

整理番号	H28-J-058	報告者氏名	張 曉賓
------	-----------	-------	------

研究課題名

2次元原子シートを利用したシングルナノデバイスの電気伝導特性評価

<代表研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：助教 氏名：張 曉賓

<共同研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：准教授 氏名：大島 義文  
 機関名：同上 職名：研究員 氏名：Marek Schmidt  
 機関名：同上 職名：講師 氏名：Manoharan Muruganathan  
 機関名：同上 職名：教授 氏名：水田 博

<研究内容・成果等の要約>

シングルナノデバイスは、(1)ゲート幅を小さくできる、(2)エネルギー散逸による発熱が極めて低いという特徴があることから、シリコンデバイスを凌駕する高集積化を実現するデバイスとして期待されている。このシングルナノデバイス（ゲート幅が 10 nm 未満）のキャリア層として、非常に高い移動度を有する 2次元原子シート（グラフェン・2 硫化モリブデンなど）が注目されている。本研究では、透過型電子顕微鏡を用いることで、細く絞られた電子ビームによるシングルナノスケール加工技術を実現することで、2次元原子シートを利用したキャリア層の可能性を探索することを目的とした。

本課題では、モデル的に 2次元原子シートを用いたシングルナノデバイス素子を作製し、その電気伝導を計測できる透過型電子顕微鏡用の試料ホルダーを用いて、(1)細く絞った電子ビームを用いた加工によるリボン状 2次元原子シートのキャリア層が得られる様子を観察するとともに、さらに、(2)得られた素子の電気伝導特性計測を試みた。具体的には、(1)100 nm 以下という極めて狭いギャップをもつ対向電極が配置された透過型電子顕微鏡用試料台を開発し、この試料台に 2次元ナノ物質の代表であるグラフェンをサスペンドしたデバイス作製を行う。(2)サスペンドしたグラフェンからグラフェンナノリボンを作製する方法を確立する。(3)グラフェンナノリボンの TEM 観察、および、その電気伝導特性の同時計測を行う。

その結果は以下の通りである。

- (1) ナノギャップ電極を持つ TEM 観察試料台のプロセスを確立した。
- (2) 現在、約 40 nm 幅のナノギャップ電極を作製した（世界最小のナノギャップを達成）。
- (3) グラフェンは、水素雰囲気中でアニールすること、および、電子線照射によってクリーニングできることを明らかにした。
- (4) 電気伝導計測用 TEM ホルダーを用いた実験を行った。
- (5) 電子線照射によって幅数 nm のグラフェンナノリボンを生成できた。

サスペンドしたグラフェンナノリボンの作製・グラフェン表面の清浄化・ナノギャップの作製などに大きな進展があり、取り組んだ研究成果は、今後の研究を深化させるだけでなく、新しい研究への挑戦にも寄与するような波及効果があった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

2016.11.29-12.1 第36回表面科学学術講演会 名古屋国際会議場  
「カーボンチェン形成過程のその場 TEM 観察」口頭発表

2017.3.14-3.17 第64回応用物理学会春季学術講演会 パシフィコ横浜  
「アトミックカーボンチェン形成過程のその場 TEM 観察」口頭発表

2017.9.5-9.8 第78回応用物理学会秋季学術講演会 福岡国際会議場  
「サスペンデッドグラフェンナノリボンのデバイス構造の作製」口頭発表

2017.10.17-10.22 中国顕微鏡学会 成都  
「Nano-fabrication for graphene by electron beam irradiation」口頭発表

投稿予定論文

Transition from Pentaheptite Structure to Carbon Atomic Chains, X. Zhang, M. Muruganathan, S. Iwashita, M. E. Schmidt, H. Mizuta and Y. Oshima, in prepare.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 研究目的

