

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656456

研究課題名(和文) 触媒金属のクロライド化除去によるCVDグラフェンの高移動度化

研究課題名(英文) Improvement of mobility for CVD graphene by removing catalytic metal

研究代表者

長汐 晃輔 (Nagashio, Kosuke)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20373441

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)：グラフェン合成方法で、CVD法は高品質かつ大面積成長の観点から最も有望である。本研究では、単結晶Al₂O₃やMgOを代わる基板としてFujiiらが報告している単結晶マイカ(001)を選択しグラフェンの触媒の単結晶Cu膜を堆積した。マイカ上に堆積した800 nm厚さのCu膜は(111)配向した単結晶であり、表面粗さ0.5nmと比較的フラットな面を達成している。成長時の導入ガス量を制御することで、高品質かつ大面積グラフェンの合成に成功した。移動度として4500cm²/Vs程度の値を得ている。

研究成果の概要(英文)：CVD growth of graphene is simple and effective way for graphene synthesis. In this study, mica(001) substrate was used to obtain the single crystal graphene, instead of Al₂O₃ and MgO. The Cu deposition of 800 nm in thickness was carried out on mica. After the H₂ annealing at 1000 C, the surface roughness was reduced to 0.5 nm (RMS), which indicates very smooth surface for graphene growth. Based on the precise control of H₂/Ar gas flow, high quality graphene could be grown on Cu. This was confirmed by Raman. The mobility of measured device was ~4500 cm²/Vs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：グラフェン CVD 単結晶 高移動度

1. 研究開始当初の背景

層状グラファイトから単層を取り出したグラフェンは、ギャップがなく電流の on/off がとれない短所があるが、図 1 に示すように既存の半導体の中で圧倒的に高い移動度のため注目を集めている。2011 年春の MRS において P. Kim らのグループが 2 層グラフェンにおいて、高移動度を維持したままギャップ形成を報告しており、Si の流れである Ge や III-V 系と肩を並べてトランジスタ特性の議論をスタートできるところまで来た。申請者は、グラフェン/金属でのコンタクト抵抗の精密測定により微細化にはコンタクト抵抗の低減が重要であることを世界に先駆け指摘し、すでに多く引用されている。(IEDM Tech. Dig., 2009, 565. APL, 2010, 97, 143514. JJAP, 2011, 50, 070108)。

2004 年のグラフェン研究の始まり以来、世界中の物性測定に使われてきたものは日本のコバレントマテリアル(旧・東芝セラミクス)の Kish グラファイトからテープによるヘキ開で 1 層を取りだしたものである。Fe のフラックス成長で得られるため欠陥は非常に少なく、図 1 の値もこの Kish グラファイトにより得られたものである。産業利用では、ウエハースケールでの触媒金属上の CVD 成長(図 2)が世界中で行われており、ウエハー全面で単結晶のグラフェン育成を達成している。しかしながら、結晶性は TEM 等の評価により非常に良いが、電気特性の観点からは SiO₂ 上グラフェンの最高値である 10,000cm²/Vs と比較して 1,000cm²/Vs 程度の移動度しか得られていない。この原因は、現時点で明確ではない。一般に、酸処理による触媒金属の除去後、絶縁性基板に転写するプロセスを経るため、申請者は残留遷移金属の d 軌道とグラフェンの π 軌道の強いカップリングが散乱源となっていると感じている。コバレントマテリアルで長年 Kish グラファイトを育成してきた外谷博士から Kish グラファイト育成の高

品質化について色々話を聞く機会があった。最重要過程は、Cl₂ ガス中 3000°C アニールによる残留 Fe フラックス除去であり、数 ppm 以下の不純物濃度を達成している。しかしながら、Cl₂ ガス中の 3000C アニールは、非常に危険なため大学等の教育・研究期間では手を出しづらく未だ報告例は無い。

2. 研究の目的

本申請では、コバレントの外谷博士との共同研究により、グラフェン育成ではなく育成後の清浄化に注目し、Cl₂ ガス処理により触媒金属除去し超高純度化する。さらにデバイス化により SiO₂ 上 CVD グラフェンで 10,000cm²/Vs の移動度を達成する。

3. 研究の方法

高温 Cl₂ ガスアニールによる残留触媒金属除去及び高結晶性 CVD グラフェン育成のための Cu111 面形成の両方を並行して進め、最終的に CVD グラフェンにおいて移動度 10,000cm²/Vs を実現する。

4. 研究成果

グラフェン合成方法で、CVD法は高品質かつ大面積成長の観点から最も有望である。CVD における反応雰囲気はグラフェンの品質に大きな影響を与える。特に H₂ と CH₄ は互いに影響し、触媒表面への CH₄ 吸着能力、CH₄ 分解速度、グラフェン核生成頻度及びグラフェン成長速度に関係し、最終的に得られたグラフェンの結晶性を決定する。本研究では、CH₄ 流量を固定し、H₂ 流量を大きく変化させることでグラフェンの結晶性に対する H₂ 影響を検討した。高品質大面積グラフェンの合成ため単結晶金属触媒が必要である。本研究では、単結晶 Al₂O₃ や MgO を代わる基板として Fujii らが

