

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656202

研究課題名(和文) 高速性と低消費電力性を両立するフッ化グラフェンデバイスの創製

研究課題名(英文) Study on fluorinated graphene devices to achieve high-speed and low-power consumption

研究代表者

波多野 睦子 (Hatano, Mutsuko)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00417007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：高速性と低消費電力性を両立するグラフェンをベースとしたデバイスの実現を目的とし、新規な2次元カーボン膜であるフッ化グラフェンの作製プロセスを構築し、その特異なキャリア輸送機構の解明と電界での制御性を検証した。キャリアの輸送は2次元の可変領域ホッピングで説明でき、電気抵抗はグラフェンと比較すると最大2桁以上増大し、ゲート電圧により局在(絶縁体的)-非局在(金属的)転移が起こることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Fluorinated graphene has the possibility to achieve high-speed and low-power consumption devices. We propose a highly controlled fluorination method utilizing fluorine radicals in Ar/F₂ plasma. Onset of transition from insulating to metallic conduction is observed in dilute fluorinated graphene. Highly fluorinated graphene shows electron-hole asymmetry in transport properties and local resistivity maximum at the hole conduction region, which are presumably caused by the existence of resonant fluorine impurities. Drastic change of the asymmetric feature occurs after removing fluorine atoms and creating structural defects by thermal annealing. These results suggest that the type of impurities or defects in graphene is detectable by examining asymmetry in transport properties. Moreover, fluorinated graphene FETs with ionic liquid gating were fabricated and lower voltage operation and higher on/off ratio were confirmed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：グラフェン 低消費電力デバイス 化学修飾グラフェン

1. 研究開始当初の背景

IT 機器の消費電力量の急増は世界全体の課題であり、機器を構成する電子デバイスの省エネが必須である。現在の Si CMOS ロジックにおける消費電力は、電源電圧の 2 乗に比例するためその低減が有効であるが、ゲート遅延時間が増加やリーク電流の増大が課題である。高移動度のグラフェンは、次世代デバイス材料として期待され、活発な研究が行われている。しかしグラフェン自体はバンドギャップを持たず、従ってオン/オフ比が高いスイッチング動作ができず、ロジック応用の障害になっている。ロードマップ(Novoselov, Nature 490, 192, 2012.)でも FET の実用化を 2030 年とし、高オン/オフ比の必要性を問題提起している。従来、ナノリボンや積層グラフェンによるバンドギャップ形成によってデバイス性能の向上が図られているが、高速性と低電力性の両立が難しい。本研究では、グラフェンに化学修飾を行うことにより、バンドギャップを制御する新規デバイスを開発する。

2. 研究の目的

本研究は、低消費電力スイッチングデバイスをターゲットとして、新規な 2 次元カーボン膜であるフッ化グラフェン膜を創製、その特異なキャリア輸送機構と制御性を解明し、高速性と低消費電力性を両立するデバイスの実現を目的とする。目的の達成に向け、制御性が高いフッ化グラフェンの作製プロセスの構築、膜の構造やバンドギャップなどの電気、光物性を解析方法、イオン液体を用いた膜へのキャリア注入方法を確立し、デバイス特性の電界制御を実現する。格子の結合状態を変化させることによってバンド構造を制御し、金属 絶縁体転移を起こすという現象であり、学術的にも新規な物理や量子機能デバイスに繋がる可能性がある。

3. 研究の方法

図 1 にフッ化グラフェンの構造および第一原理計算により導出した電子状態密度をグラフェンと比較して示す。グラフェン(上図)は sp^2 結合でありバンドギャップは有さない。一方、ダイヤモンドシート(下図)は sp^3 結合で非線形なバンド構造となり、バンドギャップ ($> 2eV$) が誘起される。 sp^3 結合性の割合はフッ素の修飾基の量により可変であり、精密な修飾技術によりバンドギャップの連続的な制御が可能になると期待できる。

フッ化グラフェンの電子状態密度とは機械的剥離法により形成した高品質グラフェンをもとに作製した。SiO₂(285 nm)/Si 基板上にバルクグラファイトをテープにより剥離し、基板に転写することによって単層、二層グラフェンを形成した。単層および二層グラフェンはラマンスペクトルの 2D ピークにより判別することができる。XPS 測定に用いた大面積グラフェンは、銅箔上に CVD で合

