

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760014

研究課題名(和文) 少数多層グラフェンの層間伝導制御と単分子プローブ素子の開発

研究課題名(英文) Development of a single molecule sensing device with nanogap electrodes formed of few-layer graphene

研究代表者

渡辺 英一郎 (WATANABE EIICHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノテクノロジー融合センター・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：10469786

研究成果の概要(和文)：本研究は、炭素原子一層からなるグラファイト(グラフェン)が2～数層程度積層した少数多層グラフェンに着目し、単分子伝導のプローブとなるグラフェン微小ギャップ素子の実現可能性を探索した。まず、少数多層グラフェンに対して電氣的ブレイクジャンクション法(EBJ法)を適用し、グラフェン微小ギャップの形成法を確立した。さらに、単分子プローブ実現にとって重要な技術要素の一つである、グラフェン-金属電極間のコンタクト伝導制御に着手し、従来よりも低抵抗コンタクト化を実現する手法を見出した。

研究成果の概要(英文)：We fabricated graphene-based nanogap electrodes and investigated a contact resistance between graphene and metallic electrodes for the realization of a single molecule sensing device. As a result, we established the nanogap-fabrication process in few-layer graphene by utilizing an electrical breakdown method. In addition, we investigated the contact resistance by utilizing a transmission line method. The results indicated that the fabrication process and procedure were very important for developing the low resistance ohmic contact to the graphene. These findings are expected to contribute to progress in the development of graphene-based nanoelectronic devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：グラフェン、ナノギャップ

1. 研究開始当初の背景

現在の半導体集積回路の性能向上は微細加工技術に基づく素子のスケールダウンによる。ところが、ナノメートル領域に到達と同時にスケーリングに関する技術的限界だけでなく、従来考慮する必要のなかった量子力学的物理現象(トンネル効果等)が支配

的となるため、新しいデバイス設計が必要となる。デバイス材料に関しても、従来のシリコン微細加工だけではなく、元々ナノメートル程度のサイズを有する新規ナノマテリアルや、さらには究極の微小材料である単一分子を利用した新機能素子が提案されてきている。このようなナノマテリアルや単

一分子は、材料が準備できても、電極を取り付け、素子としてトランジスタ動作を実現することは非常に困難であった。そのような中、1999年に電氣的ブレイクジャンクション法(EBJ法)というナノメートルサイズの微小金属電極ギャップを作製する方法が提案され(H. Park *et al.*, Appl. Phys. Lett., 75, 301 (1999)), さらにはその微小ギャップ領域に単一分子を「挟む」ことによって単一分子のトランジスタ動作が実証されるようになり、現在も様々な分子素子の電子輸送に関する基礎研究が行われている(H. Park *et al.*, Nature 407, 57 (2000). 等)。しかし、金属のナノギャップでは、ギャップサイズが分子スケールであっても、電極高さは蒸着膜厚(斜め蒸着法の接合部分)で決定されるため、それほど精密にコントロールできない。一般的には分子スケールに比べ、ずっと大きく平坦性のないサイズとなり、したがって分子との結合状態も制御できないということが課題となっていた。

そこで、近年欧州・米国を中心にデバイスの研究が活発に進められてきている、炭素原子層一層からなる2次元グラファイト(グラフェン)に着目した。グラフェンはそのバンド構造に起因する両極性伝導と、室温で従来の半導体デバイスを凌駕する移動度を持つ理想的2次元電子系となることが示され注目されている(K. S. Novoselov *et al.*, Nature 438, 197 (2005)等)。このグラフェンの特性は2次元電子伝導シートとして非常に安定しており、さらにはその移動度の高さから、コヒーレントな伝導電極になると期待される。

2. 研究の目的

我々は、これまで同じ炭素系材料である多層カーボンナノチューブ(MWNT)を加工し、EBJ法を用いてMWNTの層間伝導メカニズムの解明と、層数制御、さらに層間トンネル現象を利用した単電子トランジスタの動作実証に成功してきた(E. Watanabe *et al.*, Appl. Phys. Lett., 83, 1429 (2003), K. Tsukagoshi *et al.*, New. J. Phys. 6, 3 (2004)等)。カーボンナノチューブは前述のグラフェンを円筒状に継ぎ目無く丸めたものであるから、それらの特性は非常に近い。したがって、微細加工技術とEBJ法によって微小ギャップグラフェン電極を作製すれば、今までにない分子スケールの平坦性を持った新しい2次元電子系微小ギャップ素子を開発できると考えた。そこで本研究では、単層グラフェンおよび、2~数層の少数多層グラフェンに対して、EBJ法による、層間伝導の制御と、微小ギャップグラフェン電極を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

