

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25年6月3日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22310086

研究課題名（和文）

数層グラフェン薄膜の局所電子・機械物性制御

研究課題名（英文）

Controlling of local electro-mechanical properties of few-layer graphene

研究代表者

永瀬 雅夫 (NAGASE MASAO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20393762

研究成果の概要（和文）：SiC 上グラフェンのナノスケールでの電子物性と機械物性の複合物性の制御技術の研究を行った。導電性走査ナノプローブとグラフェンのコンタクト導電率が最大で 10^5 変化する、電流スイッチ現象を発見した。これはプローブとグラフェンの機械的相互作用により、グラフェンの一部がナノメンブレンするためであることを明らかにした。グラフェンの電子-機械複合物性応用への端緒を得た。

研究成果の概要（英文）：Electrical and mechanical combined properties of graphene on SiC were studied in nano-scale regime. We found the current switching phenomena with very high-on/off ratio ($>10^5$) by using a conductive scanning nano-probe. The contact conductance between the probe and graphene can be modulated by a mechanical interaction which makes partially defined graphene nano-membrane. Our findings open a path to applications of electro-mechanical properties of graphene.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ材料、マイクロ・ナノデバイス、計測工学、グラフェン

1. 研究開始当初の背景

グラフェンに関する研究は、本課題開始の時点で既に世界的なブームとなっており、多くの研究者がグラフェンの各種物性の評価、及び、その応用技術の開拓にしのぎを削っていた。SiC 上グラフェンについては、エピタキシャル成長が可能であり、大面積の単結晶グラフェンが確実に形成可能な唯一の手法であるにも拘わらずその膜質の低さから、あ

まり注目をされていない形成手法であった。我々の研究グループは、2006年頃の研究開始以来、ナノ領域での各種物性評価技術を先行的に開発することにより、SiC 上グラフェンの膜質向上を行ってきた。研究開始の段階で、超高真空中(UHV)加熱によりほぼ均一な2層グラフェンの成長に成功しており、また、グラフェンのナノ物性評価技術のいくつかも確立していた。

2. 研究の目的

グラフェンの優れた各種物性を複合的に取り入れたデバイスの探索を行うことを主な目的としている。SiC 上グラフェンのステップ構造の近傍で発現する、電流スイッチ現象の原理解明を行い、そのデバイス化への途を模索する。

本電流スイッチ現象は、これまでに全く報告の無い新たな現象であり、検討開始当初はそのメカニズムは不明であった。しかし、大きな電流 ON/OFF 比を有するため、デバイスの応用の可能性が高いことから、デバイス化に必要な知見を得ることを目的に研究を進めた。

3. 研究の方法

導電性ナノプローブと数層グラフェンの電気的、機械的相互作用を明らかにして、グラフェンのナノ電子物性、及び、ナノ機械物性の評価を行う。この目的には、主に走査プローブ顕微鏡を用いる。

さらに、デバイス化への端緒を拓くために重要である SiC 上グラフェン膜質の向上を目指して、新たに Ar 雰囲気中での高温アニール技術の確立を目指す。この目的のために、超高速高温赤外線アニール装置の整備を行う。膜質評価は、これまで培ったラマン分光法や走査プローブ顕微鏡法等の各種評価技術を活用して行う。

新たなグラフェン作製法により作製した高均一単層単結晶グラフェンにおける電流スイッチ現象の詳細を検討して、その原理を解明する。これによりデバイス応用の可能性を検討する。

4. 研究成果

本課題では、まず 2 層グラフェン (UHV 中加熱) を用いて電流スイッチ現象の概略を明らかにし、次に、高均一な単層グラフェン (Ar 雰囲気中加熱) の作製技術を確立し、最後に単層グラフェンを用いて電流スイッチ現象の定量的な評価を行った。

(1) グラフェン電子-機械複合物性の評価

SiC 上 2 層グラフェン (UHV 加熱法で作製) を走査プローブ顕微鏡を用いて導電性ナノプローブで観察すると、図 1 に示すような原子層スイッチ現象が観察される。原子層オーダーのステップ-テラス構造 (図 1(a)) を導電性ナノプローブで走査して、形状像と電流像を取得すると、電流像において走査の行きと帰りで大きく異なる像が取得される (図 1(b), (c))。特に、3 つあるテラスの内、中央のテラスは同一の場所であるにも拘わらず、走査の向きにより、電流値 (コンタクトコンダクタンス) が大きく異なる。ステップ部分を上る方向に走査する場合、” ON ” に、下る

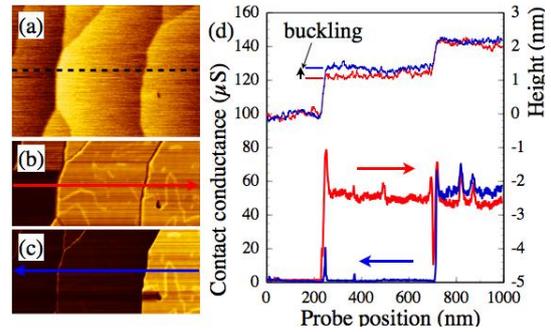


図 1 グラフェン原子層スイッチ現象 (a)形状像, (b)電流像(往), (c)電流像(復), (d)コンダクタンスと形状プロファイル

場合は” OFF ” になっている。ステップでの ON/OFF 現象の再現性が高く、この現象を原子層スイッチ現象と名付け、その詳細の検討を行った。

各種の検討を行った結果、以下の様な事実が判明した。

・テラス部の高さ方向変位

グラフェンテラスの高さが OFF 時には最大 0.5nm 程度高くなる事 (図 1 (d)) が明らかとなった。また、この変位量にはプローブフォース依存性があることがあり、より高いフォースでは変位量が小さくなり、それに伴い、ON/OFF 比も低下することが判った。

・グラフェンメンブレン形成

グラフェンのナノ機械物性の評価から、グラフェンの変形は、テラス全体では無く、局部的に起こっている事が判った。(図 2) これまでの検討結果のみでは、局所的なグラフェンの変形 (グラフェンメンブレン) の定量的な情報は得られなかった。

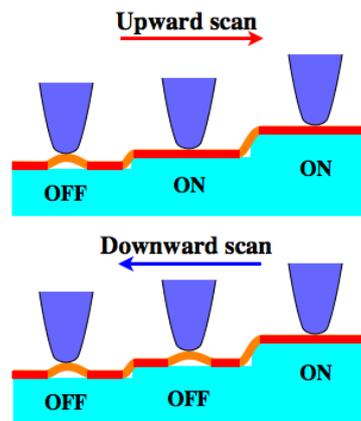


図 2 原子層スイッチ現象の模式図

・高い電流 ON/OFF 比

コンタクトフォースが小さくすると、電流スイッチ現象の ON/OFF 比は向上し、 10^5 以上

とすることが可能である。(図3)この図は、ステップ部近傍 100 nm の領域を、ステップを下る方向、上る方向に往復走査した場合のコンタクトコンダクタンスを示している。ステップ部で大きなコンダクタンスの変化が観察されている。

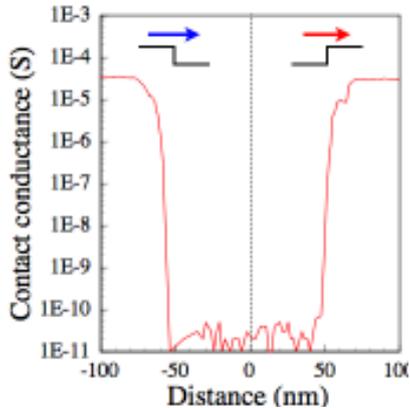


図3 ステップ部を往復測定した場合のコンダクタンスプロファイル

特筆すべきは大きな電流の ON/OFF 比であり、スイッチングデバイスへの適用が十分に可能であるレベルにあることが判る。また、ON/OFF に要する距離(デバイスサイズに相当)も 10 nm 程度と小さく、ナノデバイスとしての応用可能性もある。

(2) 高均一単結晶単層グラフェン

UHV 加熱により作製した、2層グラフェンにおいて原子層スイッチ現象の基礎的な検証を行ったが、この現象の発現には整ったステップ-テラス構造が必要であることが判った。UHV 中加熱の試料では、整ったステップ構造が少なく、現象の定量的な評価が非常に困難であった。

そこで、Ar 雰囲気中加熱により表面構造が良く制御された単層グラフェンの作製を試みた。超高速高温アニール装置を用いて Ar 雰囲気中での加熱条件により表面構造を制御することにより、図4(挿入図)に示す様な、整ったステップ-テラス構造を有する、単層グラフェンを得ることができた。この試料表面は、図4の顕微ラマン分光測定結果(2D-peak 半値幅ヒストグラム)に示す様に、ほぼ 100%の単層グラフェンに覆われていることが確認された。これまで、SiC 上グラフェンで試料全面で完全な単層グラフェンを実現した報告は無く、我々の結果が初めてである。