シングルナノデバイスは、(1)ゲート幅を小さくできる、(2)エネルギー散逸による発熱が極めて低いという特徴があることから、シリコンデバイスを凌駕する高集積化を実現するデバイスとして期待されている。このシングルナノデバイス（ゲート幅が 10 nm 未満）のキャリア層として、非常に高い移動度を有する 2 次元原子シート（グラフェン・2 硫化モリブデンなど）が注目されている。本研究では、透過型電子顕微鏡を用いることで、細く絞られた電子ビームによるシングルナノスケール加工技術を実現し、2 次元原子シートを利用したキャリア層の可能性を探索することを目的とする。これを実現するため、以下の 3 つの点について計画する。(1) 100 nm 以下という極めて狭いギャップをもつ対向電極が配置された透過型電子顕微鏡用試料台を開発し、この試料台に 2 次元ナノ物質の代表であるグラフェンをサスペンドしたデバイス作製を行う。(2) サスペンドしたグラフェンからグラフェンナノリボンを作製する方法を確立する、(3) グラフェンナノリボンの TEM 観察、および、その電気伝導特性の同時計測を行う。

### 研究経過

#### (1) サスペンドしたグラフェンナノリボンのデバイス作製

・図 1 の上段は、デバイス作製のプロセスを示す。以下、各プロセスについて説明する。

(a) 観察試料台は、市販のシリコンチップ TEM グリッドを加工することで作製した。この TEM グリッドの中央には、シリコン基板がエッチングされたスロットがあり、厚さ 50 nm の窒化シリコン薄膜が担持されている。

(b) TEM グリッドが極めて平坦であることを利用し、電子線リソグラフィを用いてマスク形成した後、金を真空蒸着することによって、幅数  $\mu\text{m}$  の電極と BNC 端子の配線を接触させるためのパッドを作製した。図 1 下段(a)は、金電極のパターンを示す光学顕微鏡像である。

(c) この金薄膜を収束イオンビーム (FIB) 加工で切断することにより 100 nm 以下のナノギャップを作製した。図 1 下段(c)は、ナノギャップの TEM 像であり、この場合、ギャップが約 70 nm であった。

(d) CVD グラフェンを TEM グリッド表面に転写する。グラフェンの転写は、CVD グラフェン上に PMMA をスピコートした膜を、基板銅を溶かした後、TEM グリッドに転写し、有機洗浄によって PMMA を溶かすことで行った。しかしながら、有機洗浄後にもグラフェン上には多数のコンタミネーションがあるため、酸素雰囲気中あるいは水素雰囲気中でアニールによるコンタミネーションの除去を試みた。その結果、水素雰囲気中でのアニールではコンタミネーションが減少することを確認できた (図 2 参照)。

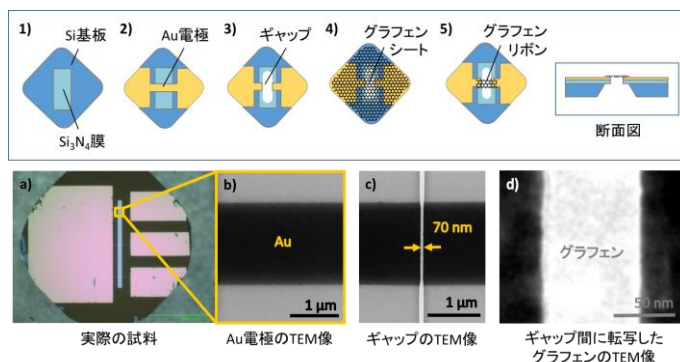


図 1 グラフェンナノリボンのデバイス作製プロセス

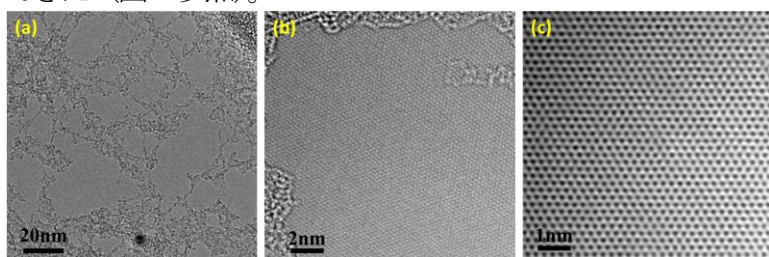


図 2 水素雰囲気中でアニールしたグラフェンの TEM 像 (a) から (c) と徐々に倍率を拡大した像である。

(e) 転写したグラフェンに対し、再び、電子線リソグラフィーを用いてマスク形成した後、プラズマエッチングによって不必要なグラフェンを除去することで、グラフェンナノリボンを得た。図1 下段(d)は、電極間にサスペンドしたグラフェンナノリボンの TEM 像である。