グラフェン、および少数多層グラフェンは、キッシュグラファイトから機械的剥離法(スコッチテープ法)によって劈開して取り出し、基板上に貼り付けた。グラフェンを貼り付ける基板はSiO₂/p⁺-Si基板を用い、高濃度にドーピングした低抵抗Si基板は測定の際、バックゲート電極として使用した。絶縁層であるSiO₂の膜厚は、グラフェンの光学顕微鏡観察の際、コントラストが明瞭となる90nmを選択した。この基板上では1nm程度の厚さである単原子層~数原子層のグラファイトを光の干渉効果によって識別することができる。グラフェン層数は光学顕微鏡、および顕微ラマン分光により厳密に識別した。グラフェンの加工は、電子線リソグラフィ、および反応性イオンエッチング技術を用いて矩形形状に規格化した。その後、電子線リソグラフィおよび電子ビーム蒸着によりコンタクト電極を作製した。最後に、レジストなどの残留不純物を除去するためにAr + 3%H₂雰囲気中で300°C、5分のアニール処理を行った。作製したグラフェン素子は、低ノイズで電子輸送測定が可能となるよう設計した測定装置・測定環境下において、室温または低温(1.5K)において電気伝導測定を行った。

4. 研究成果

(1) グラフェン微小ギャップの形成

図1aは、矩形形状に加工したグラフェンに多端子金属電極を作製したグラフェン素子の光学顕微鏡像を示し、図1bは、EBJ法適用前の電子顕微鏡(SEM)像を示す。矩形形状グラフェンの幅は500nmで、コンタクト金属はTi/Au(10/50nm)である。ここで、“/”は金属の堆積順序を示している。このグラフェン基本素子の隣り合う2つの金属電極に対して、EBJ法を適用し、グラフェン微小ギャップ作製を行った。まず、室温・大気中において、EBJ法を行った結果、ギャップ間隔制御が困難であることが判明した。その原因の1つとして、大気中に含まれる酸素等の影響が考えられる。大気中のガスがグラフェンと反応するため、電流・電圧によるギャップ制御を困難にしていると考えられる。そこで本研究では、高真空かつ、1.5Kの低温環境下において、EBJ法によるギャップ形成を行った。その結果、図1cに示すように、制御性良くグラフェン微小ギャップを形成することに成功した。ギャップ形成時における、グラフェンシートの臨界電流密度は約2.4mA/μmであった。本研究により、高電流伝導特性を有し、かつ単一原子層という究極の平坦性をも併せ持つ、グラフェン微小ギャップ素子作製が可能であることが示された。

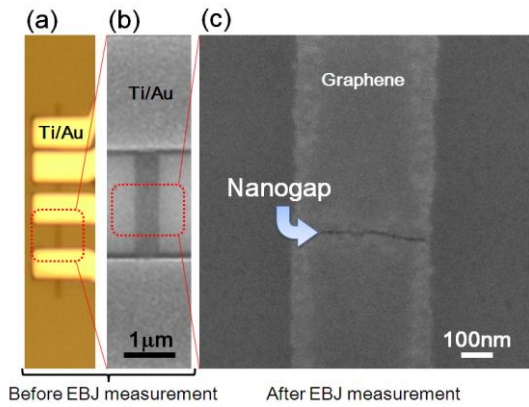


図 1. (a) EBJ 法適用前のグラフェン素子の光学顕微鏡像。矩形グラフェンの幅は、500nm。コンタクト電極は、Ti/Au=10/50nm。(b) EBJ 法適用前のグラフェン素子の電子顕微鏡像。(a)の赤点線で囲まれた領域の拡大像。(c) EBJ 法適用後の電子顕微鏡像。EBJ 法適用前の(b)には見られない微小ギャップが形成されている。