成された単層グラフェンを転写したものを使用した。フッ化処理には RIE 装置を用いた(図 2)。Ar/F₂ (90%/10%)プラズマを RF パワー 5 W, 圧力 0.1 Torr, 流量 75 sccm で放電させた。反応時間を 30s から 30min まで変化させた。プラズマの発光分析を行い、フッ素に起因するピークを確認している。グラフェンへのイオン衝突によるダメージを防ぐために、基板を裏返しに置く系とした。これによって、イオン照射を防ぎ、フッ素ラジカルによるフッ化を行うことができる。フッ化の様子は、顕微ラマン分光および XPS によって行った。

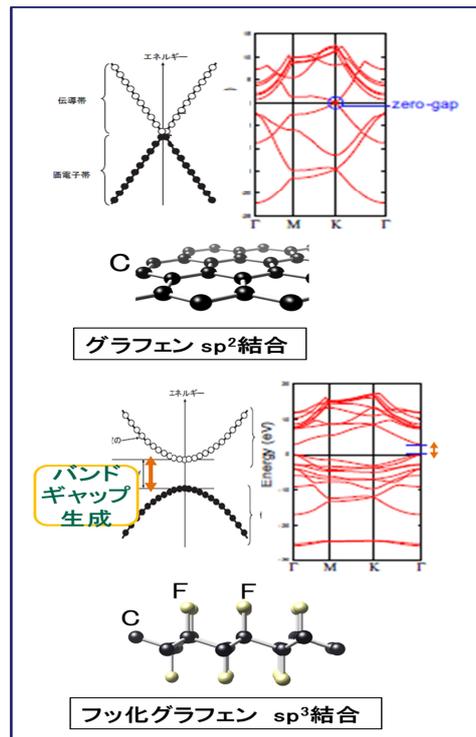


図 1 電子状態密度 (計算結果) と構造

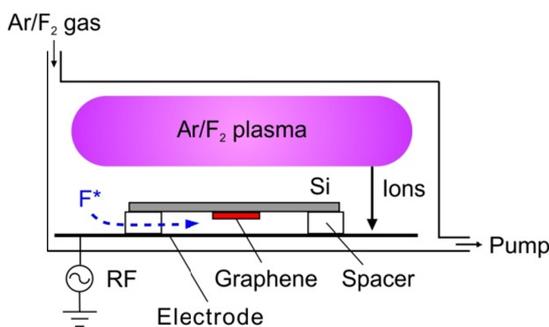


図 2 フッ化処理用 RIE 装置

4. 研究成果

図 3(a) にフッ化処理前後の単層グラフェンのラマンスペクトルを示す。フッ化前の状態では、2 つの大きなピーク (G, 2D ピーク) が観察されている。1580 cm⁻¹ 付近の G ピークはグラフェンシートの面内振動に起因するものであり、2700 cm⁻¹ 付近の 2D ピークは二重共鳴からくるものである。フッ化処理後にラマンスペクトルの様子は大きく変化する。

特に、 1350 cm^{-1} 付近に D ピークが現れるのが特徴である。一般的に、D ピークはグラフェンの sp^2 結合の構造が欠陥などにより乱れることにより上昇する。本研究の場合、グラフェン表面にフッ素原子が化学結合し、 sp^2 から sp^3 結合に変化したことが D ピークの原因である。

フッ化時間を増やすことにより、D ピークおよび 2D ピークの強度が変化していく (図 3(c), 3(d))。反応時間が増えるにつれ、D ピーク強度は 3min で最大値となるカーブを描くのに対して、2D ピーク強度は単調に減少している。短時間のフッ化では、フッ素がグラフェンに結合するに従い D ピーク強度は上昇するが、ある量に達するとグラフェン自体の構造が崩れ、D ピークの起源であるフォノン散乱プロセスが起こりにくくなる。そのため、D ピークは減少していくと考えられる。一方、2D ピークは欠陥起因ではないため、グラフェン構造の乱れに従い単調に減少する。

単層グラフェンに加え、二層グラフェンのフッ化も実施した (図 3(b))。単層グラフェンに比べ、長時間のフッ化でも D ピーク強度は G ピークの半分程度である。これは、二層グラフェンは単層グラフェンよりも構造のうねが少なくフッ素ラジカルとの反応が起き難いことが要因と考えられる。

