

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656024

研究課題名（和文） グラフェンの原子スケール量子伝導制御に関する研究

研究課題名（英文） Control of quantum transport in atomic-scale graphene devices

研究代表者

森山 悟士 (MORIYAMA SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：00415324

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子層一層からなる 2 次元グラファイト（グラフェン）に対して半導体ナノ微細加工技術と新規プロセス技術開発を組み合わせることによって、原子スケールで構造制御された量子デバイスの作製を目標とし、そのプロセス技術開発を探索した。具体的には、グラフェンのエッジ部分の選択的な化学修飾と、半導体微細加工技術を組み合わせることによるトランジスタ構造素子の作製プロセスの開発を行った。実験の結果から、化学修飾がグラフェンのエッジ部分で選択的に行われていることを確認し、グラフェンのエッジを化学的手法によって構造制御するための重要なステップを達成した。この結果は今後のナノ・原子スケールグラフェンデバイスの作製に応用できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We try to develop new fabrication process that combines the top-down nanofabrication and organic synthesis to control the edge of graphene sheets by chemical modification. Through advances in fabrication and characterization building on our fusion research, it may become possible to make quantum nanodevices so small that they approach the molecular scale. In this research, we present a selective oxidation method that functionalizes only the edges of graphene sheets. Our experimental results are important step toward the control of edge structures in graphene. We will apply the chemical modification to the device fabrication process as a future work.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	0	2,100,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：グラフェン, ナノ微細加工, 化学修飾

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは sp^2 結合した炭素原子がハニカム状に並んだ、単原子層からなる 2 次元構造であり、近年、その 2 次元電子系としての量子輸送特性が調べられ、基礎物性探究、およびデバイス応用の観点から非常に注目されている。特に 2 次元的に広がったシート構造の特徴から、現在の半導体微細加工技術によるトップダウンプロセスを用いて直接シートの形状をナノレベルに加工することによって、量子細線、量子ドット等ナノデバイスを作製する試みが世界的に活発に進められている。申請者は、最近、ナノ微細加工技術を用いてグラフェン結合量子ドット素子構造の作製と単電子輸送現象の観測に成功した。(S. Moriyama *et al.*, *Nano Letters*, 9, 2891 (2009))。その中で、室温量子デバイス実現という観点から見ると、カーボン系材料は伝導性・安定性から非常に優れているが、更なるスケールダウンが必須であることがわかってきた。

2. 研究の目的

上記に示す研究背景から、半導体ナノ微細加工技術と新規プロセス技術開発を組み合わせることにより、原子スケールで構造制御された量子デバイスの実現を目指すという着想に至った。これは究極のスケールダウンしたトランジスタ構造を作製するための技術開発およびその量子輸送現象のメカニズムを探索する挑戦的な研究である。本研究で開発を目指す素子は、小数原子から構成されることから理論的モデリングも容易となり、実験結果を理論的な側面から強力に研究を進めることができると考えられる。原子スケールのトランジスタは、基礎物性研究の観点のみならず、室温での量子効果動作が期待できることから、その実現に向けた研究は非常に重要で意義が大きい。

3. 研究の方法

材料であるグラフェンは、キッシュグラフィッ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 $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{Si}$ 基板を用い、高濃度にドーピングした低抵抗 Si 基板は電気伝導測定において、バックゲート電極として使用する。絶縁層である SiO_2 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 90 nm または 300 nm 膜厚の基板を選択した。この基板上では 1 nm 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可能となる。グラフェン層数はこの光学顕微鏡観察による緩衝効果、および顕微ラマン分光により厳密に識

別した。基板上のグラフェンに対して、電子線ビームリソグラフィ技術と反応性イオンエッチング技術を応用した従来の半導体微細加工技術によるグラフェンのナノスケール構造制御を行い、さらにグラフェンのエッジ状態を化学修飾することによって、炭素-炭素結合/切断反応を利用したグラフェンの自在形状加工を目指したグラフェンの化学修飾を実施した。

4. 研究成果

図 1 に基板上に取り出したグラフェン薄膜の光学顕微鏡写真を示す。 SiO_2 膜厚が 300 nm の基板を用い、干渉効果によって単層から数層のグラフェンシートを識別することができる。