・ 図3は、電子線リソグラフィーによるグラフェンナノリボンの作製プロセスを示す。

(a) CVD グラフェンを TEM グリッド表面に転写。

(b) PMMA をスピコートにて塗布する。

(c) 電子線露光、および、現像によって不要なグラフェン領域を暴露する。

(d) 酸素プラズマエッチングによって、暴露したグラフェンを除去する。

(e) グラフェンナノリボンを残す。

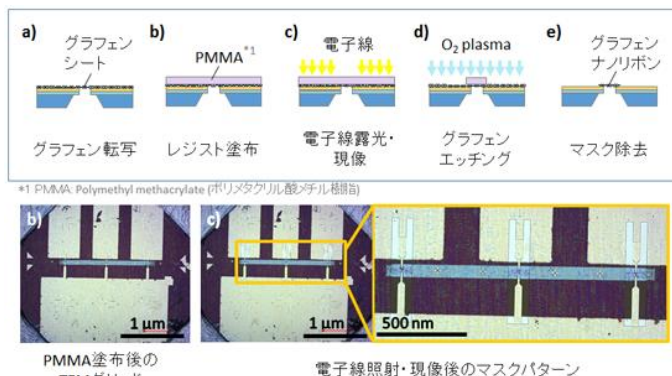


図3 グラフェンナノリボンの作製プロセス

## (2) グラフェンナノリボン(GNR)の作製

サブナノメートルの幅を持つグラフェンナノリボンを作製するためには、電極間にサス

PENDしたグラフェンナノリボンをさらに細くする必要がある。本研究では、電子線照射によって2つの穴をあけることで穴と穴の間に形成することを試みた。これらの穴は、ほぼ円状であり、その縁に沿ってアームチェアとジグザグ配列が交互に現れる。したがって、2つの穴の位置関係によって、異なるエッジ構造をもつグラフェンナノリボンを作製できると考えた。

図4 (a)は、電子線照射によって作製したサブナノメートルの幅を持つグラフェンナノリボンの TEM 像である。電子線照射によって4つの穴が形成しており、穴と穴の間にグラフェンナノリボンが形成している様子を示したものである。図4 (b)は、典型的なグラフェンナノリボンの TEM 像である。この場合、zigzag エッジをもったリボンとなり、その幅が2 nm 程度しかない。このように細かいナノリボンを制御して作製した例、世界的にもあまりない。

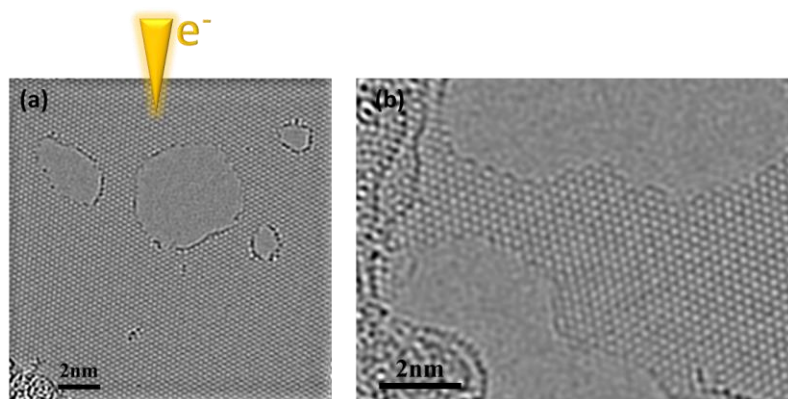


図4 (a) 電子線照射によって得られたサブナノメートルの幅を持つグラフェンナノリボンの TEM 像 (b) 拡大像

## (3) グラフェンナノリボンの TEM 観察、および、その電気伝導特性の同時計測

研究室が所有する電気伝導計測ができる TEM ホルダーを用いて、グラフェンナノリボンの構造観察と同時に電気伝導 (I-V 特性) 計測を行った。この TEM ホルダーの特徴は以下の通りである。

- ・ 直径 3 mm の TEM 観察用グリッドを装着できる。
- ・ 50 pm 分解能を持つ透過型電子顕微鏡 R005 (東工大に設置) で観察できる。
- ・ 試料に微小電圧を印加できる。
- ・ 原子レベルの高分解能像を撮影できる。

