

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420287

研究課題名(和文) 紫外線レーザーによるグラフェンの層数選択マスクレス加工法の研究

研究課題名(英文) Layer-number selective process for graphene using maskless ultra-violet laser irradiation

研究代表者

若家 富士男 (Wakaya, Fujio)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60240454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的グラフェンに、KrF エキシマレーザーを照射したところ、あるパワー(以下では閾値パワーと呼ぶ)のときに、突然グラフェンが消失することが分かった。様々な層数(膜厚)のグラフェンに様々なパワーのレーザーを照射することにより、閾値パワーはグラフェンの層数に依存することを明らかにした。このことを利用して、ある目的の層数のグラフェンを基板に残すような「層数選択的」なプロセスが可能であることを実証した。また、全面にグラフェンを転写した基板の一部にレーザーを照射するとその部分のグラフェンを取り除くことができることを示した。これはマスクレスレーザー加工を実証したことになる。

研究成果の概要(英文)：It is found that graphenes on SiO<sub>2</sub>/Si substrate disappear after KrF excimer laser irradiation with a wavelength of 258 nm at a certain power, which refers to the 'threshold power' in the following. The threshold power is found to depend on the layer number, or thickness, of graphene. This means that "layer-number-selective process" is possible. Actually, such a layer-number-selective process is demonstrated. Using SiO<sub>2</sub>/Si substrate all surface of which is covered by graphene, maskless laser patterning is successfully demonstrated.

研究分野：ナノエレクトロニクス

キーワード：グラフェン レーザー加工 マスクレス加工

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、トランジスタのチャンネル材料として期待されているほか、配線・電極材料としての応用も期待されており、世界中で活発な研究が行われている。特に太陽電池、タッチスクリーンパネル、平面型テレビなどに使用される透明電極としてグラフェンを利用する分野は、すでに試作品が発表されるなど、非常に実用化に近い段階にある。現在のところ、これらの製品のための透明電極として最もよく用いられている材料は、ITO (Indium Tin Oxide) である。ITO のパターンニング法として、レジストやマスクを用いたリソグラフィ技術を使用するよりも、空气中でマスクレスレーザー加工をした方が、加工プロセスが大幅に単純化できることが知られている。そこで、透明電極として用いるグラフェンを ITO と同様に空气中でマスクレスレーザー加工できないかと考えたのが、本研究のそもそもの発端である。

また、我々は、グラフェンと同じカーボン系材料である CNT (Carbon Nanotube) に紫外線レーザーを照射することにより CNT の化学結合を切断し、電界電子放出特性を改善する研究を続けてきた。本研究で使用する予定の KrF エキシマレーザーは、光子のエネルギーが約 5 eV であり、C-C 共有結合のエネルギー(約 3.6 eV) よりも大きいため、このような共有結合の切断も可能であると考えられる。このことも本研究の着想に至った経緯となっている。

グラフェンと基板との単位面積当たりの接着力はグラフェンの層数には依存しないが、レーザー照射による基板膨張からグラフェンが受ける力はグラフェンの単位面積あたりの質量、すなわち層数に比例する。従って、レーザー照射による加工は、グラフェンの層数を選択できる可能性が高い。

グラフェンをトランジスタのチャンネル材料として利用するにあたって、バンドギャップを出現させる手法として最も有力視されている手法は、2層グラフェンに存在する電界誘起バンドギャップである。また、グラフェンを透明電極として用いる場合にも、シート導電率と光の透過率の両方を目的に合わせて選ぶことは非常に重要である。従って層数を選択できるプロセス技術の確立は極めて重要な課題である。

### 2. 研究の目的

紫外線レーザーによるグラフェンの加工の原理として考えられるのは、

- (1) 光子のエネルギーによるグラフェン中の C-C 共有結合の切断
- (2) グラフェンが光吸収することによる温度上昇のために起こるアブレーション
- (3) グラフェンの下層の基板が光吸収することによる温度上昇のために起こるアブレーション

(4) グラフェンの下層の基板の熱膨張により力を受けてグラフェンが引き剥がされる。の4つである。この4つの中のどれが起こっているのかを明らかにすることが目的の1つめである。このとき、計算機シミュレーションを行い、各場所の温度や熱膨張量およびその時間変化を求め、加工条件についての考察を行う。次に、(4) の加工が起こる条件で、層数の異なるグラフェンに様々な条件でレーザーを照射し、層数選択的な加工ができることを実証するのが最終的な目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の準備 1:

様々な層数のグラフェンのサンプルを準備するには、いわゆるスコッチテープ法を用いて、グラファイトからグラフェンを SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写する。このときの SiO<sub>2</sub> の膜厚は、レーザーの吸収や熱膨張に影響するので、何種類かを試してみる。また、グラフェンの層数(膜厚)については、分厚いものは原子間力顕微鏡(AFM)で計測し、薄いものはラマンスペクトルから層数を同定する。

#### (2) 試料の準備 2:

基板全面に単層グラフェンを転写したものは、市販のものが入手できる。マスクレスパターンニングの実証のためには、この市販の基板を利用する。

#### (3) 紫外線レーザー照射:

レーザーは、波長が 258 nm の KrF エキシマレーザーを用いる。パワーは、1~10 MW/cm<sup>2</sup> の範囲で変えながら照射する。

#### (4) 照射後の基板の評価:

レーザーを照射した基板は、再び、光学顕微鏡、AFM、ラマン分光により評価し、レーザー照射による欠陥、膜厚、形状の変化を記録する。

### 4. 研究成果

- (1) 様々なパワー密度の紫外線レーザーを照射し、照射前後のグラフェンを顕微鏡や AFM/MFM、ラマン分光により観察し、レーザー加工が起こるためのレーザーパワー密度を明らかにした。例えば、100 nm 厚の SiO<sub>2</sub> 上の 5 nm 厚程度のグラフェンでは、約 3 MW/cm<sup>2</sup> 以上のパワー密度で加工が起こった。また、薄いグラフェンを加工するためには、より大きなパワーが必要であることを明らかにした(図1から図3参照)。

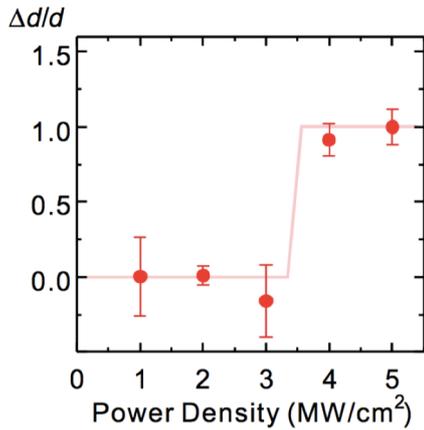


図 1: レーザー照射前後のグラフェンの膜厚の変化比とレーザーパワーの関係。3 MW/cm<sup>2</sup> 付近で 0 から 1 に急激に変化している。

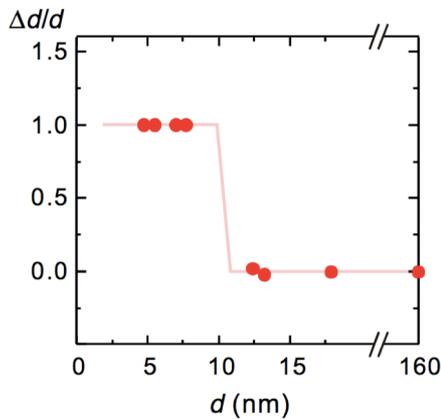


図 2: 4 MW/cm<sup>2</sup> のレーザー照射前後のグラフェン膜厚の変化比をグラフェンの膜厚の関数としてプロットしたものの。

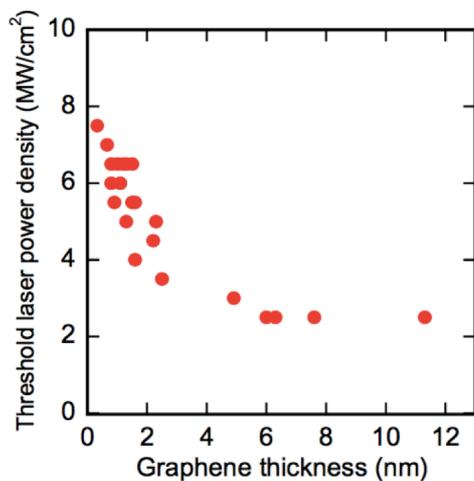


図 3: 加工が起こるときの閾値レーザーパワーとグラフェン膜厚の関係

- (2) SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に CVD 成長した単層グラフェンを転写した基板の一部に、波長 258 nm の紫外線パルスレーザー (10 MW/cm<sup>2</sup>) を照射すると、照射した部分のグラフェンが消失することを明らかにし、グラフェンの大気中マスクレーザー加工を実証した。ステージをコンピュータコントロールにすれば、任意のパターンを描画できる。(図 4 参照)

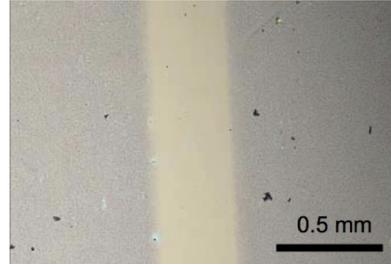


図 4: SiO<sub>2</sub>/Si 基板の全面にグラフェンを転写した基板の一部に 10 MW/cm<sup>2</sup> のレーザーを照射すると、レーザーを照射した部分のみグラフェンが消失した。マスクレスパターンニングを実証した。

- (3) SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に膜厚が 1.5 nm, 0.7 nm, 1.0 nm の 3 つのグラフェンが転写されたサンプルに対して、レーザーを照射する実験を行った。徐々にレーザーのパワーを上げていくと、まず 5.5 MW/cm<sup>2</sup> の照射により 1.5 nm 厚のグラフェンが消失した。次に、6.5 MW/cm<sup>2</sup> の照射により 1.0 nm 厚のグラフェンが消失し、0.7 nm 厚のグラフェンのみが基板上に残った。このように、レーザーのパワーを調整すると、グラフェンの膜厚(層数)を選択して取り除くことができることを実証した。(図 5 参照)

- (4) グラフェンを大気中でレーザー加工できることと、層数選択的な加工ができることを実証したが、その機構については未解明のままであった。そのため、試料を加熱した状態でレーザーを照射する実験を行った。その結果、試料温度が 200° C のときの方が、室温のときと比べて、グラフェンを加工するために必要なレーザーパワーが大きいことが分かった(この実験結果については論文投稿準備中である)。このことは、グラフェンのレーザー加工の機構がレーザー照射時のグラフェンの温度そのものではないということの意味している。つまり、グラフェンと基板の温度上昇にともなう膨張によりグラフェンが運動エネルギーを得て基板から脱離している可能性を強く示唆している。そこで、各層の温度分布をコンピュータ・シミュレー

シオンによって求め、そこから、基板の熱膨張の様子のシミュレーションを行った。その結果、基板の熱膨張からグラフェンがうけとる運動エネルギーが、加工の機構に関係していることを示唆する結果が得られたが、実験結果の数値を再現するまでは至らなかった。グラフェンのレーザー加工の機構の追求に関する研究は現在も継続中である。