報告している単結晶マイカ(001)を選択しグラフェンの触媒の単結晶Cu膜を堆積した．図1に示すように，マイカ上に堆積した800 nm厚さのCu膜は(111)配向した単結晶であり，表面粗さ0.5nmと比較的フラットな面を達成している．成長時の導入ガスをAr/CH₄ = 100/20 (sccm)と固定し，水素量のみを変化させ成長組織及び欠陥由来のラマンDバンドを評価した(図2)．H₂流量の増大に伴い，成長したグラフェンの単層領域が増加するが，H₂/CH₄流量比が1を超えるとグラフェンの成長割合が減少し，さらに欠陥が導入された．以上より，高品質かつ大面積グラフェンの合成には，CH₄流量に対して最適なH₂を導入することが必要であり(図3)，現時点で，移動度として4500cm²/Vs程度の値を得ている(図4)．

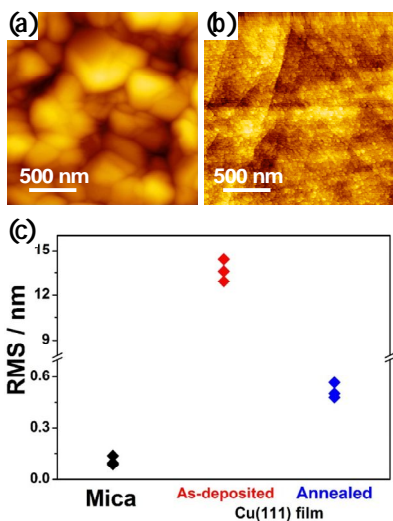


図1．(a)堆積後のCu表面，(b)H₂アニール後のCu表面，(c)RMS測定の結果．

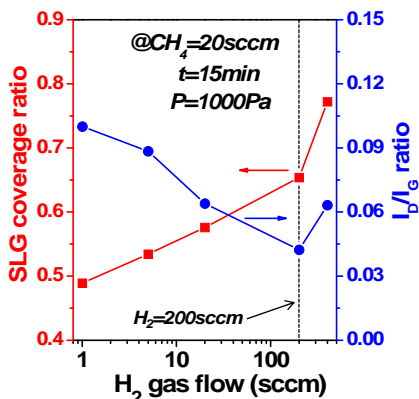


図2．H₂流量と欠陥形成の関係．

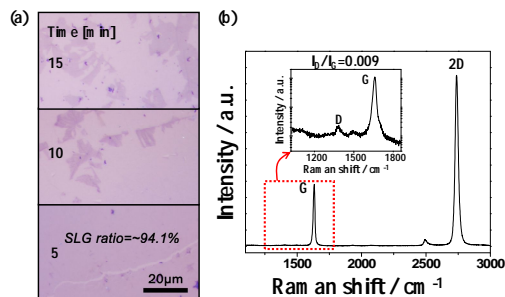


図3．CVD成長後Si基板に転写したときのグラフェンの光学顕微鏡写真．ラマン測定結果．

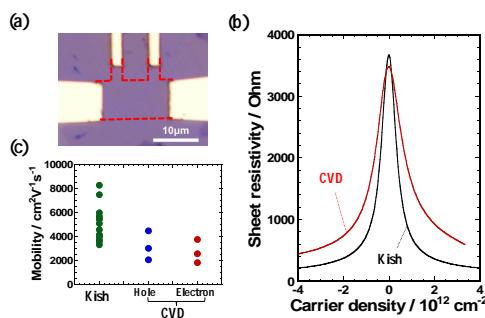


図4．4端子デバイスの光学顕微鏡写真及び電気測定結果．

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 1件)

J. L. Qi, K. Nagashio, T. Nishimura and A. Toriumi, "The crystal orientation relation and macroscopic surface roughness in heteroepitaxial graphene grown on Cu/mica." *Nanotechnology*, **25**, 185602 (2014).[査読有]

[学会発表](計 2件)

齊鈞雷，長汐晃輔，西村知紀，鳥海明，「CH₄-CVD 単層グラフェン成長における H₂ 流量効果」,2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会，(2013 年 3 月 27 日，神奈川工科大学(神奈川))．

J. L. Qi, K. Nagashio, W. Liu, T. Nishimura and A. Toriumi, "Epitaxial CVD graphene growth on Cu/mica for gate stack research", 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), (Sep. 26, 2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://webpark1753.sakura.ne.jp/nagashio_lab/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

長汐 晃輔 (NAGASHIO, Kosuke)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号 : 20373441