現在、グラフェンナノリボンの構造観察と同時に電気伝導 (I-V 特性) 計測を進めている。この実験の成否は、電極ギャップ内にサスペンドしたグラフェンナノリボンの清浄度に強く依存しており、清浄なグラフェンナノリボンを得るための条件 (電子線リソグラフィー、酸素プラズマ、洗浄などの条件) を見つける。今後、数か月以内に、当初の目標である、エッジ構造と電気伝導特性の関係を明らかにするような実験結果を得る予定である。

## 研究結果

貴財団の助成を受け、以下の3つについて実施した。(1) 100 nm 以下という極めて狭いギャップをもつ対向電極が配置された透過型電子顕微鏡用試料台を開発し、この試料台に2次元ナノ物質の代表であるグラフェンをサスペンドしたデバイス作製を行う。(2) サスペンドしたグラフェンからグラフェンナノリボンを作製する方法を確立する。(3) グラフェンナノリボンのTEM観察、および、その電気伝導特性の同時計測を行う。

その結果は以下の通りである。

- (1) ナノギャップ電極を持つTEM観察試料台のプロセスを確立した。
- (2) 現在、約40 nm幅のナノギャップ電極を作製できるようになった(世界最小のナノギャップを達成)。
- (3) グラフェンは、水素雰囲気中でアニールすること、および、電子線照射によってクリーニングできることを明らかにした。
- (4) 電気伝導計測用TEMホルダーを用いた実験を行った。
- (5) 電子線照射によって幅数nmのグラフェンナノリボンを生成できた。

## 研究考察

### ・サスペンドしたグラフェンナノリボンの作製

従来、キャリア層である2次元原子シートは、酸化シリコン膜状上に担持されているが、これでは酸化シリコンとの相互作用によって電子の移動度が低下するという問題があった。今回、キャリア層である2次元原子シートがサスペンドしている状態、すなわち、金属ギャップ間に2次元原子シートを担持した構造を作製することを試みた点に意義があった。

### ・グラフェン表面の清浄化

通常、グラフェンは、PMMA保護膜をスピコートし、酸化シリコン膜上に転写する。転写後、PMMA保護膜をアセトンなどで有機洗浄し、さらに、水素雰囲気中や酸素雰囲気中でアニールすることによる洗浄も行う。しかしながら、このようなプロセスでも、かなりのPMMA分子がグラフェン上に残っていることが本実験から確認できた。本実験で、水素雰囲気中の方が酸素雰囲気中でアニールするよりも効果的にPMMA分子を除去できていることが明らかになった点は、成果である。このことは、酸化するよりも、むしろ、還元するほうがPMMA分子を分解して昇華することに寄与していることを示唆しており、より清浄なグラフェンを得るためのヒントとなっている。

### ・ナノギャップの作製

グラフェンのエッジ構造と電気伝導特性の関係を明らかにするという事は、原子スケールでの電気伝導特性を解明することを意味する。これを実現するには、対象となるグラフェンナノリボンの構造を原子スケールで制御することが求められる。これを実現するには、幅や長さが10 nmよりも小さいグラフェンナノリボンの作製を目指すべきであり、幅が10 nm以下となるような電極間のギャップを作製する必要がある。今回、ナノギャップは、GaイオンをソースとしたFIB加工によって作製され、最も細いもので約40 nm幅のナノギャップを得ることはできた。さらなる細いナノギャップの作製には、窒素イオンをソースとしたGFISあるいはヘリウムイオンをソースとしたHIMなどによる加工が必要であろう。

### ・リソグラフィーによるTEM試料の作製

今回、電子線リソグラフィーを用いてTEMグリッドに電極を作製したり、ナノギャップ間にグラフェンナノリボンをサスペンドすることを行った。このようなTEM試料作製法は、これまでほとんど行われておらず、オリジナリティーのある取り組みであった。今回得られたTEM試料作製法に関するノウハウは、材料の構造とその電気伝導特性の解明といった、構造と物性の相関を明らかにするような研究を可能とするという大きな成果であったと思う。

以上、貴財団の助成を受けて取り組んだ研究成果は、今後の研究を深化させるだけでなく、新しい研究への挑戦にも寄与するような波及効果があった。