この成果は、これまで我々のグループが培ってきたグラフェンの各種物性評価技術の成果であるといえる。

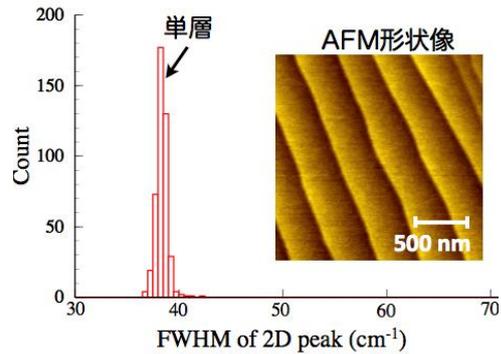


図4 高均一単結晶単層グラフェン

(3) グラフェン電子-機械複合物性デバイス化に向けた検討

上記で実現した単層グラフェンについて UHV 中アニールで形成した2層グラフェンで発現した電流スイッチ現象に対する検討と同様の検討を行った結果、単層グラフェンについてもほぼ同様の現象を確認することが出来た。

また、各種の定量的な検討も可能となった。その結果、以下の様な知見を得た。

・ナノメンブレンの機械的特性

ナノメンブレンの変位量のプローブコンタクトフォース依存性を取得することにより、メンブレンのバネ定数を計測した。その結果、バネ定数はテラス幅に依存しないこと、また、バネ定数から推測されるメンブレンのサイズは 10nm 程度であることが判った。

・電流スイッチ現象の繰り返し再現性

単層グラフェンで整ったステップ構造を用いることにより、スイッチ現象の高い再現性を得ることが出来た。2層グラフェンにおけるスイッチ現象では、ON時の電流はが 10%以上と大きくばらついたのに対して、単層グラフェンを用いることにより電流のバラツキを 3%以内に抑えることが出来た(図5)。

このことは、整ったステップ構造がデバイス応用には有効であることを示している。

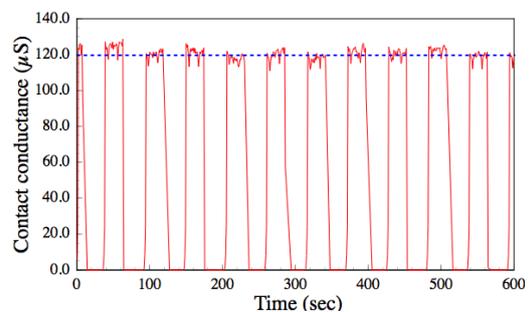


図5 単層グラフェンでの電流スイッチ現象の繰り返し特性

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 16 件)

- ① M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, H. Yamaguchi, Graphene-Based Nano-Electro-Mechanical Switch with High On/Off Ratio, 査読有, Appl. Phys. Express., 6, 2013, 055101.
DOI: 10.7567/APEX.6.055101
- ② R. O, A. Iwamoto, Y. Nishi, Y. Funase, T. Yuasa, T. Tomita, M. Nagase, H. Hibino, H. Yamaguchi, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 2012, 06FD06.
DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD06
- ③ H. Kageshima, H. Hibino, S. Tanabe, The physics of epitaxial graphene on SiC(0001), 査読有, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 2012, 314215.
DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/314215
- ④ H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno and H. Kageshima, Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC, 査読有, J. Phys. D: Appl. Phys., 45, 2012, 154008.
DOI: 10.1088/0022-3727/45/15/154008
- ⑤ H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, H. Yamaguchi, Atomic structure of epitaxial graphene islands on SiC(0001) surfaces and their magnetoelectric effects, 査読有, AIP Conference Proceedings, 1399, 2011, 755-756.
DOI: 10.1063/1.3666596
- ⑥ S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Hibino, Carrier transport mechanism in graphene on SiC(0001), 査読有, Phys. Rev. B, 84 2011, 115458.
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.115458
- ⑦ H. Kageshima, H. Hibino, H. Yamaguchi, and M. Nagase, Theoretical Study on Epitaxial Graphene Growth by Si Sublimation from SiC(0001) Surface, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 2011, 095601.
DOI: 10.1143/JJAP.50.095601
- ⑧ H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, H. Yamaguchi, Theoretical Study on Magnetoelectric and Thermoelectric Properties for Graphene Devices, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 2011, 070115.
DOI: 10.1143/JJAP.50.070115
- ⑨ S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, H. Hibino, Observation of bandgap in epitaxial bilayer graphene field effect transistors, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 2011, 04DN04.
DOI: 10.1143/JJAP.50.04DN04
- ⑩ S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, H. Hibino, Electronic transport properties of top-gated monolayer and bilayer graphene devices on SiC, 査読有, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1283, 2011, 675-680.
DOI: 10.1557/opl.2011.675
- ⑪ H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, Y. Sekine, and H. Yamaguchi, Atomic Structure and Physical Properties of Epitaxial Graphene Islands Embedded in SiC(0001) Surfaces, 査読有, Appl. Phys. Express. 3, 2010, 115103.
DOI: 10.1143/APEX.3.115103
- ⑫ S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, H. Hibino, Half-Integer Quantum Hall Effect in Gate-Controlled Epitaxial Graphene Devices, 査読有, Appl. Phys. Express, 3, 2010, 075102.
DOI: 10.1143/APEX.3.075102
- ⑬ H. Kageshima, Study on Thermoelectric Properties of Graphene, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 2010, 100207.
DOI: 10.1143/JJAP.49.100207
- ⑭ M. Nagase, K. Tamaru, K. Nonaka, S. Warisawa, S. Ishihara, H. Yamaguchi, Direct Actuation of GaAs Membrane Resonator by Scanning Probe, 査読有, NTT Technical Rev., 8, 2010, rp.1-7.
- ⑮ 影島博之, 日比野浩樹, 永瀬雅夫, 山口浩司, SiC 上エピタキシャルグラフェン成長の理論検討, 査読有, 日本結晶成長学会誌, 37, 2010, 190-195.
- ⑯ 日比野浩樹, 影島博之, 田邊真一, 永瀬雅夫, 水野清義, SiC 上エピタキシャルグラフェンの成長と評価, 査読有, 固体物理, 45, 2010, 645-655.

[学会発表] (計 51 件)

- ① 永瀬 雅夫, グラフェンの基礎物性と応用技術(招待講演), Advance Metallization Conf. 2012, 2012年10月22日, 東京大学(東京都)
- ② M. Nagase, Conductive carbon nanoprobe fabricated by focused ion beam assisted chemical vapor deposition, International Conference on Nanoscience + Technology 2012, 2012年07月24日, ソルボンヌ大(フランス)
- ③ 永瀬 雅夫, SiC 上グラフェンの物性評価と応用技術について(招待講演), 第105回黒鉛化合物研究会, 2012年1月27日, 関西大学(大阪府)
- ④ H. Kageshima, Role of steps and edges in epitaxial graphene growth on SiC(0001), Int. Symp. Surf. Sci. -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation-, 2011年12月14日,

タワーホール船堀 (東京都)

⑤ 永瀬 雅夫, グラフェンの物性とデバイス応用 (招待講演), 応物九州支部オータムスクール, 2011年11月26日, 九州大学 (鹿児島県)

⑥ 永瀬 雅夫, 集積化ナノプローブによる表面物性評価 (招待講演), 第40回薄膜・表面物理基礎講座, 2011年11月10日, 産業技術総合研究所 臨海副都心センター (東京都)

⑦ R. O, Microscopic Raman mapping for epitaxial graphene on 4H-SiC (0001), 24th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conf. (MNC2011), 2011年10月27日, 全日空ホテル京都 (京都府)

⑧ 永瀬 雅夫, グラフェンとその応用 (招待講演), 学振・第133委員会 第211回研究会, 2011年10月21日, 東京理科大学 (東京都)

⑨ 永瀬 雅夫, SiC 上グラフェンの物性評価技術 (招待講演), 炭素材料学会 10月セミナー, 2011年10月14日, 日本教育会館 (東京都)

⑩ 永瀬 雅夫, 新規カーボン材料グラフェンの基礎物性と応用可能性について (招待講演), 日本セラミックス協会関西支部 第14回若手フォーラム, 2011年10月7日, 関西大学セミナーハウス (奈良県)

⑪ H. Kageshima, Theory on Initial Stage of Epitaxial Graphene Growth on SiC(0001), 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2011), 2011年9月30日, 愛知県産業労働センター (愛知県)

⑫ 永瀬 雅夫, 電子顕微鏡によるグラフェン観察 (招待講演), SCANTECH2011 第20回記念講演会, 2011年9月9日, 東京都市大学 (東京都)

⑬ 永瀬 雅夫, グラフェンの基礎と材料としての魅力 (招待講演), 日本化学会 講演会「グラフェンの魅力~基礎と応用の観点から」, 2011年7月21日, 日本化学会7階ホール (東京都)

⑭ 永瀬 雅夫, ナノプロセスと材料による新たなデバイスの創出 (招待講演), 第58回 応用物理学関係連合講演会, 2011年3月26日, 東京工芸大学 (神奈川県)

⑮ H. Kageshima, Theoretical study on epitaxial graphene growth on SiC(0001) surface (Invited), 2011 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future Electron Devices: Science and Technology (IWDTF2011), 2011年1月20日, Institute of Technology Tokyo (Tokyo)

⑯ S. Tanabe, Electronic transport properties of top-gated monolayer and bilayer graphene devices on SiC, The 2010

Fall Meeting of the Materials Research Society (MRS), 2010年12月2日, Hynes Convention Center - Boston (Boston, USA)

⑰ 永瀬 雅夫, グラフェン材料開発の最前線 (招待講演), 学振・将来加工技術第136委員会 第11回研究会(合同), 2010年11月19日, 弘済会館 (東京都)

⑱ H. Kageshima, Theoretical study on growth, structure, and physical properties of graphene on SiC (Invited), "Japan-Korea Symposium on Surface and Nanostructure 9th" (JKSSN9), 2010年11月16日, AkiuSpa HOTEL SAKAN (Sendai)

⑲ 永瀬 雅夫, 「グラフェン」物性, 評価技術 (招待講演), MNC 技術セミナー, 2010年11月9日, リーガロイヤルホテル小倉 (北九州市)

⑳ H. Kageshima, Theoretical study on functions of graphene (Invited), International Symposium on Graphene Devices 2010 (ISGD2010), 2010年10月29日, Tohoku Univ. (Sendai)

㉑ M. Nagase, Electrical contact properties of few-layer graphene on SiC substrate (Invited), International Symposium on Graphene Devices 2010 (ISGD2010), 2010年10月28日, Tohoku Univ. (Sendai)

㉒ H. Hibino, Growth, structure, and transport properties of epitaxial graphene on SiC (Invited), International Symposium on Graphene Devices 2010 (ISGD2010), 2010年10月27日, Tohoku Univ. (Sendai)

㉓ S. Tanabe, Observation of bandgap in epitaxial bilayer graphene field effect transistors, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2010), 2010年9月23日, Univ. of Tokyo (Tokyo)

㉔ H. Hibino, Surface Electron Microscopy of Epitaxial Graphene (Invited), Second International Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene (STEG2), 2010年9月14日, Hampton Inn & Suites - Amelia Island - Historic Harbor Front Hotel (Florida, USA)

㉕ M. Nagase, Contact conductance measurement of nano-membrane structure of graphene on SiC, IVC-18/ICN+T2010/ICSS-14, 2010年8月24日, Beijing International Convention Center (Beijing, China)

㉖ H. Kageshima, Atomic structure of epitaxial graphene islands on SiC(0001) surfaces and their magnetoelectric effects, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2010),

2010年6月26日, COEX (Seoul, Korea)

㊦ 永瀬 雅夫, グラフェン研究の現状と新規材料としての可能性について(招待講演), CPC研究会, 2010年6月24日, 総評会館(東京都)

[図書] (計2件)

①永瀬雅夫, 日比野浩樹他, エヌテーエス、グラフェンが拓く材料の新領域 ~物性・作製法から実用化まで~, 2012, p90-98

②永瀬雅夫他, シーエムシー出版, ナノカーボンの応用と実用化 ―フラーレン, ナノチューブ, グラフェンを中心に―, 2011, 174-184

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: グラフェンおよびその製造方法

発明者: 永瀬雅夫

権利者: 徳島大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/054466

出願年月日: 2013年2月22日

国内外の別: 外国

名称: グラフェンおよびその製造方法

発明者: 永瀬雅夫

権利者: 徳島大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-0386096

出願年月日: 2012年2月24日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

名称: 可変抵抗素子

発明者: 永瀬雅夫、日比野浩樹、影島博之、山口浩司

権利者: 日本電信電話(株)

種類: 特許

番号: 5155072

取得年月日: 2012年12月14日

国内外の別: 国内

[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・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号: 20393762

(2) 研究分担者

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・量子電子物性研究部・社員

研究者番号: 70393783

影島 博之 (KAGASHIMA HIROYUKI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・主任研究員

研究者番号: 70374072

山口 浩司 (YAMAGUCHI HIROSHI)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・上席特別研究員

研究者番号: 60374071

岡本 創 (OKAMOTO HAJIME)

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所・量子電子物性研究部・研究主任

研究者番号: 20350465

(3) 連携研究者

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