

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04531

研究課題名(和文) 極微細金属パターン付き基板による高性能低消費電力グラフェンFETの作製

研究課題名(英文) Fabrication of high-performance and low-power-consumption graphene FETs using substrates with ultra-fine metal patterns

研究代表者

久保 俊晴 (Toshiharu, Kubo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10422338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは2次元構造を有し、次世代電子デバイス用材料として期待されている材料であるが、絶縁基板上に均一に形成することが難しい。本研究では、触媒金属であるNiに対し電子ビームによる露光(EB)技術により極微細構造を形成することで、均一なグラフェンをNiパターンに沿って形成し、電界効果トランジスタ(FET)を作製する。本研究では、EB露光による5 μm 幅程度の微細パターン作製に成功した。作製したグラフェンFETのデバイス特性はNi金属パターンを用いて作製したFETとしては良好なものであり、今後の特性改善が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究から、グラフェンを形成する触媒金属であるNiに対してEB露光により微細パターンを形成する方法を用いて、微細パターンに沿って結晶性の良いグラフェンを作製できることが明らかとなった。本研究ではサブミクロンの形状のものは作製できなかったが、今後微細化を進めていくことで、サブミクロン形状の良質なグラフェン膜を作製でき、制御されたグラフェンの電子物性を明らかにすることが可能であり、学術的意義は大きい。また、制御されたグラフェン膜を用いて高性能・低消費電力電子デバイスを生産することが可能であり、持続可能な社会の実現に貢献することができる。

研究成果の概要(英文)： Graphene has a two-dimensional structure and is expected to be a material for next-generation electronic devices. However, it is difficult to form it uniformly on insulating substrates. In this study, by forming ultra-fine structures of the Ni catalyst metal using electron beam lithography, field effect transistors (FETs) utilizing uniform graphene synthesized along the Ni patterns are fabricated. In this study, we succeeded in fabricating a fine pattern of approximately 5 μm width by EB lithography. The device characteristics of the fabricated graphene FETs are good for FETs fabricated using Ni metal patterns, and further improvement of the characteristics is expected.

研究分野：半導体デバイス、電子材料

キーワード：グラフェン FET 金属凝集 電子ビーム露光

1. 研究開始当初の背景

炭素原子が蜂の巣状に結合したシートからなるグラフェンは、高速トランジスタや配線材料、透明導電膜等の種々の分野への応用が期待されている。しかし、世界初のグラフェンがスコッチテープによる剥離法から作製されたように、その作製は困難であり、合成プロセスは国内、国外ともに未だ確立していない。

当研究室では、『金属触媒の自己凝集反応を利用した多層グラフェンの成膜プロセス』を考案し、トランジスタ動作を実証するに至った[1]。本プロセスは、Ni や Co など金属触媒を用いたグラフェン成膜プロセスを改良したものであるが、従来の多くの成膜法と比べて、基板移し替え工程を必要とせず半導体や絶縁体基板上に直接グラフェンを形成できるため応用範囲が広く、安価な製造プロセスを提供できる可能性がある。しかしながら、金属凝集部分がグラフェン中の欠陥部を形成するため、不規則的に欠陥が生じてしまうことが問題であった。この対応として我々が考えたのが、『金属パターン付き基板』を用いる方法である(図1参照)。

金属が凝集しやすい部位を予め作っておくことで、基板上の意図した部位に欠陥の少ないグラフェンを集積させることができ、予備的実験において、この方法で比較的均一なグラフェンを Ni パターンの極近傍の所望の位置に成膜できる可能性が高いことを見出した[2]。

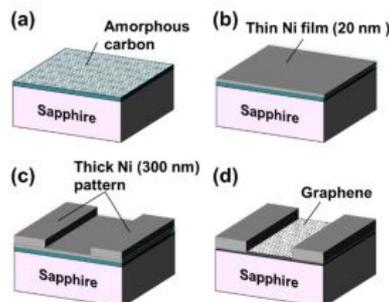


図1 Ni金属パターンによるグラフェン膜作製例。(a) (d)の順にプロセスを行う。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電子ビーム(EB)露光技術を用いて、極微細構造を有する Ni パターンを形成し、グラフェンを作製した Ni 金属パターンに沿って凝集するよう誘導することにより、意図した部位に意図した層数、形状のグラフェンを集積させ、高性能低消費電力グラフェン電界効果トランジスタ(FET)を作製することである。

3. 研究の方法

本研究では、ライン状の極微細金属パターンにより金属凝集をどこまで制御できるか、本来のグラフェンの特性を損なわずに金属凝集に有効となるパターン形状は何か、を明らかにし、最終的に 高性能低消費電力グラフェン FET を作製できるデバイスプロセスを明らかにすることを計画して研究を始めた。しかし、EB 露光装置によるパターン形成を行うのが初めてのことであり、露光の調整に時間が掛かったこと、および装置の不具合もあり、のライン状の極微細金属パターンによる金属凝集の制御(研究)に焦点を絞ることとした。

また、他グループより、金属触媒である Ni について、Ni(111)エピタキシャル膜を形成して使用し、単層グラフェンを形成する実験が報告されていたため[3]、我々も同様の実験を行い、Ni 膜に加熱処理を施すことにより Ni 膜中の Ni(111)結晶子サイズを増大させ、結晶性の良いグラフェン膜を形成する実験を Ni パターン形成実験と並行して行った(研究)。

最後に、EB 露光を用いて作製した微細ライン状パターンを用いて形成したグラフェン膜に対して FET を作製し、その電気特性を評価した(研究)。年度ごとの研究を以下に示す。

- 令和1年度：EB 露光を用いた極微細幅のライン構造を有する Ni 金属パターンの形成()
Ni 金属触媒への加熱処理によるグラフェン膜の結晶性向上()
- 令和2年度：ライン状の極微細 Ni 金属パターン付き基板を用いたグラフェン膜の形成()
Ni 金属触媒への加熱処理によるグラフェン膜の結晶性向上()
- 令和3年度：ライン状の極微細 Ni 金属パターン付き基板を用いたグラフェン膜の形成()
グラフェン FET の形成およびその電気特性評価()

次に具体的な実験方法として、Ni 膜への加熱処理実験は以下のように行った。Sapphire 基板上に Ni を膜厚 20nm、基板を 150°C で加熱しながら電子ビーム(EB)蒸着を行った後、高真空下において 600°C、5 分間の成膜後アニール(PDA)を行った。その後、PAPD(Pulse Arc Plasma Deposition)でカーボン 50nm を蒸着し、その後 1000°C で 20 分間アニールすることによりグラフェン膜とした。形成したグラフェン膜の結晶状態をラマン分光測定により評価した。以上の過程の模式図を図2に示す。

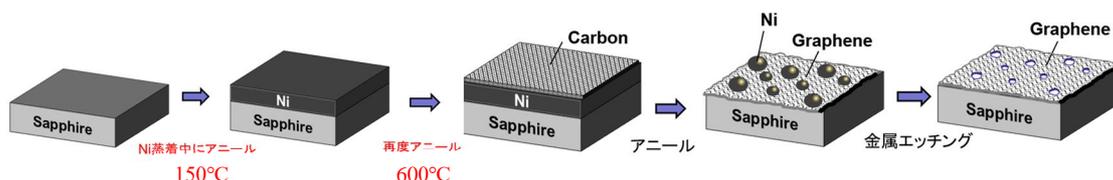


図2 Ni金属触への加熱処理を用いたグラフェン形成のプロセスフローの模式図。

EB 露光による、ライン状の極微細形状を有する Ni 金属パターンの形成、およびグラフェン膜の成膜は以下のように行った。まず、サファイア基板上に EB 蒸着で Ni を 20 nm 蒸着し、その後 PAPD 法でカーボン を 50 nm 蒸着した後で、さらに EB 蒸着で Ni を 200 nm 蒸着する。レジストを塗布し EB 露光によって微細なオーミック電極パターンを描画した後で現像を行い、混酸(硝酸 7%, 硫酸 18%)でウェットエッチングを行った後、1000 °C で 20 分間アニール処理することでグラフェンとオーミック電極が形成される。ラマン分光測定を行うことで、グラフェンの状態を確認する。さらに EB 蒸着で SiO₂ を 200 nm 蒸着した後、レジストの塗布・ゲート露光・現像後に Ti/Au を蒸着しリフトオフすることでゲート電極を形成する。同様にコンタクトホールを露光後にウェットエッチングにより SiO₂ を除去し、電気特性を測定した。以上の過程について、グラフェン形成のプロセスフローおよび作製したグラフェン FET の模式図を図 3(a)および(b)に示す。

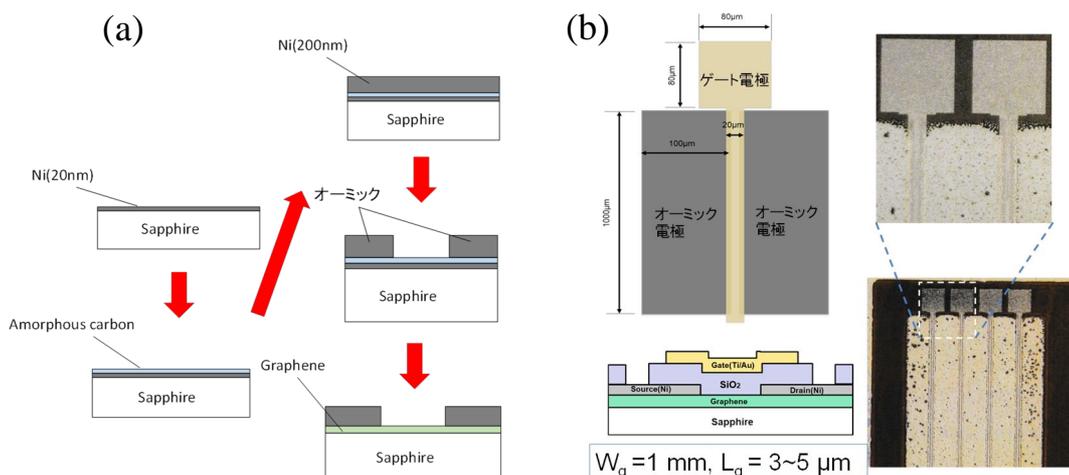


図 3 EB 露光による(a)極微細幅のライン構造を有する Ni 金属パターンの形成および(b)作製したグラフェン FET。

4. 研究成果

まず、Ni 膜への加熱処理実験の結果として、形成したグラフェン膜に対するラマン分光測定の結果を図 4 に示す。図 4(a)は加熱処理を行わない試料、また図 4(b)は加熱処理を行った試料の結果である。図で D ピークと G ピークの強度比 I_D/I_G の値が大きいほどグラフェン中の欠陥が多く、2D ピークと G ピークの比 I_{2D}/I_G が大きいほど層数の少ないグラフェンができていることを示している。試料 A と試料 B を比較すると、 I_D/I_G は 0.37 から 0.088 へ減少し、 I_{2D}/I_G は 0.36 から 0.54 へ増大したことから、Ni 加熱処理により、グラフェンの欠陥および層数は減少したことが分かった。また、このグラフェンを使用してソース・ドレイン電極およびゲート電極を Ti/Au (10/40 nm)を用いて形成し、作製した FET の電気特性を評価したところ、電界効果移動度はキャリアが電子の場合に $1540 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、キャリアが正孔の場合に $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり、従来の値のおよそ 2 倍となった。この結果から、Ni 膜への加熱処理はグラフェン膜の結晶性向上に非常に効果的であることが分かった。この結果は論文として発表された[4]。

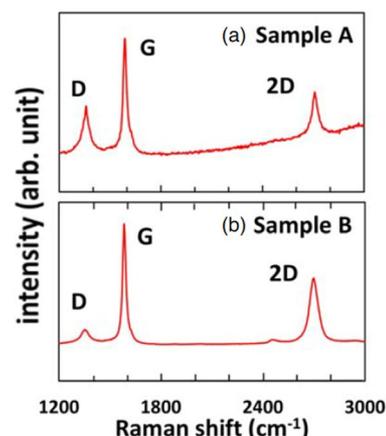


図 4 ラマン分光測定における Ni 膜への加熱処理の効果 (a)加熱処理なし、(b)加熱処理あり。

次に、電子ビーム露光によるグラフェン膜の形成実験の結果として、ライン状微細幅を有する Ni パターンの Ni パターン近傍およびライン中央付近に形成されたグラフェンに対するラマン分光結果を図 5(a)および(b)に示す。 I_D/I_G は図 5(a)で 6.73、(b)で 5.05 であり、欠陥の少ないグラフェンが形成されていることが分かる。また、 I_{2D}/I_G は図 5(a)で 1.02、(b)で 0.55 であり、比較的層数の少ないグラフェンが形成されていることが分かる。以上のことから、電子ビーム露光を用いてグラフェン膜を形成することにより、欠陥および層数の少ないグラフェンが形成できること、特に Ni パターン近傍でその傾向が顕著であることが分かった。ただし、ライン状グラフェンにおける面内分布は未だ大きく、これは、ウェットエッチングを用いてライン形状を形成する際に、サブミクロンであったライン幅が 3~5µm に広がってしまったためであると考えられる。このため、今後プロセスの改善が必要である。次に作製したグラフェン FET の静特性の測定結果を図 6(a)に、伝達特性の測定結果を図 6(b)に示す。図 6(a) からゲート電圧によるドレイン電流の変調を確認することができる。しかし、電流値の大きさは金属パターン付き基板を用いないで作製した従来のグラフェン FET における値の 1/50 程度と小さく、これはグラフェンの面内不均一性等の影響が考えられるため、今後のプロセス改善が必要である。また、図 6(b)からは電界

効果移動度として、電子に対する移動度が $729.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、正孔に対する移動度が $712.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と確認できた。この値は、EB 露光および Ni 金属パターンを用いず、Ni 加熱処理も行わずに作製したグラフェン FET の結果と同様の値であるが、フォトリソグラフィーにより Ni 金属パターンを形成して作製した FET の値からは、特に正孔側で 2 倍程度の改善が見られた。これは、ライン幅を微細化したことでグラフェンの不均一性が改善されたためと考えられる。本研究では、目標とした ON/OFF 比のグラフェン FET の作製までには至らなかったが、EB 露光を用いることにより、絶縁基板上転写フリーグラフェン FET を形状の制御を行って作製することができた。今後、微細化プロセスをさらに改良していけば、本研究で作製したグラフェン FET のデバイス特性を大きく改善していくことができるものと考えられる。

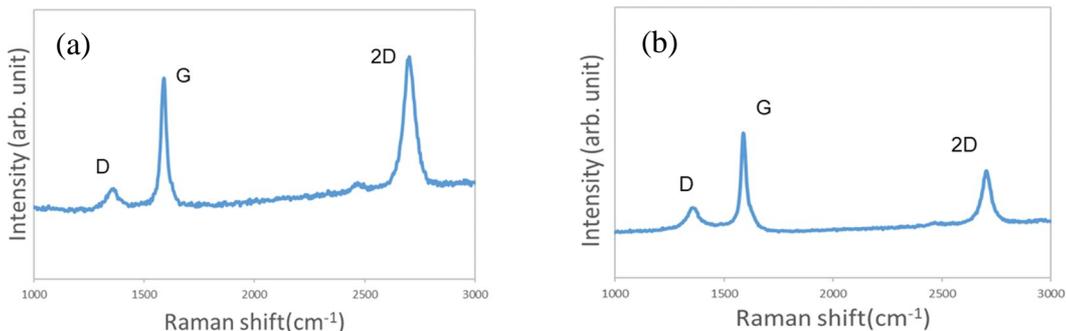


図 5 EB 露光を用いて形成したライン状グラフェンのラマン分光結果 (a)Ni 金属パターン近傍(b)ライン中央付近。

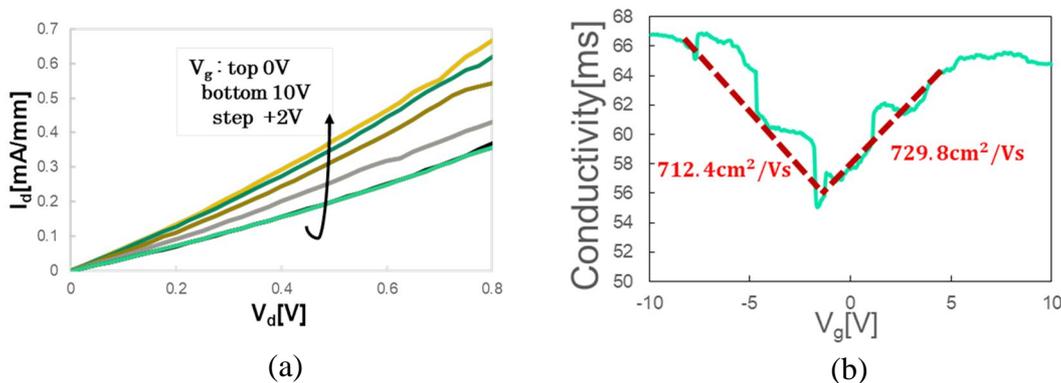


図 6 EB 露光を用いて作製したグラフェン FET における(a)静特性、(b)伝達特性。

参考文献

- [1] M. Miyoshi, M. Mizuno, Y. Arima, T. Kubo, T. Egawa, T. Soga, Appl. Phys. Lett., Vol.107, (2015) 073102.
- [2] M. Miyoshi, Y. Arima, T. Kubo, T. Egawa, Appl. Phys. Lett., Vol.110, (2017) 013103.
- [3] S. Entani, Y. Matsumoto, M. Ohtomo, P. V. Avramov, H. Naramoto, S. Sakai, J. Appl. Phys. Vol.111, (2012) 064324.
- [4] T. Kubo, A. Takahashi, M. Miyoshi, T. Egawa, Appl. Phys. Express, Vol.14, (2021) 116503.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshiharu Kubo, Akira Takahashi, Makoto Miyoshi, and Takashi Egawa	4. 巻 14
2. 論文標題 Improved field-effect mobility in transfer-free graphene films synthesized via the metal agglomeration technique using high-crystallinity Ni catalyst films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 116503-1, -3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ac30ed	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋明空, 加藤一朗, 久保俊晴, 三好実人, 江川孝志
2. 発表標題 微細構造を有するNiパターンの凝集現象を用いたサファイア基板上転写フリーグラフェン膜の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋明空, 芝南々子, 久保俊晴, 三好実人, 江川孝志
2. 発表標題 転写フリーグラフェンの結晶性に及ぼすNi金属触媒の結晶性の効果II
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Motoki Kobayashi, Bilguun Dorjdagva, Toshiharu Kubo, Makoto Miyoshi, and Takashi Egawa
2. 発表標題 Effect of crystal quality of Ni metal catalyst on electrical properties of transfer-free graphene FETs
3. 学会等名 ISPlasma2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林幹, ドルジダウガ ビルグーン, 高橋明空, 久保俊晴, 三好実人, 江川孝志
2. 発表標題 転写フリーグラフェンFETの電気特性に対する Ni金属触媒の結晶性の効果
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林幹, Dorjdagva Bilguun, 久保俊晴, 三好実人, 江川孝志
2. 発表標題 転写フリーグラフェンの結晶性に及ぼすNi金属触媒の結晶性の効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dorjdagva Bilguun, 小林幹, 久保俊晴, 三好実人, 江川孝志
2. 発表標題 触媒金属凝集法を用いて作製した転写フリー多層膜グラフェンの光応答特性の評価2
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	三好 実人 (Miyoshi Makoto) (30635199)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------