(2)コンタクト伝導評価

最終目標の単分子プローブ実現にとって、素子全体の低抵抗化は重要な技術要素の一つであり、特に、グラフェン-金属電極間のコンタクト伝導制御は解決すべき課題である。これまでグラフェンの電極材料としては、Ti, Cr, Ni が典型的に使用されており、これらはカーボンナノチューブやフラーレンといったカーボン系ナノ材料でも広く用いられている電極材料である。グラフェンデバイスのコンタクト抵抗に関してはいくつかの報告がなされているが、同じ電極材料であってもコンタクト抵抗値にバラツキが見られており、その議論はまだ道半ばである(K. Nagashio et al., Appl. Phys. Lett., 97, 143514(2010). 等)。また、これまでの報告では、劈開したグラフェンをそのまま利用しているため、グラフェンとコンタクト電極とのオーバーラップ面積(コンタクト領域)やチャンネル領域が異なる複雑な系での結果である。本研究は、グラフェンと金属電極とのコンタクト抵抗をより議論しやすくするため、コンタクト領域とチャンネル領域をパターンニングしたグラフェンデバイスを作製し、伝送線路(TLM)法での評価を行った(S. S. Cohen et al., VLSI Electronics Microstructure Science, vol. 13, "Metal-Semiconductor Contacts and Devices" (Academic Press, 1986) Chap. 4, p. 87-133.)。図 2a は、コンタクト伝導評価に用いたグラフェン素子の光学顕微鏡像を示す。本研究では、グラフェンを幅 1μm、長さ数 μm~数十 μm の矩形形状に加工して、チャンネル幅が一定となるように規格化した。コン

タクト電極は、Ti/Au(100/10nm)およびNi/Au(100/10nm)であり、電極幅は 0.5μm として、コンタクト領域が一定値(0.5μm×1μm)となるように設計した。TLM 法によりコンタクト抵抗(R_c)、チャンネル抵抗(R_s)、およびトランスファー長(L_T)を求めた。Ti/Au および Ni/Au を有するグラフェンデバイスにおける、コンタクト抵抗のグラフェンチャンネル抵抗依存性を図 2b に示す。これまでの報告では、Ti のコンタクト抵抗は Ni のそれよりも大きく、その要因の一つとしてグラフェンとコンタクト材料との仕事関数差に起因しているのではないかと議論されている。しかし、図 2b に示すように本研究における実験結果においては、Ti と Ni におけるコンタクト抵抗はほとんど差異なく、この結果は、グラフェンとコンタクト電極との抵抗は一義的に電極材料の仕事関数のみによって支配されるものではないことを示唆している。また、得られたコンタクト抵

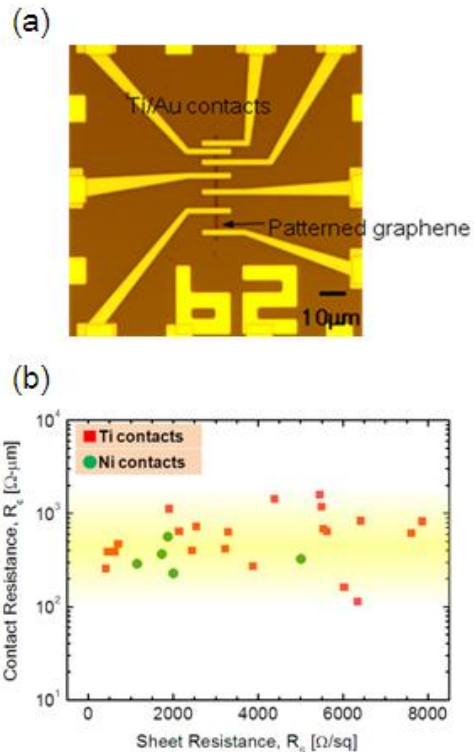


図 2. (a) コンタクト伝導評価用グラフェン素子の光学顕微鏡像。グラフェンの幅は 1μm に加工してあり、コンタクト領域が一定(0.5μm×1μm)となっている。(b) コンタクト抵抗(R_c)のグラフェンシート抵抗(R_s)依存性。赤色■、および緑色●は、それぞれ Ti コンタクト、および Ni コンタクトを示す。

抗値は、 $700 \pm 500 [\Omega \cdot \mu\text{m}]$ という、これまでの報告と比較してバラツキが少ない上、その値も同等ないしはそれよりも低い結果が

得られている。この要因の一つとしてデバイスプロセスに起因しているのではないかと推測している。従来までの結果は劈開したグラフェンをそのまま利用し、コンタクト電極を作製しているが、本研究における作製プロセスでは劈開したグラフェンを加工し、有機溶剤でクリーニングを行った後、コンタクト電極を形成している。このプロセスによってグラフェン表面の不純物、コンタミネーション等が除去され、低抵抗でバラツキの少ないコンタクト抵抗が得られたのではないかと考えている。したがって、グラフェン/金属界面のコンタクト抵抗は仕事関数でのみ決定されるのではなく、“プロセスの最適化”も含めた素子構造作製が重要であることが明らかとなった。

本研究は、単分子プローブ素子の実現に向けた第一歩として、グラフェン微小ギャップ構造の形成に成功し、さらに、グラフェン-金属電極間のコンタクト伝導制御に関して新たな指針を示すことができたが、この研究成果は、単分子プローブ素子のみならず、グラフェンのデバイス化においても広く応用可能な要素の1つである。

今後は、作製したグラフェン微小ギャップ素子にフラーレン等の単一分子材料を挟み、その量子輸送現象を探求するとともに、単分子プローブ素子としての性能を評価する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① M. Xu, D. Fujita, K. Sagisaka, E. Watanabe, and N. Hanagata: “Production of Extended Single-Layer Graphene”, ACS Nano, 5, 1522-1528 (2011). (査読有)
- ② M. Imura, R. Hayakawa, E. Watanabe, M. Liao, Y. Koide, and H. Amano: “Demonstration of diamond field effect transistors by AlN/diamond heterostructure”, Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters 5, 125-127 (2011). (査読有)
- ③ S. Kim, R. Ishiguro, M. Kamio, Y. Doda, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Shibata, K. Hirakawa and H. Takayanagi: “ π junction transition in InAs self-assembled quantum dot coupled with SQUID”, Applied Physics Letters 98, 063106 (2011). (査読有)
- ④ S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi: “Fabrication of quantum-dot devices in graphene”, Science and Technology of Advanced Materials, 11,

054601 (2010). (査読有)

- ⑤ M. Liao, S. Hishita, E. Watanabe, S. Koizumi, and Y. Koide: “Suspended Single-Crystal Diamond Nanowires for High-Performance Nanoelectromechanical Switches”, Advanced Materials, 22, 5393-5397 (2010). (査読有)
- ⑥ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “Coupled quantum dots in a graphene-based two-dimensional semimetal”, Nano Letters, 9, 2891-2896 (2009). (査読有)

[学会発表] (計30件)

- ① S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi: “Quantum dots and nanostructures in graphene”, International Symposium on Nanoscale Transport and Technology 2011, Kanagawa, Japan, 11-14, January, 2011.
- ② E. Watanabe, D. Tsuya, and Y. Koide: “Contact Resistance in Graphene-Based Devices by Transmission Line Method”, Frontiers in Nanoscale Science and Technology Workshop 2011, RIKEN, Japan, 5-7 January, 2011.
- ③ 渡辺英一郎, 津谷大樹, Arolyn Conwill, 小出康夫: “伝送線路 (TLM) 法による多端子グラフェンデバイスのコンタクト抵抗評価”, 第24回ダイヤモンドシンポジウム, 東京, 11/17-19, 2010.
- ④ 渡辺英一郎, 津谷大樹, 小出康夫: “種々酸化膜/シリコン基板上に作製したグラフェンの電気伝導特性”, 第24回ダイヤモンドシンポジウム, 東京, 11/17-19, 2010.
- ⑤ 森山悟士, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也: “グラフェンナノ構造の単一電子輸送特性”, 日本物理学会2010年第65回年次大会, 岡山, 3/20-23, 2010.
- ⑥ M. Xu, D. Fujita, J. Gao, E. Watanabe, N. Hanagata: “Large-Scale, Uniform and Transferrable Graphene Films synthesized by Chemical Vapor Deposition”, 22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 16-19, November, 2009
- ⑦ 森山悟士, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也, 清水麻希, 森 貴洋, 山口智弘, 石橋幸治: “グラフェン結合量子ドットにおけるクーロンブロッケイド効果の観測”, 日本物理学会2009年秋季大会, 熊本, 9/25-28, 2009.
- ⑧ 森山悟士, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也, 清水麻希, 森 貴洋, 山口智弘, 石橋幸治: “グラフェン2重結合量子ドット作製と単一電子輸送特性の観測”, 2009年秋季第

70回応用物理学会学術講演会，富山，9/8-11，2009.

⑨ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “Double quantum-dot devices in triple-layer graphene”, MSS-14, The 14th International Conference on Modulated Semiconductor structures, Hyogo, Japan, 19-24, July, 2009.

⑩ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “A graphene-based double quantum dot device”, FNST2009, Frontiers in Nanoscale Science and Technology Workshop, Boston, USA, 29-31, May, 2009.

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：グラフェントランジスタ

発明者：渡辺英一郎/津谷大樹/小出康夫

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2009-271742

出願年月日：2009年11月30日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 英一郎（WATANABE EIICHIRO）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノテクノロジー融合センター・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：10469786

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし