

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289107

研究課題名(和文)異種機能集積化グラフェンデバイス構成法の研究

研究課題名(英文)Study on heterogeneous integration of graphene device

研究代表者

永瀬 雅夫 (Nagase, Masao)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：20393762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンデバイスの異種機能集積化デバイスの実現を目指して研究を行った。集積化デバイス技術構築の第一歩となる、大面積単結晶単層グラフェン基板の実現に成功した。超高速高温赤外線加熱装置を用いてSiC基板表面の表面構造を制御することにより高品質なグラフェン基板の作製を行った。さらに、デバイス構築に必要な各種のプロセス技術の検討を行った。実現した単結晶グラフェンの大面積性を活用して、リソグラフィプロセスの影響を排除して各種プロセスのグラフェンへの影響を検討した。その中で、特筆すべき成果としてSiC上グラフェンに対する特異な水のドーピング現象の発見が挙げられる。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous integrated technology for graphene devices was studied. A large area single-crystal single-layer graphene was successfully grown on SiC substrate. High quality graphene was fabricated by controlling the surface structure of the SiC substrate using ultra high-speed high-temperature infrared rapid thermal annealer. Furthermore, various kinds of fabrication processes for integrated devices were examined. The effects of the processes for graphene properties were evaluated using the large area graphene samples without the influences of lithographic processes. A remarkable achievement is a finding of a specific water doping effect for graphene on SiC substrate.

研究分野：半導体物理

キーワード：グラフェン 集積化デバイス 赤外線加熱 表面構造制御 環境制御チャンバー

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはその優れた電子物性からポストシリコン材料として大いに期待されている。しかしながら、ポストシリコン材料として高品質なウエハスケールの単結晶グラフェンを作製する技術が確立していなかった。また、各種デバイスの提案は多くなされているものの、デバイス化に必要な各種プロセスのグラフェンへの影響については、ほとんど判っていなかった。

2. 研究の目的

新規炭素ナノ材料であるグラフェンを用いた異種機能集積化デバイスの実現を最終目標として研究を進めた。この目標に向けて主に以下の2つの項目に関する検討を行った。

(1)高品質単結晶グラフェン作製法の確立

集積化デバイスの検討に必要な10mm角全面が高品質な単結晶グラフェンで覆われた試料の実現を目指す。

(2)チップサイズ環境センサの実現

集積化デバイスの第一歩としてグラフェン本来の特性を活かせるチップサイズの環境センサの実現を目指す。検討の過程で、SiC上グラフェンへの各種プロセスの影響に関する検討も行う。

3. 研究の方法

単結晶グラフェンの高品質化に向けて、加熱装置の加熱条件の最適化をグラフェン膜質の各種評価技術(走査プローブ顕微鏡(SPM)、顕微ラマン分光法、ホール効果測定)を援用して行った。加熱装置としては赤外線加熱方式の高速熱処理炉を用いた。また、センサデバイスの検討に際しては、デバイスプロセスの影響を排除するために作製した10mm角の試料のセンサ特性をそのまま計測するためのシステム(環境制御チャンバー)を構築した。

4. 研究成果

(1)高品質単結晶グラフェン作製法の確立

高品質な単結晶グラフェンの作製条件の検討を行った。SiC上グラフェンは原理的には単層グラフェンが形成されると自己停止してそれ以上のグラフェン成長は起こらない。しかし、実際には2層以上のグラフェンが形成される領域が表れる。グラフェン作製後の基板表面構造を詳細に検討した結果、SiC表面に表れるステップ構造の高さが1nmを越えると2層領域が出現することが明らかとなった。初期のステップ構造高さは概ね0.5nmであり、加熱途中で起こるステップバンチングによりステップ構造高さが大きくなることで2層領域出現の原因であることを突き止めた。そこで、加熱条件により表面構造を制御してステップ構造高さを1nm以下に抑えることにより、10mm角試料の全面が均一な単層単結晶グラフェンで覆われた試料の作製に成功した。図1(a)は1nm以下のステップ構造高さに表面構造制御を行った試料表面の走査プローブ顕微鏡・形状像である。

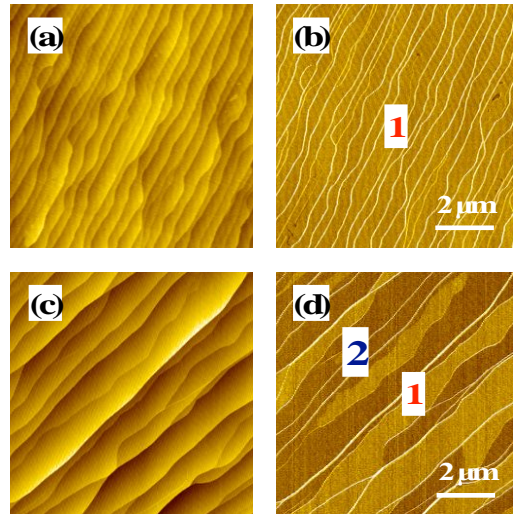


図1 SiC上グラフェンのSPM像

(a), (c)形状像、(b),(d)位相像。(a),(b)昇温速度7 °C/s,(c),(d)昇温速度0.5 °C/s。

図1(b)の位相像に示されるように均一なコントラストになっており全面、単層グラフェンで覆われていることが判る。表面構造制御のパラメータは各種あるが、ここでは加熱装置の昇温速度をパラメータとした例を示している。図1(a),(b)ではステップバンチングを抑えるため、非常に早い昇温速度(7 °C/s)に設定している。図1(c),(d)では標準的な加熱炉の昇温速度を模擬して遅い昇温速度(0.5 °C/s)でグラフェン作製を行っている。昇温速度が遅いと昇温過程でステップバンチングが進行して1nmを越える高さの表面構造が出現する。その結果、高い表面構造の周囲に2層領域が出現する。図1(d)の位相像において暗いコントラストの領域が2層領域である。

以上の様に、加熱条件の最適化により表面構造制御を行い高品質な単層単結晶グラフェン試料の作製に成功した。得られた試料サイズは加熱装置の大きさに制限されているが10mm角(100mm<sup>2</sup>)と将来の集積化デバイスの研究には十分な大きさである。我々の大面積、且つ、高品質な単結晶グラフェン作製技術は世界でもトップレベルである。

(2)チップサイズ環境センサの実現

グラフェン異種機能集積化デバイスへの第一歩として環境センサの実現を目指した。これまで、各種のグラフェン環境センサの検討が行われているが、再現性のある結果は得られていない。その原因は、各種のデバイス化プロセス、特に、リソグラフィプロセスがグラフェン膜に予期できない影響を与えていると思われる。我々が実現した大面積グラフェンは、その特性を各種のプロセスを経る事無く計測することが可能である。例えば、図2は環境制御チャンバー中に設置した10mm角グラフェン試料の概念図であるが、4

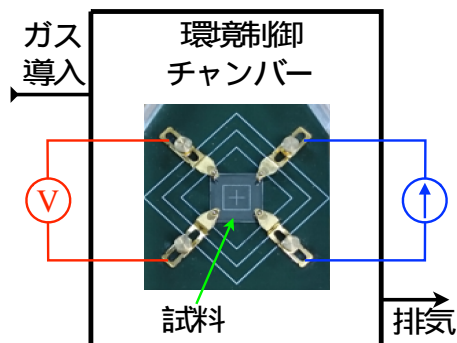


図2 環境制御チャンバー

つの電極を有する治具上に、試料をそのまま設置することが可能である。試料の4隅に置いた電極により van der Pauw 法によりシート抵抗を計測出来る。また、環境制御チャンバー中で計測することにより環境の影響を排除、又は、制御することが可能となる。このようなシステムを組み上げた後、各種の検討を行った。

#### 各種プロセスのグラフェンへの影響

半導体デバイスで用いられている各種のプロセス処理のグラフェンの膜質、特に、シート抵抗の変化について検討を行った。その結果、一般的なリソグラフィプロセスをレジスト塗布や現像といった各段階毎に別けた検討を行ったが、各段階で、ほぼ予測不能な大きな影響が見られることが確認された。特に、クリーンルーム内にグラフェン膜を放置するだけで、コンタミネーション由来と思われる大きな抵抗変化が観察された。この影響を排除するためにシリコンプロセスでは標準的に行われている、硫酸・過酸化水素混液による洗浄(ピラニア洗浄)、超純水処理のみの洗浄を試みた。ピラニア洗浄によりグラフェンに膜質劣化を起こさせることなく重篤の汚染の大部分を除去出来た。また、超純水洗浄でも一定の洗浄効果は得られた。このように、これまでシリコン半導体プロセスで行われてきた洗浄方法はグラフェンに対しても有効であることが明らかとなった。これらの洗浄プロセスは、SiC 上グラフェン以外の剥離グラフェンやCVDグラフェンへは適用不可でありSiC上グラフェンの優位性が示された。また、顕微ラマン分光法を用いた欠陥検査により、SiC上グラフェンについてはプラズマプロセス以外へのプロセス耐性は非常に高いことも判明した。このような、将来の集積化デバイスの進展を視野に入れた基本的な検討はこれまで行われておらず、今後のグラフェンデバイス実現への有用な知見が得られた。

#### グラフェン湿度センサ

上記の検討でグラフェンの表面状態の制御が可能となったため、グラフェンの環境センサへの適用の検討を行った。その手始めと

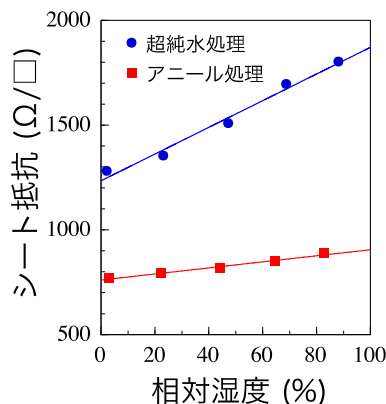


図3 グラフェンシート抵抗の湿度依存

して、グラフェンの湿度に対する感度の測定を行った。水分子はグラフェンに対してp型ドーパントとして働くことが知られており、水分子の吸着により抵抗変化が起こる。SiC上グラフェンは初期状態でn型(電子)ドーパ状態となっているため、水分子が付着するとキャリア密度が減少するため、抵抗は増大する。図3にグラフェンシート抵抗の湿度依存性を示す。ここでは、超純水処理を行った試料とアニール処理を行った試料の結果を示している。どちらの試料も湿度増加に伴い線形にシート抵抗が増大する。湿度に対する抵抗変化量は十分に大きく湿度センサとして有望であることが判る。特筆すべきは、抵抗湿度感度は超純水処理により約2倍となっている点、シート抵抗も超純水処理によりアニール処理試料に比べて2倍近く高くなっている点である。これは、超純水処理によりグラフェン内のキャリア密度が大きく変動されて湿度センサ感度が増強していると解釈できる。即ち、超純水処理によりグラフェンの機能化が可能であることを示している。この結果を受けて、現在、そのメカニズムを解明中であるが、超純水処理によりグラフェン上に厚さが1nm以下の分子層レベルの構造水層が形成されていることがSPM観察により明らかになっている。通常の剥離グラフェン等では、水分子はグラフェン上へはあまり吸着しないことが知られており、まして構造化することは知られておらず、SiC上グラフェン特有の現象である可能性が高い。今後、グラフェン上の構造水層の特性の詳細を明らかにすると共に、構造水層で機能化したグラフェンを各種の手法でさらなる機能化する可能性を探索する予定である。このSiC上グラフェン表面の構造水層は常温で真空中でも安定であることが確認されており固相であることが確認できれば学術的にそのインパクトは大きい。さらに水の持つ各種の特異な性質をグラフェンの特異な物性と結びつけることが出来れば、新たなナノ材料系の領域が開拓できる可能性がある。

## 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15件)

M. Kitaoka, T. Nagahama, K. Nakamura, K. Takashima, Y. Ohno, and M. Nagase, Carrier doping effect of humidity of for single-crystal graphene on SiC. Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 2017, to be published.

S. Urasaki and H. Kageshima, Theoretical study of multiatomic vacancies in single-layer hexagonal boron nitride, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 56, 2017, 025201.

DOI: 10.7567/JJAP.56.025201

Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mituno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa, and M. Yasuzawa, Fabrication of hydrophilic graphene film by molecular functionalization, Phys. Stat. Sol. B, 査読有, 254, 2017, 1600524.

DOI: 10.1002/pssb.201600524

K. Nishiguchi, D. Yoshizumi, Y. Sekine, K. Furukawa, A. Fujiwara and M. Nagase, Planar cold cathode based on a multilayer-graphene/SiO<sub>2</sub>/Si heterodevice: Appl. Phys. Express, 査読有, 9 2016, 105101.

DOI: 10.7567/APEX.9.105101

H. Kageshima and H. Hibino, Theoretical Study of Graphene on SiC(11-20) a-face, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 査読有, 14, 2016, 113.

DOI: 10.1380/ejssnt.2016.113

H. Matsumura, S. Yanagiya, M. Nagase, H. Kishiwaka and N. Goto, Microscopic Raman study of graphene on 4H-SiC two-dimensionally enhanced by surface roughness and gold nanoparticles: Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55, 2016, 06GL05.

