

整 理 番 号	H29-J-108	報 告 者 氏 名	田 中 悟
---------	-----------	-----------	-------

研究課題名 表面・界面ナノ構造制御によるグラフェンナノリボンの形成とキャリア伝導特性

<代表研究者> 機関名： 九州大学 職名： 教授 氏名： 田中 悟

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

「Beyond CMOS-FET」として原子層薄膜が注目を集めている。望まれる FET チャネルの特性として、①0.5eV 以上のバンドギャップ(高 on/off 比)，②高キャリア移動度($>20,000\text{cm}^2/\text{Vs}$)，③高電流駆動能力(オン電流)が挙げられる。特に②に関しては、Si に比べて桁違いに大きな移動度を持つグラフェンが有望である。しかしながら、グラフェンにはバンドギャップがないので、①の特性を満たさない。そこでナノリボン(GNR)化によるバンドギャップ付与が最も有力であるとされている。しかしながらバンドギャップと移動度の間にはトレードオフの関係があり、上述の要求を満たす GNR 幅は、 $\sim 10\text{nm}$ 以下であるが、移動度はリボン化による有効質量の増加と音響フォノン散乱の影響で狭幅化とともに小さくなるため、①②を満たす幅は $5\sim 10\text{nm}$ である。しかし、これまでは、理論値よりギャップが小さく、また移動度も $1/100$ 程度の GNR しか報告されていない。我々は2013年にSiCナノ周期表面上への選択MBE成長によりGNRアレイを形成し、角度分解光電子分光(ARPES)を用いてギャップを確認しており、最も理論値に近い結果を得ている。これはSiCナノ周期表面の有効性を示している。しかし、結晶成長時の欠陥導入によりエッジ構造には乱れが生じており、伝導特性を評価するまでには及んでいない。

そこで本申請では、上述の特性を達成する GNR の形成のために新しい手法を提案した。即ち、SiC 上エピタキシャルグラフェンの大面積剥離 \rightarrow SiC ナノ周期表面への転写 \rightarrow 界面構造制御という複合プロセスによる空間配列した GNR の形成である。目標として、①0.5eV 以上のバンドギャップ(高 on/off 比)，②高キャリア移動度($>20,000\text{cm}^2/\text{Vs}$)の条件を満たす GNR を挙げる。

本研究の成果として、これまでに剥離が容易な単層グラフェンの成長、Cu を用いた剥離プロセス、SiC ナノ表面への転写プロセスを実施し、低速電子線回折で評価可能な面積($\sim 1\text{mm}^2$)のグラフェン/SiC ナノ表面の作製に成功した。更に高温の真空アニールにより密着性の改善を行い、顕微ラマン分光によりグラフェンのG/2Dバンドにシフト・半値幅の増加を観察した。これは単層グラフェンとSiCナノ表面との相互作用の存在を示唆しており、局所的な電子状態の変調の可能性もある。今後は、GNRであることを評価するために、角度分解光電子分光やトンネル顕微鏡・トンネル分光を実施する予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

佐藤, 梶原, ビンツキ, 飯盛, 小森, 田中, 「転写法によるグラフェンナノ構造の形成」, 2018 年秋
期応用物理学会, 20a-311-1

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

目的

超高移動度電界効果トランジスタ (FET) を目指すためには、高品質 GNR アレイの形成が必須であり、そのための方法として独自に開発した SiC ナノ周期表面への単層グラフェン転写、局所相互作用によるグラフェンナノ構造化 (図 1) を目的とする。即ち、SiC ナノ周期表面上に高密度 GNR アレイを形成し、その構造物性 (エッジ構造・欠陥・幅の均一性) および電子物性 (特にエネルギーギャップ) を明らかにすることである。具体的な課題としては以下を挙げる。

- SiC 上エピタキシャルグラフェンの剥離プロセスを確立すること。
- SiC 表面ナノ構造のパラメータ (方向, 周期化距離) およびグラフェン転写パラメータ (相対回転角度) を制御すること。
- 転写グラフェン/SiC 界面構造を制御すること。
- 転写したグラフェンナノ構造の構造・電子/ラマン物性を評価すること。