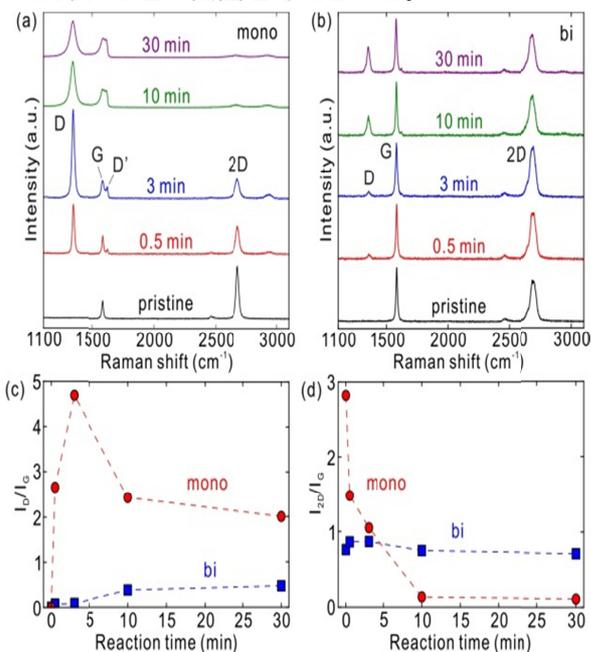


図 3 フッ化グラフェンのラマンスペクトル

フッ化の均一性を評価するために、ラマンマッピング測定を行った。図 4(b) は D ピーク強度をマッピングしたものである。グラフェンの層数に依存して、D ピーク強度がはっきりと変化している。図 4(c) に強度プロファイルを示す。層数が変化するところで、階段状に D ピーク強度が変化している。単層領域において、内側は均一であり、エッジで強度が高くなっている。フッ化前ではエッジは D ピークを示さないため、エッジ部のフッ化度合

が多いと考えられる。

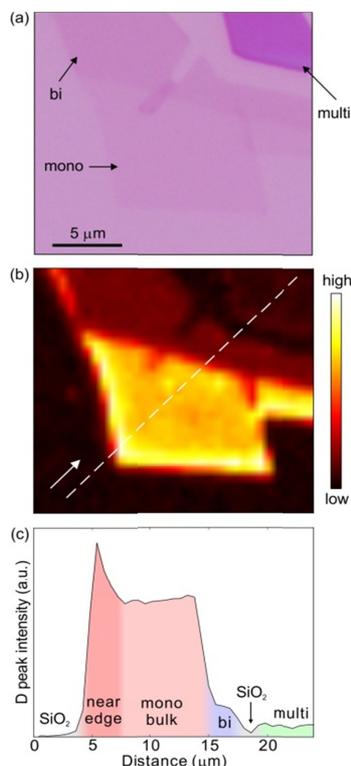


図 4 フッ化の均一性評価

フッ化されていることは反応の可逆性を評価することでさらに明らかにすることができる。フッ素原子はアニールによってグラフェンから脱離させることができる。Ar ガス雰囲気化、 300°C のアニール処理前後のラマンスペクトルを図 4 に示す。アニール後では、D ピーク強度が減少し、2D ピーク強度は増加していることから、フッ素がグラフェンから脱離していることがわかる。残っている D ピークは、フッ素が取れるときに生成された欠陥からのものであると考えられる。フッ化プロセス中に基板を裏返さずに行った場合、アニール後も非常に大きな D ピークを持っている。つまり、表面配置であるとイオン衝突によりグラフェンに多くの格子欠陥が導入されるため、高精度にフッ化を行うには裏面配置が重要である。

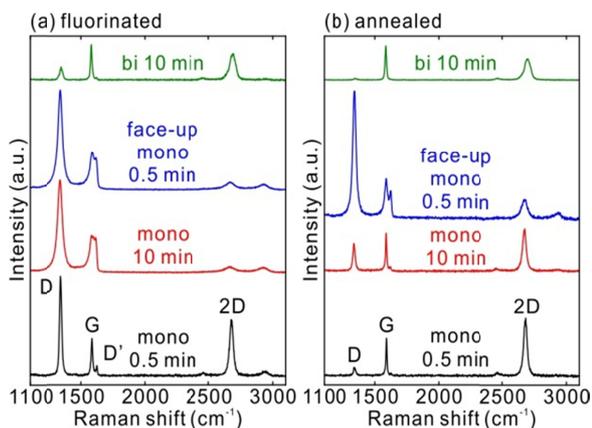


図 5 アニール前後のラマンスペクトル

XPS 測定により、フッ化グラフェン中のフッ素濃度の評価を行った。図 6 は 3min フッ化後の XPS スペクトルである。明確な F1s ピークと C1s のピークシフトが見られ、これはフッ素原子および C-F 結合の存在を示している。ピーク解析から、F/C 比は 0.17 となり、6 個の炭素原子に対して 1 個のフッ素原子が対応していることに対応する。