DOI: 10.7567/JJAP.55.06GL05

Y. Ohno, Y. Kanai, Y. Mori, M. Nagase and K. Matsumoto, Top-gated graphene field-effect transistors by low-temperature synthesized SiN<sub>x</sub> insulator on SiC substrates, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55, 2016, 06GF09.

DOI: 10.7567/JJAP.55.06GF09

T. Aritsuki, T. Nakashima, K. Kobayashi, Y. Ohno and M. Nagase, Epitaxial graphene on SiC formed by the surface structure control technique, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55, 2016, 06GF03.

DOI: 10.7567/JJAP.55.06GF03

T. Akiyama, A. Ito, K. Nakamura, T. Ito, H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraiishi, First-principles investigations for oxidation reaction processes at

4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface and its orientation dependence, Surf. Sci., 査読有, 641, 2015,174-179.

DOI: 10.1016/j.susc.2015.06.028

K. Kobayashi, S. Tanabe, T. Tao, T. Okumura, T. Nakashima, T. Aritsuki, R. O and M. Nagase, Resistivity anisotropy measured using four probes in epitaxial graphene on silicon carbide, Appl. Phys. Express, 査読有, 8, 2015, 036602.

DOI: 10.7567/APEX.8.036602

R. O, M. Takamura, K. Furukawa, M. Nagase, and H. Hibino, Effects of UV light intensity on electrochemical wet etching of SiC for the fabrication of suspended graphene: Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 2015, 036502.

DOI: 10.7567/JJAP.54.036502

A. Igallo, S. Tanabe, S. Roddaro, M. Takamura, Y. Sekine, H. Hibino, V. Miseikis, C. Coletti, V. Piazza, F. Beltram, and S. Heun, Bilayer-induced asymmetric quantum Hall effect in epitaxial graphene, Semiconductor Science and Technology, 査読有, 30, 2015, 055007.

DOI: 10.1088/0268-1242/30/5/055007

S. Tanabe, M. Takamura, Y. Harada, H. Kageshima, and H. Hibino, Effects of hydrogen intercalation on transport properties of quasi-free-standing monolayer graphene, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, 2014, 04EN01.

DOI: 10.7567/JJAP.53.04EN01

H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Stability and Reactivity of [11-20] Step in Initial Stage of Epitaxial Graphene Growth on SiC(0001), Mater. Sci. Forum, 査読有, 778-780, 2014, 1150-1153. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.1150

関根佳明, 日比野浩樹, 小栗克弥, 岩本篤, 永瀬雅夫, 影島博之, 佐々木健一, 赤崎達志, 金微粒子による SiC 上グラフェンの表面増強ラマン散乱: 「レーザー研究」, 査読有, 42, 2014, 652-657.

[学会発表](計53件)[22件+未記載国内発表31件]

M. Kitaoka, T. Nagahama, K. Nakamura, K. Takashima, Y. Ohno and M. Nagase, Carrier doping effect of humidity for single-crystal graphene on SiC, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016), 2016年11月11日, 「ANA クラウンプラザホテル 京都(京都府・京都市)」

Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa and M. Yasuzawa, Protein adsorption

characteristics on bare and phosphorylcholine-modified graphene films on SiC substrate, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016), 2016年11月11日, 「ANA クラウンプラザホテル京都 (京都府・京都市)」

浦崎 柊, 影島 博之, 二次元半導体 h-BN と MoS<sub>2</sub> の原子空孔の安定性と電子状態 (招待講演), NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2016, 2016年11月2日, 「一橋講堂 (東京・千代田区)」

北岡 誠, 永濱 拓也, 中村 晃大, 有月 琢哉, 高嶋 和也, 大野 恭秀, 永瀬 雅夫, SiC 上グラフェンのシート抵抗の湿度依存性 (優秀ポスター賞受賞), 第8回集積化 MEMS シンポジウム, 2016年10月25日, 「平戸市文化会館 (長崎県・平戸市)」

S. Urasaki and H. Kageshima, First Principles Calculation of Charged Vacancies in Single-layer Molybdenum Disulfide, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2016), 2016年9月28日, 「国際会議場 (茨城県・つくば市)」

K. Okada and H. Kageshima, First-principles Study of Initial Stage of MoS<sub>2</sub> Crystal Growth, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), 2016年8月9日, 「名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)」

T. Mitsuno, Y. Taniguchi, Y. Ohno and M. Nagase, Intrinsic pH Sensitivity of Graphene Field-Effect Transistors, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductor, 2016年6月27日, 「富山国際会議場 (富山県・富山市)」