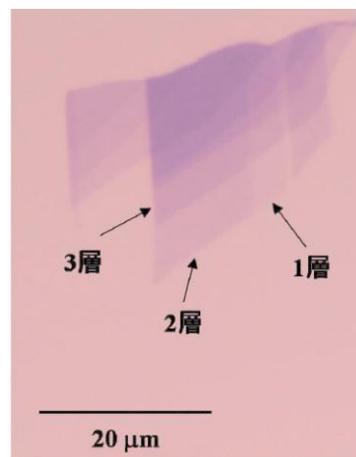


図 1. SiO_2 (膜厚 300 nm)/Si 基板上に貼り付けられた単層および数層グラフェン薄膜の光学顕微鏡像。コントラストにより、層数を識別できる。

さらに厳密な識別にはラマン分光測定を用いて確認する。図 2(a)に顕微ラマン分光による 1, 2, 3 層グラフェンおよびバルクのグラファイトのスペクトルを示す。2D バンドと呼ばれるピークにおいて、層数に依存したピーク構造の変化が明瞭に観測される。特に単層では一つのローレンツ型のピークを示し、2層から肩をもった複雑な構造となる。したがって、2D バンドのピークの形から、2～数層のグラフェンの層数を識別することは難しいが、単層とその他数層のグラフェンを識別することができる。数層のグラフェン同士の識別には、G バンドの強度の比を用いる。図 2(b)に G バンドの強度と層数の関係を示す。層数に比例して強度が増大することが見てとれる。このようにして、基板上に貼り付けられた様々な厚さのグラフェン薄膜から、層数を厳密に識別する。

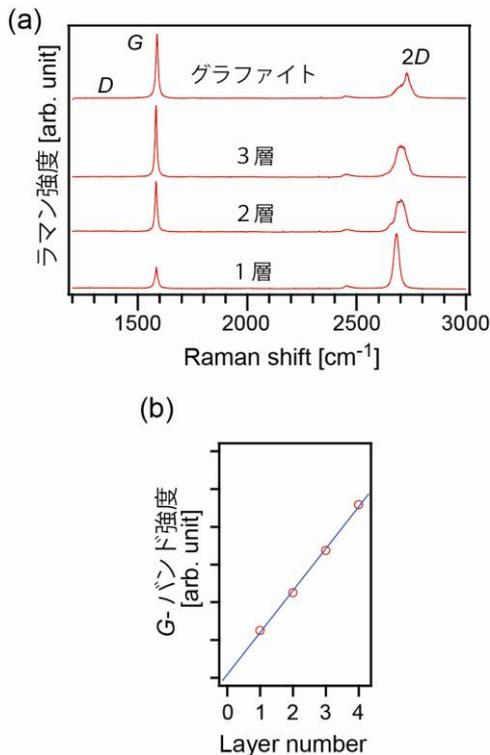


図 2.(a) 1, 2, 3 層グラフェンおよびグラファイトのラマンスペクトル。(b) G バンドにおけるラマンピーク強度の層数依存性。

こうして取り出した単層のグラフェンシートに対して比較的弱い酸化による化学修飾を施すことにより、選択的にシートのエッジ部分に官能基を導入し、その結果を熱重量分析、顕微ラマン分光、X線光電子分光法を用いて解析し確認した。図 3 は、顕微ラマン分光による実験結果を示したものである。図 3(a) はグラフェンのエッジ部分の局所的な（レーザーの照射スポット: $1\ \mu\text{m}$ ）ラマンスペクトルを示している。レーザー強度は $1\sim 2\text{mW}$ であり、加熱による影響がほとんど無いことを確認している。エッジでは欠陥や並進対称性の破れに起因して生じる D バンドと呼ばれる $1350\ \text{cm}^{-1}$ 付近のピークが観測される。化学修飾の前後での D バンドピークの強度を比較してみると、化学修飾後におよそ 2.5 倍に増加している。一方、図 3(b) に示すグラフェンシートの内部の局所的なラマンスペクトルでは、D バンドピークの強度は非常に小さく、また化学修飾の前後でほとんど変化しないことがわかる。したがって、化学修飾がグラフェンのエッジ部分で選択的に行われていることを示している。これらの実験結果は、グラフェンのエッジを化学的手法によって構造制御するための重要なステップである。

また極低温下において電氣的ブレイクジャンクション法をグラフェンに対して適用

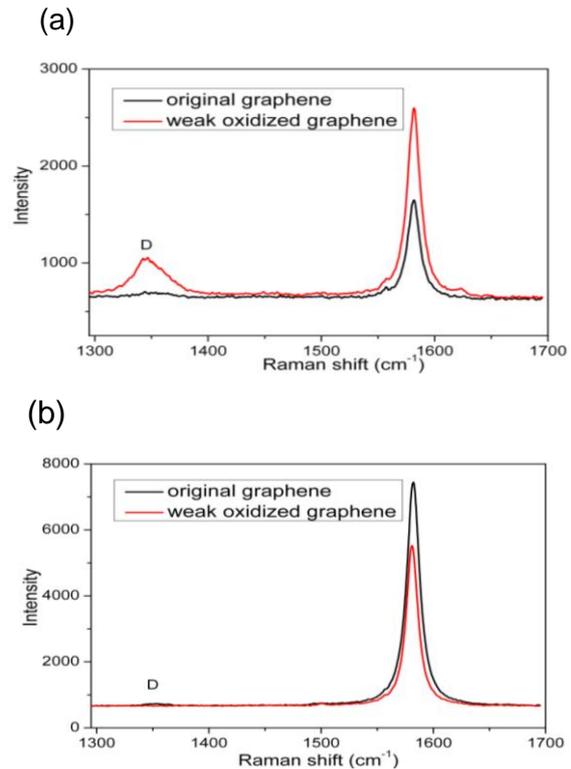


図 3.化学修飾前後でのグラフェンシートのエッジ部分(a)と内部(b)の局所的な（レーザーの照射スポット: $1\ \mu\text{m}$ ）顕微ラマンスペクトル。