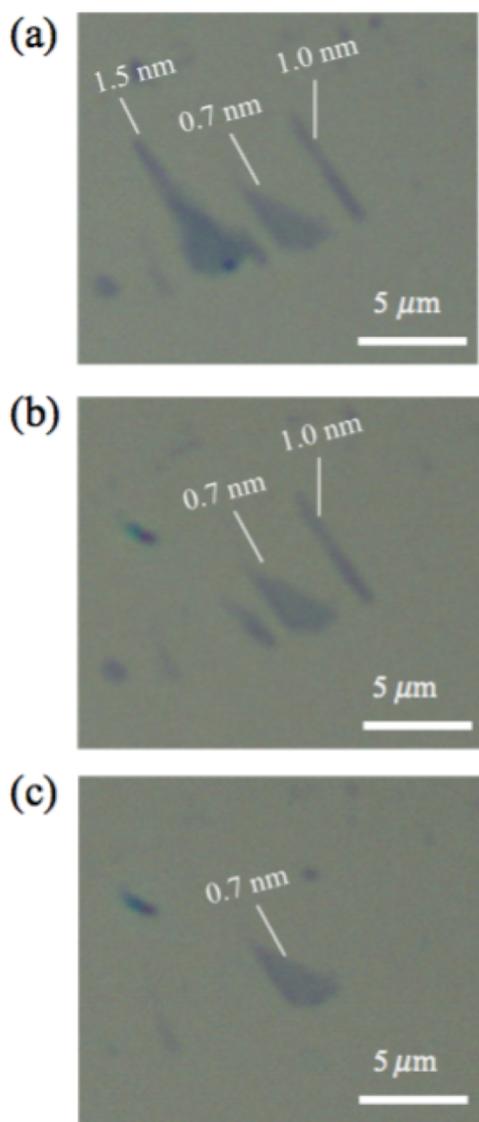


図 5 : (a) SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的膜厚が 1.5, 0.7 1.0 nm のグラフェンの光学顕微鏡写真。(b) 5.5 MW/cm<sup>2</sup> のレーザーを照射した後の光学顕微鏡写真。(c) 6.5 MW/cm<sup>2</sup> のレーザーを照射した後の光学顕微鏡写真。分厚いグラフェンから順に層数選択的に除去されていることがわかる。

## 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 Fujio Wakaya, Tadashi Kurihara, Nariaki Yurugi, Satoshi Abo, Masayuki Abe, Mikio Takai, “Maskless laser processing of graphene”, *Microelectronic Engineering*, 査読有り, 141 (2015) 203-206.
- ② Fujio Wakaya, Tadashi Kurihara, Satoshi Abo, Mikio Takai, “Ultra-violet laser processing of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si”, *Microelectronic Engineering*, 査読有り, 110 (2013) 358-460.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 萬木成彰, 若家富士男, 阿保智, 山下隼人, 阿部真之, 高井幹夫, “SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的グラフェンの紫外レーザーによる加工のメカニズム”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13~16日, 名古屋国際会議場(名古屋・愛知)
- ② Fujio Wakaya, Tadashi Kurihara, Nariaki Yurugi, Satoshi Abo, Masayuki Abe, Mikio Takai, “Maskless laser processing of graphene”, 40<sup>th</sup> International Conference on Micro and Nano Engineering, September 22-26, 2014, Lausanne (Switzerland)
- ③ 萬木成彰, 若家富士男, 阿保智, 阿部真之, 高井幹夫, “マスクレス加工のためのグラフェンへの紫外レーザー照射(III)”, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月17~20日, 北海道大学(札幌)
- ④ Koutatsu Maruichi, Fujio Wakaya, Satoshi Abo, Mikio Takai, “Observation of Graphene Using Magnetic Force Microscopy”, 26<sup>th</sup> International Microprocesses and nanotechnology Conference, November 5-8, 2013, Royton Sapporo (Hokkaido)
- ⑤ 栗原正志, 若家富士男, 阿保智, 高井幹夫, “紫外レーザー照射によるグラフェンの層数選択プロセス”, 第74回応用物理学会学術講演会, 2013年9月16~20日, 同志社大学田辺キャンパス(京都府・田辺市)
- ⑥ Tadashi Kurihara, Fujio Wakaya, Satoshi Abo, Mikio Takai, “Graphene layer number selective process by ultra violet laser irradiation”, 39<sup>th</sup> International Conference on Micro and Nano Engineering, September 16-19, 2013, London (UK).

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若家 富士男 (WAKAYA, Fujio)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：60240454

### (2) 研究分担者

阿保 智 (ABO, Satoshi)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：60379310

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：