Y. Taniguchi, T. Miki, T. Mitsuno, Y. Ohno, M. Nagase, K. Minagawa and M. Yasuzawa, Hydrophilic Graphene Film by Molecular Functionalization, The 43rd International Symposium on Compound Semiconductor, 2016年6月27日, 「富山国際会議場 (富山県・富山市)」

M. Nagase, Single-crystal graphene growth on SiC by infrared rapid thermal annealing (invited), 2016 Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR), 2016年6月22日, 「Inchon (Korea)」

D. Yoshizumi, K. Nishiguchi, Y. Sekine, K. Furukawa, A. Fujiwara and M. Nagase, Electron emission using multilayered-graphene/SiO<sub>2</sub>/Si heterodevice driven with low-voltage supply in low vacuum, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015年11月13日, 「富山国際会議場 (富山県・富山市)」

Y. Ohno, M. Nagase and K. Matsumoto, Top-gated graphene field-effect transistors by low-temperature synthesized SiNx insulator on SiC substrates, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015年11月12日, 「富山国際会議場 (富山県・富山市)」

T. Aritsuki, T. Nakashima, K. Kobayashi, Y. Ohno and M. Nagase, High quality graphene on SiC formed by the surface structure control technique, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015年11月12日, 「富山国際会議場 (富山県・富山市)」

S. Urasaki, and H. Kageshima, Theoretical Study of Multiatomic Vacancies in Hexagonal Boron Nitride, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015), 2015年9月29日, 「札幌コンベンションセンター (北海道・札幌市)」

永瀬 雅夫, SiC 上グラフェンのナノ物性評価 (招待講演), JSM SPM 分科会・RIIF セミナー-グリーンエレクトロニクス材料・デバイスのSPM解析技術-, 2015年3月19日, 「物質・材料研究機構 (NIMS) (茨城県つくば市)」

H. Matsumura, S. Yanagiya, N. Goto, H. Kishikawa, M. Nagase, A. Furube and S.-H. Hsu, SERS study of gold nanoparticles deposited on graphene epitaxially grown on SiC, International Forum on Advanced Technologies (IFAT2016), 2015年3月6日, 「徳島大学 (徳島県・徳島市)」

影島 博之, 計算物理に基づく電子材料設計-シリコンとグラフェンの制御- (招待講演), 企業研究会第28期 CAMM フォーラム本例会, 2015年2月6日, 「青山学院大学アイビーホール (東京都・渋谷区)」

影島 博之, 計算物理に基づく電子材料設計の最近の進展 (招待講演), 電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会「プロセス・デバイス・回路シミュレーションおよび一般」, 2014年11月6日, 「機会振興会館 (東京都・港区)」

M. Nagase, Graphene on SiC substrates fabricated by an infrared rapid thermal annealer (invited), 3rd International Conference on Nanotechnology (NANOCON 014), 2014年10月15日, 「Pune (India)」

影島 博之, 二次元原子結晶半導体の物性 (招待講演), NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2014, 2014年9月29日, 「一橋大学一橋講堂 (東京都・千代田区)」

H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Theoretical studies of graphene on SiC (invited), The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014 (INEC2015), 2014年7月30日, 「北海

道大学 (北海道・札幌市)」

⑪ M. Nagase, Epitaxial graphene grown by infrared rapid thermal annealing (**invited**), The 6th IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC2014), 2014年7月29日, 「北海道大学 (北海道・札幌市)」

⑫ 影島博之, 半導体デバイス材料表面界面の物性とプロセスの研究 (**招待講演**), 物質材料研究機構講演会「表面・界面の第一原理理論の進歩」, 2014年4月25日, 「物質材料研究機構並木地区 (茨城県・つくば市)」

〔その他〕

ホームページ等

<http://graphene.ee.tokushima-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永瀬 雅夫(NAGASE MASAO)

徳島大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：20393762

### (2) 研究分担者

影島 博之 (KAGESHIMA HIROYUKI)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：70374072

日比野 浩樹(HIBINO HIROKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・部長

研究者番号：60393740

(平成27年4月1日より削除)

関根 佳明(SEKINE YOSHIAKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・研究主任

研究者番号：70393783

(平成27年4月1日より追加)

大野 恭秀 (OHNO YASHUHIDE)

徳島大学・大学院理工学研究部・准教授

研究者番号：90362623

(平成27年4月1日より追加)