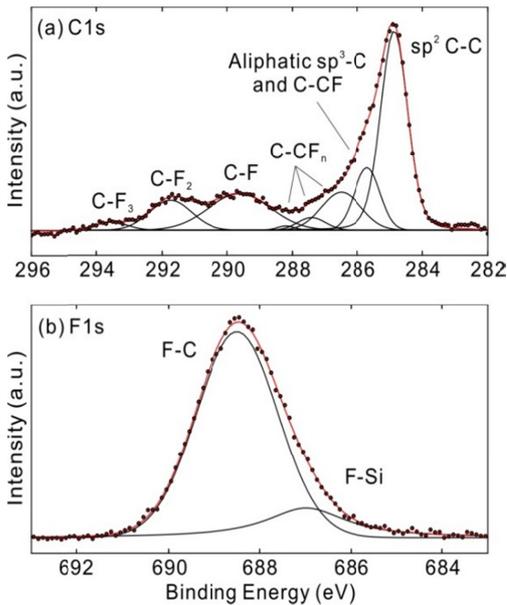


図 6 フッ化グラフェン (3min) の XPS スペクトル

Si 基板上的 SiO₂ (厚さ 200nm) をゲート絶縁膜とし、その上にフッ化グラフェンのチャネル、さらにソース・ドレイン電極 (Ti/Au) を形成することにより、バックゲート構造のトランジスタを作製し、輸送特性を評価した。図 7 は未フッ化および 0.5-30min フッ化処理グラフェンの抵抗率とゲート電圧の温度依存性を示している。未フッ化グラフェンの抵抗率は温度依存性をほとんど示さないのに対して、フッ化グラフェンデバイスでは、温度の減少とともに抵抗率が上昇している。これは絶縁体に対応する挙動であり、2次元の可変領域ホッピングでよく説明できる。興味深いことに、高フッ化グラフェンではディラック点以外に局所的に抵抗率が上がる点が正孔領域に存在している。この非対称性はフッ素原子による共鳴散乱が原因であると考えられる。吸着したフッ素原子はディラック点から少し離れたところに不純物準位を形成し、エネルギー依存のキャリア散乱を起こす。その結果、電子正孔領域に非対称性が生じる。

非対称性がフッ素原子由来であることを証明するために、アニールによってフッ素を脱離させた後に輸送特性を評価した (図 8)。上述したように、アニールによって 2D ピークが鋭くなりフッ素が脱離していることがわかる。輸送特性では、正孔領域に存在していた局所的な抵抗率の増加が消えている。そ

の代り、電子領域に抵抗率の上昇点が見られる。この非対称性も共鳴散乱によるものだと考えられるが、この場合はフッ素ではなく脱離時に形成された格子欠陥が起因していると推測できる。つまり、グラフェンの輸送特性から化学結合した原子や構造欠陥の種類を特定できる可能性を示唆している。

