

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24310105

研究課題名(和文) イオン液体ゲート電界印加グラフェンのバンドギャップ生成制御とナノデバイスの開発

研究課題名(英文) Band-gap generation by applying an effective electric field using ionic-liquid gate and nanodevice fabrication

研究代表者

前橋 兼三 (Maehashi, Kenzo)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40229323

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではイオン液体ゲート構造を有するグラフェン電子デバイスを作製し、高効率で電界を印加することによって、グラフェンのバンドギャップ生成制御に成功した。さらに、イオン液体中で電荷印加時にラマン散乱分光を入射することにより、バンドギャップ生成制御中の光学特性を調べた。また、新しい形成方法として、絶縁膜上に非晶質カーボンおよび触媒金属を堆積し加熱またはレーザー照射することによって、グラフェンを絶縁膜上に直接成長することに成功し、グラフェン電子デバイスの作製を行った。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquid-gated graphene field-effect-transistors were fabricated to generate a band gap in bilayer graphene by applying an effective electric field. From measurements of electrical characteristics as a function of temperature, a band gap of 235 meV was created in bilayer graphene. Electronic states and phonon energies in bilayer graphene were also investigated by electrical and optical measurements under an external electric field, which was controlled by applying bias voltages to a bottom gate and a transparent ionic liquid side gate in a field-effect transistor. The symmetric and antisymmetric optical phonons were visible in the Raman scattering spectra. Moreover, a simple method of directly synthesizing graphene on dielectric surfaces was demonstrated using simple annealing or laser irradiation without a carbon source gas. Graphene field-effect-transistors were fabricated using these methods.

研究分野：半導体物性

キーワード：グラフェン 電界効果トランジスタ イオン液体 ラマン散乱分光 直接成長

1. 研究開始当初の背景

シリコンに代わる次世代の半導体としてグラフェンが世界中で注目されている。グラフェンは、炭素原子層単層から数層で構成されているため、完全な2次元構造をしている。そのため、キャリア移動度は室温下で  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上と Si に比べて 100 倍以上大きく、高性能トランジスタを基本にした LSI の構成要素であるロジックゲート、メモリ、または、高感度センサ等への電子デバイス応用に大きな期待が寄せられている。

しかしながら、グラフェンのバンドギャップは 0 であり、高い on/off 比が必要な素子の開発は不可能である。世界中でグラフェンのバンドギャップを形成する試みが行われている。1つの方法はナノリボンの作製であるが、バンドギャップを精度よく制御するためにはリボンの幅と方向をナノメートル以下の精度で加工する必要があり、現在の加工技術では不可能である。もう1つの方法が2層グラフェンの上下方向に電界をかける方法である。この方法はバンドギャップを電界の大きさで制御することができる。しかしながら、100 V 程度の高電界を印加する必要がある。そのため、高効率に電界を印加することによって低電圧で動作するデバイスが要望されている。

本研究課題申請者は、グラフェントランジスタが溶液中で非常に高い相互コンダクタンスを持って動作可能であることを示し、イオンセンサ、バイオセンサの開発を行ってきた。このグラフェントランジスタが溶液中で非常に高い相互コンダクタンスを持って動作可能である現象は、溶液に電圧を印加することによって生じる電気2重層によるものである。つまり、形成された電気2重層の厚さは  $2\sim 3 \text{ nm}$  であり、この層が非常に高い誘電率をもった極薄膜の絶縁層として働くため、電気特性が劇的に向上する。しかしながら、溶液を利用しているため、蒸気圧が大きく、温度の変化に対しても不安定であり、固体デバイスとして利用する事は不可能である。

2. 研究の目的

本研究ではイオン液体ゲート構造を作製することによって、高効率で電界を印加し、グラフェンのバンドギャップを生成制御する。さらに、イオン液体中で電荷印加時にラマン散乱分光を入射することにより、バンドギャップ生成制御中の光学特性を調べる。

また、機械的剥離法によってグラフェンを形成したが、次にグラフェンを絶縁膜上に直接成長することを試み、グラフェンデバイスの作製を行う。

3. 研究の方法

(1) 「イオン液体ゲート電界印加グラフェンのバンドギャップ生成制御」は、図1に示すように、機械的剥離法を用いて2層グラフェンを  $\text{SiO}_2$  基板上に付着させ、その後、ソース、

ドレイン、および、サイドゲート電極を形成する事によって作製した。イオン液体を吸着させた後、電気特性の評価を行った。さらに、レーザ光を照射することにより、ラマン散乱分光を行った。

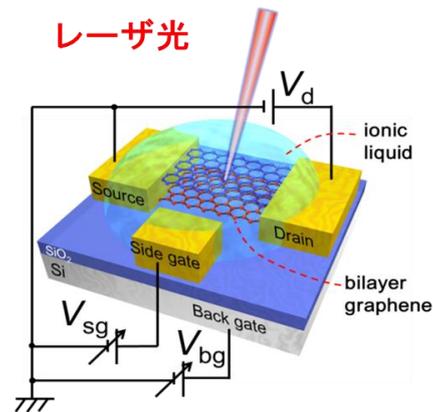


図1 イオン液体ゲート電界印加グラフェンのバンドギャップ生成制御

(2) 「絶縁膜上へのグラフェンの直接成長およびデバイス作製」は、始めに、 $\text{SiO}_2$  表面上にアモルファスカーボン、金属の蒸着を行う。金属は触媒として作用する Ni、Co 等を使用した。その後、2種類の方法でグラフェンの生成を試みた。1つめは、作製した試料を水素雰囲気中でアニールを行い、その後急冷却する。アモルファスカーボンは高温で金属中に吸収されるが、急冷却の際にグラフェンが形成されると考えられる。金属のみをエッチングで取り除くことにより、グラフェンが得られると考えられる。2つめは、図2に示すように金属を蒸着した後、高密度のレーザを照射することにより、局所的に金属を加熱し、グラフェンの位置を制御して形成を行った。

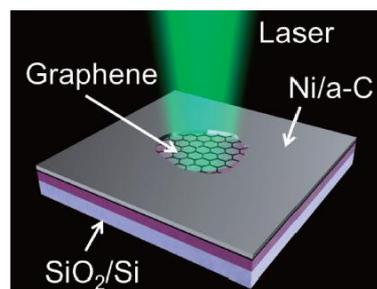


図2 レーザ照射法によるグラフェンの形成

4. 研究成果

(1) 図1で示したように、Si基板を用いたバックゲート電圧依存性、および、イオン液体ゲートによる電圧依存性を詳細に評価することにより、イオン液体のデバイ長が約  $4 \text{ nm}$  と見積もることができ、イオン液体を用いることにより効果的に電界を印加できる事を明らかにした。次に、図3にバックゲートおよびイオン液体ゲートを変化させたときの

ドレイン電流から求めた抵抗値を示す。2層グラフェンの時のみ電界により抵抗が増大していることが分かる。つまり、2層グラフェンのみバンドギャップが生成し、電界の増加により、そのエネルギーギャップも増大していることが明らかになった。さらに、電界を印加したまま、低温から室温付近までの温度変化を測定することにより（アレニウスプロット）、最大で240 meVのバンドギャップの形成に成功した（図4）。

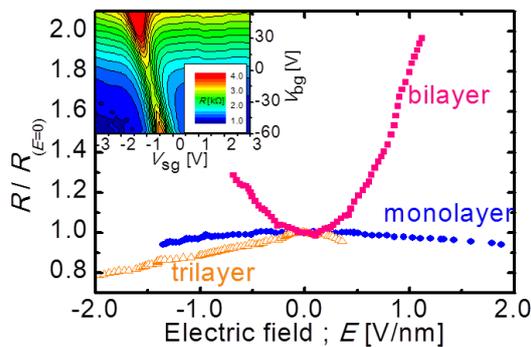


図3 ドレイン電流から求めた規格化した抵抗値の電圧依存性（挿入図は2層グラフェンのバックゲート、イオン液体ゲートを変化した場合の抵抗値）

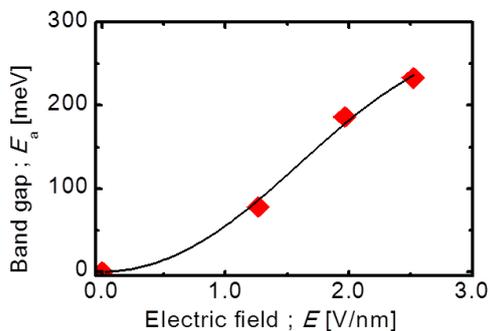


図4 アレニウスプロットから得たエネルギーギャップの電界強度依存性

(2) 図2に示すように、2層グラフェンデバイスにイオン液体を塗布し、バックゲートおよびサイドゲートを印加した状態でレーザー光を照射した。キャリア密度、及び、対称性の破れの効果をラマン分光により調べた。その結果、ゲートを印加する事によりGピーク(G<sup>-</sup>, G<sup>+</sup>)が現れた。そのピークの分裂は対称性の破れが原因だと考えられる。したがって、バンドギャップを導入することにより、バンドの対称性の乱れを反映したラマンスペクトルが得られた(図5)。

(3) 図6(a)に示すように、2層グラフェンデバイスの下部領域のSiO<sub>2</sub>層をエッチングで

取り除き、イオン液体を導入することによって架橋グラフェンデバイス構造を作製した。

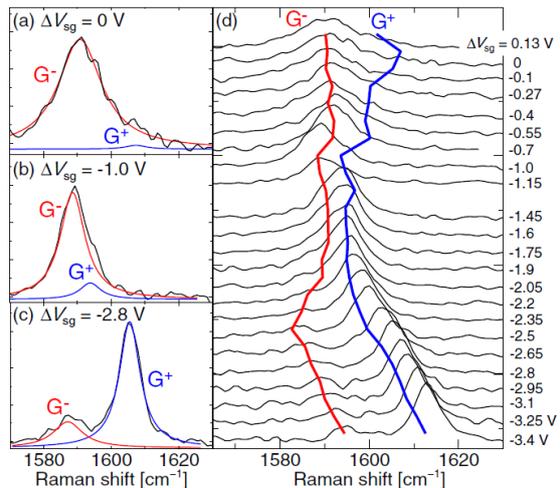


図5 (a)-(d)イオン液体ゲート電圧を変化させた場合のラマンスペクトル

そのイオン液体を導入前後の伝達特性を図6(b)に示す。その結果、イオン液体を導入する前は、ゲート電圧によって電流値の変化が観測されないが、イオン液体を導入すると、非常に低電圧でも電流値の変化を示し、比較的高い on/off 比が得られていることが明らかになった。

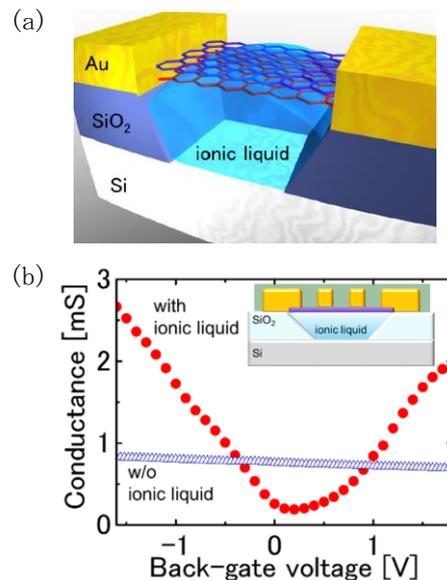


図6 (a) 架橋グラフェンデバイス構造、(b) そのイオン液体導入前後の伝達特性

(4) SiO<sub>2</sub>表面上にアモルファスカarbonを蒸着し、さらに、触媒金属としてNiを形成した。真空中で温度を変化させてアニールを行い、Ni層のみエッチングで取り除いた後試料の評価を行った。アニール温度が高くなるにつれ、Gピーク、G'ピークが現れ始めた。つまり、適切なアニール温度では、SiO<sub>2</sub>層とNi

層の界面にグラフェンが形成されていることを示唆している。図 7(a)および(b)は、それぞれアニール温度 700°C および 750°C の AFM 像である。700°C ではアモルファスカーボンと思われる凹凸が見られるが、750°C では比較的平坦な表面が得られている。

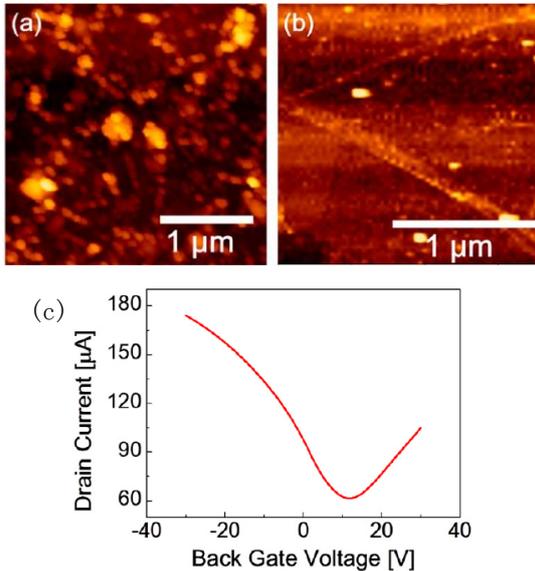


図 7 アニール温度 (a) 700°C および (b) 750°C での AFM 像、(c) 750°C での伝達特性

750°C でアニールした試料に電極を作製し、伝達特性を測定した結果を図 7(c) に示す。ゲート電圧 10 V 付近にディラックポイントを持つ両極性特性が観測されているのが分かる。この特性から移動度を測定すると 200–300  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  が得られた。

(5) 図 2 に示すように、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に、アモルファスカーボンおよび Ni を蒸着した後、高密度のレーザーを照射することにより、局所的に Ni を加熱した。レーザー照射時間とともに円状の窪みが形成され、 $\text{SiO}_2$  層がむき出しの状態になることが観測された。基板温度、レーザー照射強度、および、導入するガスを変化させて、窪みの領域でのラマン分光測定を行った。図 8 は、基板温度 200°C、水素雰囲気中でレーザー照射した後のラマンスペクトルである。G ピーク、および、 $G'$  ピークが観測され、レーザー照射した領域のみにグラフェンが形成されていることを示唆している。これは、レーザー照射をすると Ni 層の温度が上昇し、アモルファスカーボンが Ni 層中に吸収される。さらに、照射を続けると、Ni 層がマイグレーションを起こし、窪みが形成される。その際、温度が急冷却するため、その領域のみグラフェンが形成されると考えられる。

次に、パターン化したアモルファスカーボン (a-C) および触媒及び電極となる Ni を蒸着した。この試料にレーザーを照射することで、a-C は Ni の触媒作用を受けグラフェンが形成されるため、図 9(a) に示すように、レーザーを

走査することでレーザーのスポットサイズに対応したストライプ状のグラフェンの形成が可能となる。図 9(b) にレーザー走査した後の光学顕微鏡像を示す。幅 1.5  $\mu\text{m}$ 、長さ 50  $\mu\text{m}$  程度のグラフェンが形成されていることが確認された。

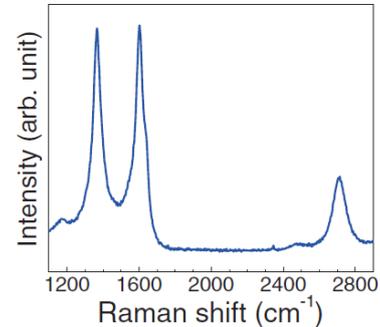


図 8 基板温度 200°C、水素雰囲気中でレーザー照射した後のラマンスペクトル

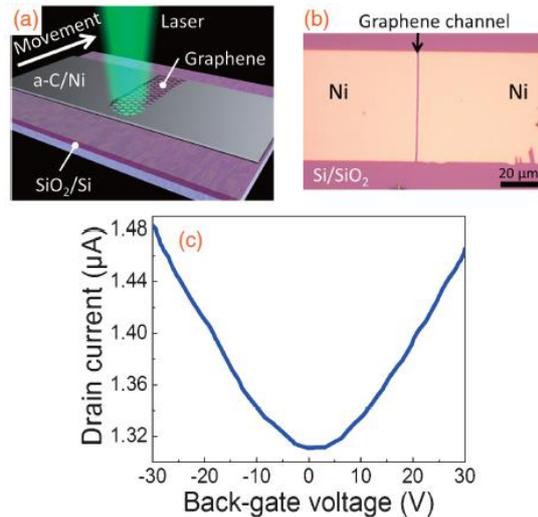


図 9 (a) レーザを走査することによるグラフェン FET の作製、(b) 走査後の光学顕微鏡像、(c) 作製した素子の伝達特性

さらに、このストライプ状のグラフェンをチャンネルとして、および、残った Ni 層をソース、ドレイン電極として利用すると、電界効果トランジスタが作製されていることが分かる。この伝達特性を図 9(c) に示す。0 V のゲート電圧において、ディラックポイントが得られ、両極性特性が観測された。つまり、絶縁膜上にパターン化した触媒金属に対してレーザーを走査するだけで、グラフェンの合成と同時にデバイスを作製することができた。したがって、本研究では、新たなグラフェン合成手法およびデバイス作製手法として、既存の手法には無い優れた特徴を持つ手法の開発に成功し、今後その素子を利用した応用に対して有効であると考えられる。

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 5 件)

- ① Takashi Ikuta, Kenta Gumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue and Kazuhiko Matsumoto, “Direct graphene synthesis on a Si/SiO<sub>2</sub> substrate by a simple annealing process”, Materials Research Express 1 (2014) 025028/1-8 査読有 DOI:10.1088/2053-1591/1/2/025028
- ② Yusuke Yamashiro, Koichi Inoue, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, and Kazuhiko Matsumoto, “Electric field-dependence of optical phonons in Raman scattering spectra of bilayer graphene”, J. Phys. Soc. Jpn. 83 (2014) 034703/1-5. 査読有 <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.034703>
- ③ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Floating-bridge structure of graphene with ionic-liquid gate”, Physica Status Solidi C 10 (2013) 1604-1607. 査読有 DOI: 10.1002/pssc.201300252
- ④ Keisuke Koshida, Kenta Gumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Position-Controlled Direct Graphene Synthesis on Silicon Oxide Surfaces Using Laser Irradiation”, Appl. Phys. Express 6 (2013) 105101. 査読有 <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.105101>
- ⑤ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Electric-field-induced band gap of bilayer graphene in ionic liquid”, J. Vac. Soc. Technol. B 30 (2012) 03D111. 査読有 <http://dx.doi.org/10.1116/1.3699011>

[学会発表] (計 39 件)

- ① 石橋祐輔、金井康、大野恭秀、前橋兼三、井上恒一、松本和彦「ポリマーフィルム上のグラフェン直接合成とフレキシブルデバイス応用」第 76 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 9 月 13~16 日 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)
- ② 前橋兼三, 「グラフェンのバイオセンサーへの応用とグラフェン合成」ニューダイヤモンドフォーラム 2015 年 7 月 23 日 東京大学(東京都・目黒区) (招待講演)
- ③ Kenzo Maehashi, “Graphen synthesis and development of graphene-based biological sensors”, 11th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (2015) Aug.

23-26, ひだプラザホテル (岐阜県・高山市) (招待講演)

- ④ Yusuke Ishibashi, Yasushi Kanai, Takao Ono, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Direct Graphene Synthesis on Polymer Films and its Application to Flexible Devices”, 73rd Device Research Conference (2015) Jun. 21-24, オハイオ (アメリカ)
- ⑤ Kenzo Maehashi, “Graphene-based biosensors and graphene synthesis” Energy Materials Technology Fall Meeting (2014) Nov. 22-25, オーランド (アメリカ) (招待講演)
- ⑥ Yusuke Ishibashi, Keisuke Koshida, Yasushi Kanai, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Graphene Synthesis by Laser-Annealing Technique and Device Applications”, The 6th Int. Conf. Recent Progress in Graphene Research (2014) Sept. 22-25, 台北 (台湾)
- ⑦ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Floating-Bridge Graphene Devices on Ionic Liquid”, 26th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2013) Nov. 5 - 8, ロイトン札幌 (北海道・札幌)
- ⑧ Takashi Ikuta, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Direct Graphene Synthesis on Insulated Substrates Using Ni/Pd Catalytic Layers” 26th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2013) Nov. 5 - 8, ロイトン札幌 (北海道・札幌)
- ⑨ Keisuke Koshida, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Laser-Irradiated Direct Synthesis of Graphene and Device Application”, 2013 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (2013) Sept. 24 - 27, ヒルトン福岡シーホーク (福岡県・福岡市)
- ⑩ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Transistor Operation of Bilayer Graphene with Ionic Liquid Based Electrolyte”, 2013 JSAP MRS Joint Symposia (2013) Sept. 16 - 20, 同志社大学 (京都府・京田辺市)
- ⑪ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko

Matsumoto, “Ionic-Liquid-Gated Bilayer Graphene Transistor”, The 40th Int. Symp. Compound Semiconductors (2013) May 19 – 23, 神戸国際会議場 (兵庫県・神戸市)

- ⑫ Keisuke Koshida, Kenta Gumi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Fabrication of Graphene Field-Effect Transistors Using Laser Irradiation”, The 9th International Thin-Film Transistor Conference (2013) March 1 – 2, 東京大学 (東京都・文京区)
- ⑬ Yusuke Yamashiro, Takashi Ikuta, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Electric-field-induced band gap of bilayer graphene in ionic liquid”第 12 回関西コロキウム電子デバイスワークショップ, 2012年10月26日 大阪大学中之島センター(大阪府・大阪市) (招待講演)
- ⑭ Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Electric-field dependence of G-band spectra in bilayer graphene”2012 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (2012) Sept. 25-27, 京都国際会館 (京都府・京都市)
- ⑮ Yusuke Yamashiro, Takashi Ikuta, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Ionic-liquid-Gate Control of Bilayer Graphene”, Int. Conf. Nanoscience + Technology (ICN+T2012) (2012) Jul. 23-27, パリ (フランス)

[その他]

受賞

MNC 2013 Award Most Impressive Poster

Yusuke Yamashiro, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Koichi Inoue, and Kazuhiko Matsumoto, “Floating-Bridge Graphene Devices on Ionic Liquid”

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前橋 兼三 (MAEHASHI, Kenzo)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40229323

### (2) 研究分担者

大野 恭秀 (OHNO, Yasuhide)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：90362623