する新しい微細構造素子作製プロセスを試み低温での電気伝導測定を行った。その結果、微小接合素子を制御良く作製するのは困難であったが、ナノスケールの微小ギャップ素子を効率的に作製できることを確認した。この微小ギャップに対して同じ π 電子系の材料を挟むこと等により、高い電気伝導特性と平坦性のグラフェン電極を接続したナノ・原子スケールデバイスの作製に応用できると考えられる。

今後は、半導体微細加工技術と化学修飾プロセスを融合した新プロセスをグラフェンに対して適用し、原子レベルでエッジ制御された微細トランジスタ素子を開発する。グラフェンにおいてはシートのエッジの切れ方による特異な電子状態が発現するため、その影響を量子輸送現象として観測することは、物性物理探究の点からも非常に興味深い。また走査型トンネル電子顕微鏡等を用いた、微細トランジスタ素子の原子スケールでの構造観察を行い、素子構造の最適化・再現性を確認する。そして少数原子トランジスタにおける新しいデバイス設計の理論的モデリングの構築を行い、デバイス設計の指針を確立したいと考えている。

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 2 件)

① H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya: “Introducing non-uniform strain to graphene using nanopillars made of electron beam resist”, *Applied Physics Express*, **4**, 075102 (2011). (査読有り)

② 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). (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

① Pandey Rakesh Kumar, 森山悟士, 樋口昌芳: “Electrical conductivity measurements on organic-metallic hybrid polymer thin films”, 第 61 回高分子学会年次大会, 神奈川, 5/29-5/31, 2012.

② H. Tomori, H. Goto, Y. Nukui, Y. Toyota, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya and A. Kanda: “Inducing nonuniform strain to graphene using dielectric nanopillars: Toward strain engineering”, MRS2011, Materials Research Society 2011 Fall meeting, Boston, USA, November 28 - December 2, 2011.

③ S. Moriyama: “Fabrication of quantum dots and nanostructures in graphene”, Osaka University – MANA/NIMS Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design, Osaka, Japan, 7, October, 2011.

④ 友利ひかり, 後藤秀徳, 豊田行紀, 大塚洋一, 塚越一仁, 森山悟士, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 神田晶申: “バンドギャップ形成を目指したグラフェンへの非一様歪みの導入方法の開発”, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, 8/29-9/2, 2011.

⑤ 森山悟士 (招待講演): “2011 グラフェンの基礎と応用”, *Electronic Journal Technical Seminar*, 東京, 7/26, 2011.

⑥ Yang Min, 森山悟士, 樋口昌芳: “Selective modification of graphene and

graphite”, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 5/25-5/27, 2011.

⑦ 楊 敏, 森山悟士, 樋口昌芳: “グラファイト及びグラフェンの化学修飾”, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川, 3/26-3/29, 2011.

⑧ S. Moriyama: “Quantum transport in graphene nanostructures”, MANA International Symposium 2011, Tsukuba, Japan, 2-4, March, 2011.

⑨ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi (invited): “Quantum dots and nanostructures in graphene”, ISNTT2011, International Symposium on Nanoscale Transport and Technology, Kanagawa, Japan, 11-14, January, 2011.

⑩ 森山悟士 (招待講演): “グラフェンを用いた電子デバイスの開発と応用”, *Electronic Journal* 第 637 回 Technical Seminar, 「グラフェンの量産技術と応用」, 東京, 12/15, 2010.

⑪ 森山悟士: “グラフェンで作る量子効果デバイス”, 第 10 回 NIMS フォーラム, 東京, 10/20, 2010.

⑫ Yang Min, 森山悟士, 樋口昌芳: “Chemical Modification of Graphite and Graphene”, 第 59 回高分子討論会, 北海道, 9/15-9/17, 2010.

⑬ K. Ishibashi, A. Hida, S. Moriyama, T. Fuse and T. Yamaguchi (Keynote Lecture): “Carbon nanotubes and graphenes for building blocks of nanodevices”, 11th Edition of the “Trends in NanoTechnology” International Conference (TNT2010), Braga, Portugal, 6-10, September, 2010.

⑭ 森山悟士 (招待講演): “グラフェンの基礎と応用”, *Electronic Journal* 第 530 回 Technical Seminar, 東京, 7/8, 2010.

[図書] (計 1 件)

① 森山悟士: “2010 グラフェンの基礎と応用 徹底解説”, *Electronic Journal Graphene Archives*, 株式会社電子ジャーナル (2010).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森山 悟士 (MORIYAMA SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

独立研究者

研究者番号：00415324

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし