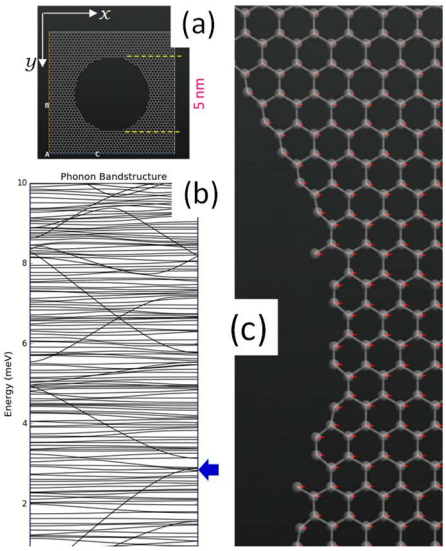

図 10 ほぼ完全な円に近いナノ孔形状でのフォノン分散関係とブリルアンゾーン端での青矢印で示した点における孔エッジの一部での原子変位の様子。

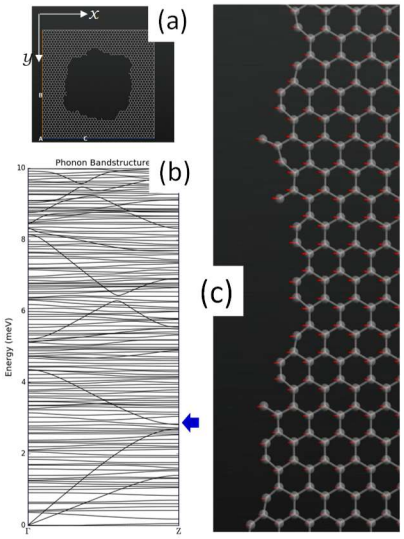

図 11 エッジラフネスを導入したナノ孔形状でのフォノン分散関係とブリルアンゾーン端での青矢印で示した点における孔エッジの一部での原子変位の様子。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計１８件）

1. M. E. Schmidt, S. Ogawa and H. Mizuta, ‘Contrast Differences Between Nitrogen and Helium Ion Induced Secondary Electron Images Beyond Instrument Effects’ (査読有), MRS Advances 3(10), 505-510, 2018, DOI:10.1557/adv.2018.33
2. M. E. Schmidt, T. Iwasaki, M. Muruganathan, M. Haque, H. Van Ngoc, S. Ogawa and H. Mizuta, ‘Structurally Controlled Large-Area 10 nm Pitch Graphene Nanomesh by Focused Helium Ion Beam Milling’ (査読有), ACS Applied Materials & Interfaces 10, 10362-10368, 2018, DOI:10.1021/acsami.8b00427
3. N. Huynh Van, M. Muruganathan, J. Kulothungan and H. Mizuta, ‘All Two-Dimensional Materials Three-Terminal Graphene Nanoelectromechanical Switch’ (査読有), Nanoscale, 2018, DOI:10.1039/C7NR08439K
4. M. E. Schmidt, A. M.M. Hammam, T. Iwasaki, T. Kanzaki, M. Muruganathan, S. Ogawa, and H. Mizuta, ‘Controlled Fabrication of Electrically Contacted Carbon Nanoscrolls’ (査読有), Nanotechnology 29, 235605, 2018, DOI:10.1088/1361-6528/aab82c
5. M. E. Schmidt, X. Zhang, Y. Oshima, L. T. Anh, A. Yasaka, T. Kanzaki, M. Muruganathan, M. Akabori, T. Shimoda and H. Mizuta, ‘Interaction study of nitrogen ion beam with silicon’ (査読有), Journal of Vacuum Science & Technology B, 35, 03D101, 2017, DOI:10.1116/1.4977566
6. M. E. Schmidt, A. Yasaka, M. Akabori and H. Mizuta, ‘Nitrogen Gas Field Ion Source (GFIS) Focused Ion Beam (FIB) Secondary Electron Imaging: A First Look’ (査読有), Microscopy and Microanalysis, 23, 758-768, 2017, DOI:10.1017/S1431927617000502
7. J. Kulothungan, M. Muruganathan, and H. Mizuta, ‘3D Finite Element Simulation of Graphene Nano-Electro-Mechanical Switches’ (査読有), Micromachines 7(8), 143, 2016, DOI:10.3390/mi7080143
8. J. Sun, M. Muruganathan, N. Kanetake and H. Mizuta, ‘Locally Actuated Graphene-Based Nano-Electro-Mechanical Switch’ (査読有), Micromachines 7(7), 124, Special Issue "Graphene Nano-Electro-Mechanical (NEM) Devices and Applications", 2016, DOI:10.3390/mi7070124
9. H. Mizuta, J. Sun, M. E. Schmidt and M. Muruganathan, ‘Highly Functional Graphene Nano-Electromechanical (GNEM) Devices for Advanced Switch and Sensor Applications’ (査読有), the Emerging Nanomaterials and Devices issue of ECS Transactions 75(13), 3-9, 2016
10. Y. Zhou, P. Maguire, J. Jadwiszczak, M. Muruganathan, H. Mizuta and H. Zhang, ‘Precise milling of nano-gap chains in graphene with a focused helium ion beam’ (査読有), Nanotechnology 27(32), 325302 (6

pages), 2016, DOI:10.1088/0957-4484/27/32/325302

〔学会発表〕（計７２件）

1. H. Mizuta ‘Graphene nano-electro-mechanical (GNEM) devices functionalized by using helium ion beam (Invited Talk)' 2nd international HeFIB conference on Helium and emerging Focused Ion Beams (HeFIB2018), 2018
2. M. M. Haque ‘ Phononic Bandgap Engineering in Single Nanometer Graphene Nanomesh ' Phonons 2018 & PTES 2018 Joint Conference, 2018
3. H. Mizuta ‘Graphene nano-electro-mechanical (NEM) devices: Sub-thermal switching, single-molecular sensing and heat phonon engineering (Invited talk)' The 2nd Nippon-Taiwan Workshop on Innovation of Emergent Materials, 2018
4. 水田 博 ‘グラフェン NEMS：単分子センシングから熱フォノン制御応用まで（招待講演）’東海シンポジウム：機能性ナノ構造体の構築とその利用～新規産業創出を目指して～，2018
5. H. Mizuta ‘Downscaled graphene nano-electro-mechanical (NEM) devices for extreme sensing and phonon engineering applications (基調講演)' 2nd Int. Carbon Materials Conf. & Exhibition (Carbontech2017), 2017
6. M. E. Schmidt ‘Sub-10-nm Pitch Nanopore Array in Graphene by Helium Ion Beam Milling for Heat Phonon engineering' HybridQS Workshop, 2017
7. H. Mizuta ‘Single-nanometer functional graphene devices patterned with helium ion beam (Invited Talk)' AVS 64th International Symposium & Exhibition, 2017
8. H. Mizuta ‘Graphene nano-electro-mechanical (NEM) devices for extreme sensing applications (招 待 講 演)' Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD 2017) Workshop 2 "Simulation of Advanced Sensors", 2017
9. 水田 博 ‘グラフェン NEMS 上でのシングルナノスケールフォノニック結晶の作製' 応用物理学会フォノンエンジニアリング研究グループ JST「微小エネ」領域合同研究会, 2017
10. H. Mizuta ‘ Single-nanometer graphene patterning with helium ion beam for extreme sensing and phonon engineering applications (招待講演)' 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム「GFIS(電界電離ガスイオン源)・先端イオン源顕微鏡技術とその材料・デバイス研究開発への応用」, 2017
11. 水田 博 ‘グラフェン NEMS 技術の最近の展開−単分子センサーから熱フォノンエンジニアリングまで−（招待講演）' ナノ粒子・構造応用研究会 第１４回公開講演会～ナノ材料の NEMS/MEMS への展開～, 2017
12. H. Mizuta ‘Recent progress of graphene-based nanoelectronic devices and NEMS for challenging applications (招 待 講 演)' The International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT2016), 2016
13. H. Mizuta ‘Recent progress of graphene-based nanoelectronic and NEM device technologies for advanced applications (基調講演)' The 2th IEEE Int. Conf. on Semiconductor Electronics (IEEE-ICSE2016), 2016
14. H. Mizuta ‘Graphene-based nanoelectronic and nano-electro-mechanical (NEM) devices for challenging applications (招待講演)' Nanonet International Workshop 2016, 2016
15. H. Mizuta ‘Recent progress of graphene-based nanoelectronic and NEM device technologies for advanced applications (基調講演)' The 2th IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (IEEE-ICSE2016), 2016
16. M. E. Schmidt ‘Recent progress in helium-ion-based nanofabrication for advanced graphene device applications (招 待 講 演)' The 1st International Conference on Helium Ion Microscopy and Emerging Focused Ion Beam Technologies (HEFIB 2016), 2016

〔図書〕（計１件）

1. 水田博, マレク シュミット, 小川真一, マノハラン ムルガナタン, ‘NEMS 技術とフォノンエンジニアリング’, 『マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術 フォノンエンジニアリング』, pp.105 – 1113, NTS 出版, 2017

６．研究組織

(1)研究代表者

水田 博（MIZUTA, Hiroshi）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授
研究者番号：９０３７２４５８

(3)連携研究者

ムルガナタン マノハラン
（MURUGANATHAN, Manoharan）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師
研究者番号：２０６３９３２２

(4)研究強力者

シュミット エドワード・マレク
（SCHMIDT, Edward Marek）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士研究員

ハック マイーシャ マスルラ
（HAQUE Mayeesha Masrura）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・博士後期課程学生