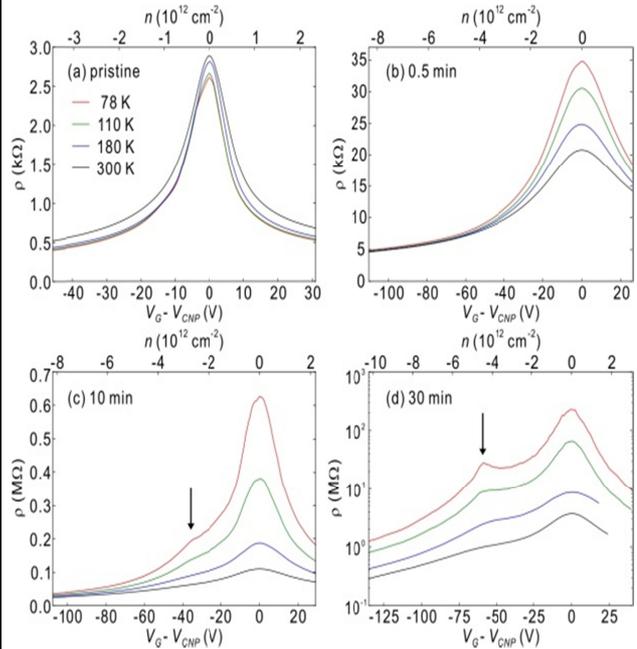


図 7 未フッ化およびフッ化グラフェンの輸送特性の温度依存性

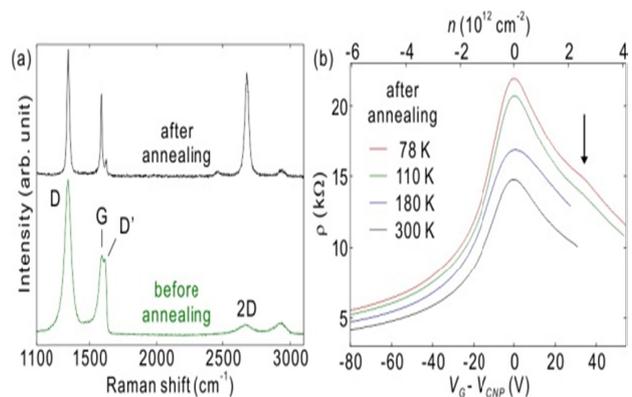


図 8 30min フッ化グラフェンのアニール前後のラマンスペクトルおよびアニール後の輸送特性

デバイス化への重要な課題はキャリア注入法であり、イオン液体を用いた電気化学ゲート電界制御による高効率なキャリア注入方法を検討した (図 9)。イオン液体には EME-TFSI (ガラス転移温度: 180K) を使い、フッ化グラフェンとの反応は起こらないことを確認している。図 10 にゲート電圧に対する抵抗の変化をイオン液体とバックゲートと比較して示す。イオン液体による低電圧駆動および高キャリア密度誘起を検証することができた。また室温ではオン/オフ比は約

1桁(11.8)と高くなり、さらに液体窒素温度77Kでは120に向上することがわかった。今後は本研究で得られた知見を進展させ、グラフェンチャネルのバリアとしてフッ化グラフェンを用いたデバイスを実現し、低消費電力と高速を両立したトランジスタを実現していく。

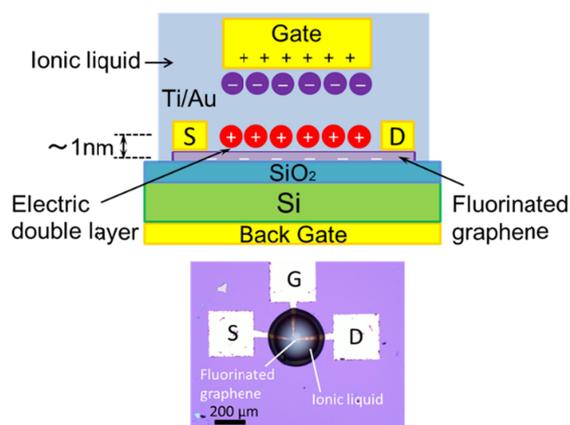


図9 イオン液体界面制御によるトランジスタの断面構造と平面写真

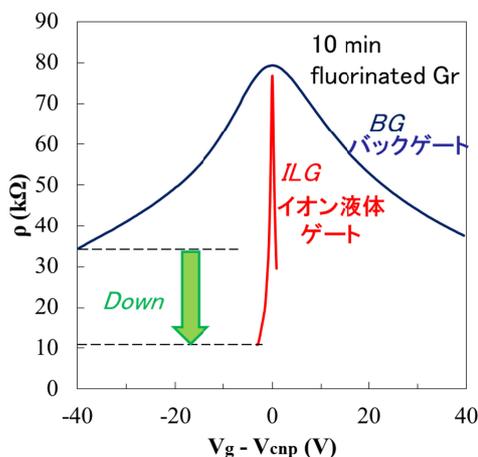


図10 イオン液体ゲートによる低電圧化とオンオフ比の向上

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3件)

Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Satoko Furuyama, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano "Asymmetric transport property of fluorinated grapheme" Applied Physics Letters, 査読有, 103, 2013, 143106-1,4,

DOI:org/10.1063/1.4823798

Akihiro Matsutani, Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Mutsuko Hatano, "Fluorination of Graphene by Reactive Ion Etching System Using Ar/F₂ Plasma" Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52, 2013, 06GD11-1,3, DOI: 10.7567/JJAP.52.06GD11

Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano "Effect of radical fluorination on mono- and bi-layer graphene in Ar/F₂ plasma" Applied Physics Letters, 査読有, 101, 2012, 163105, DOI: 10.1063/1.4760268

[学会発表](計15件)

成木航、田原康佐、岩崎孝之、古山聡子、松谷晃宏、波多野睦子、横型フッ化グラフェン グラフェンヘテロ構造の作製、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月17日~2014年3月20日、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県) 田原康佐、岩崎孝之、松谷晃宏、山口智弘、石橋幸治、波多野睦子、フッ化グラフェンの磁気抵抗効果、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月16日~2013年9月20日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府)

Satoko Furuyama, Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano, "Low Temperature Transport Properties of Fluorinated Graphene FET Controlled by Ionic Liquid Gating" 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月16日~2013年9月20日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府)

Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Satoko Furuyama, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano, "Asymmetric transport properties in fluorinated grapheme" 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月16日~2013年9月20日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府)

Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Akihiro Matsutani, Tomohiro Yamaguchi, Koji Ishibashi, Mutsuko Hatano, "Magnetotransport properties of fluorinated grapheme" RPGR2013, 2013年9月9日~2013年9月13日、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都)

Mutsuko Hatano, "Monolayer diamond FETs consist of fluorinated graphene channel" International Conference on Semiconductor technology for ultra large scale integrated circuits and thin film transistors(招待講演), 2013年7月7日~2013年7月12日,

Villard-de-Lans(フランス(グルノーブル))
Takayuki Iwasaki, "Crystal and Twisted Graphene Layers on Metal Films" Collaborative Conference on Materials Research(招待講演), 2013年6月24日~2013年6月28日, Ramanda Plaza (韓国)
Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Satoko Furuyama, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano, "Characteristics of Fluorinated Graphene Field Effect Transistors" Compound Semiconductor Week 2013, 2013年5月19日~2013年5月23日, Kobe Convention Center (兵庫県)
田原康佐、岩崎孝之、古山聡子、松谷晃宏、波多野睦子、フッ化グラフェン FET の温度特性、第 60 回応用物理学会春季学術講演会 2013 年 3 月 27 日~2013 年 3 月 30 日、神奈川工科大学(神奈川県)
古山聡子、田原康佐、岩崎孝之、松谷晃宏、波多野睦子、イオン液体ゲートを用いたフッ化グラフェン電界効果トランジスタ、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 27 日~2013 年 3 月 30 日、神奈川工科大学(神奈川県)
Satoko Furuyama, Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano, "Fluorinated Graphene FETs Controlled by Ionic Liquids Gate, The 9th International Thin-Film Transistor Conference" 2013 年 3 月 27 日~2013 年 3 月 30 日、東京大学(東京都)
Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Satoko Furuyama, Akihiro Matsutani, Mutsuko Hatano, "Carrier Transport Properties of Fluorinated Graphene" IEEE EDS WIMNACT-37, Future Trend of Nanodevices and Photonic, 2013 年 2 月 18 日、東京工業大学(東京都)
Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Akihiro Matsutani, Satoko Furuyama, Yasuhide Ohno, Kazuhiko Matsumoto, Mutsuko Hatano, "Fluorination of Mono- and Bi-layer Graphene by Ar/F2 Plasma" 2012 MRS Fall Meeting, 2012 年 11 月 25 日~2012 年 11 月 30 日, Hynes Convention Center (アメリカ)
Akihiro Matsutani, Kosuke Tahara, Takayuki Iwasaki, Mutsuko Hatano, "Fluorination Process of Graphene using Ar/F2 Plasma" MNC 2012, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2012 年 10 月 30 日~2012 年 11 月 2 日, 神戸メリケンパークオリエンタルホテル(兵庫県)
田原康佐、岩崎孝之、松谷晃宏、古山聡子、大野恭秀、松本和彦、波多野睦子、

フッ化グラフェンのキャリア輸送特性,
第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、
2012 年 9 月 11 日~2012 年 9 月 14 日、松
山大学(愛媛県)
〔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〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多野 睦子 (HATANO Mutsuko)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00417007

(2) 研究分担者

岩崎 孝之 (IWASAKI Takayuki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80454031