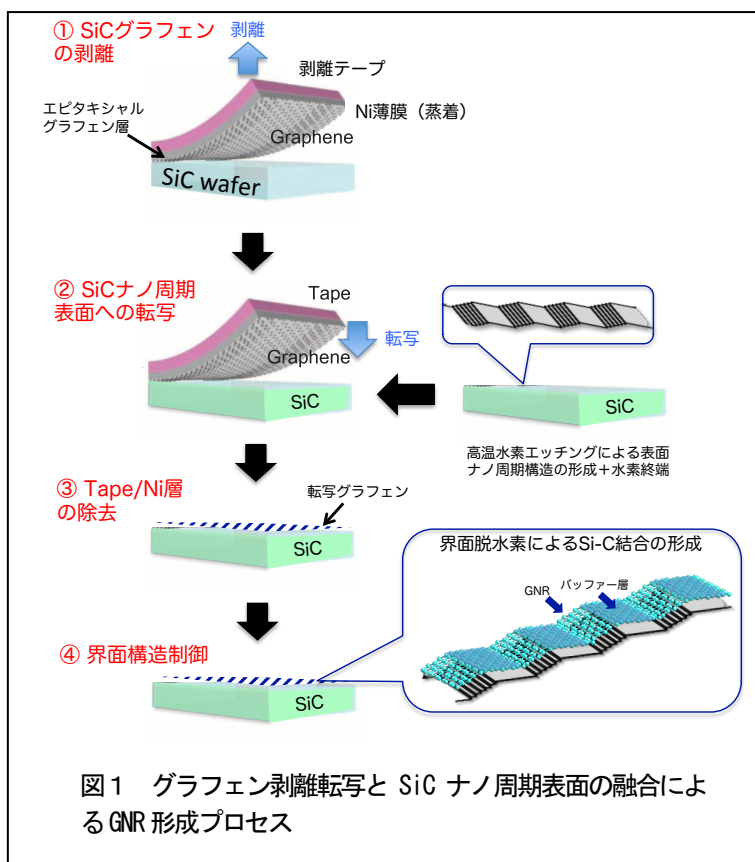


図 1 グラフェン剥離転写と SiC ナノ周期表面の融合による GNR 形成プロセス

経過および結果

図 1 に示した各プロセスに沿って説明する。

① SiC グラフェンの剥離

当初、米 IBM による論文 (J. Kim *et al.*, “Layer-Resolved Graphene Transfer via Engineered Strain Layers”, Science 342, 833 (2013)) を参考にし、Ni 蒸着を行ったが、我々の SiC 上 CVD-グラフェン膜の剥離には、Ni 薄膜は必要ではないことがわかり、直接 Cu 蒸着膜を成長するだけで、十分な面積の剥離が可能であることが明らかとなった。この結果は、プロセスの単純化において重要な結果であり、SiC 上 CVD-グラフェン成長法のメリットといえる。

② SiC ナノ周期表面への転写

Cu により剥離した単層グラフェンは予め水素エッチングによって形成した SiC ナノ周期表面へと転写するが、このとき SiC 表面の状態 (未結合手, 元素終端, 不純物の有無) は転写に大きな影響を与えることから、様々な表面処理を試した。具体的には、1) エッチングのみ, 2) HF 水溶液による処理, 3) オゾン処理, 4) ピラニア溶液である。それぞれの処理では表面の終端状態が異なるといわれており、グラフェンとの密着性に影響を与えるが、2) HF 水溶液処理が一番良い結果を示した。この処理では SiC 表面の Si が、H で終端されていると思われる。また、エッチング後に表面に自然形成される SiO₂ エピタキシャル膜 ((1) の状態) は HF 処理によって除去されることもわかっている。

次に転写には、1) 従来法である綿棒でこする方法、2) 独自に開発した真空転写装置を用いる方法を試みた。1) の方法はノウハウに依存する部分が多く、再現性に問題を有するが、転写に成功した場合もあった。2) は図2に示す高真空チャンバー内で転写するものであり、回転角度を制御する上で重要な手法である。真空中でアニールが可能であるため、水分や有機物不純物の影響を受けにくいと、再現性良く転写を行うことができた。

③ Tape/Cu の除去

まず、②で転写した Tape/Cu/グラフェン/SiC 基板から Tape を剥離する。Tape は熱剥離性であるため、ホットプレート上で 180℃程度に熱すると剥離できるが、真空転写をしたサンプルは、転写時の圧力が真空の影響で、剥離性が損なわれることがあった。従って、真空転写のメリットを活かしつつ、Tape を剥離させるためには、異なる Tape の選択や剥離条件を見直す必要があると思われる。従って、本研究では綿棒による転写を主に実施した。(今後の課題)

次に Cu を除去するために酸溶液(硫酸, 王水)による Cu の溶解を行った。このプロセスでは、Cu の溶解とともにグラフェンが剥離してしまうケースが多く、基板の向き(上下)や酸溶液の濃度の最適化が重要であることがわかった。

④ 界面構造制御については以下のサンプルの評価結果および考察とともに述べる。

SiC ナノ表面へ転写したグラフェンの評価

2つの回転角度(0°, 30°)で転写したサンプルを原子間力顕微鏡(AFM), 顕微ラマン分光, 低速電子線回折(LEED)により評価した結果を述べる。

1) AFM 観察結果

図3に転写後および真空アニールした 0° サンプルの AFM 像を示す。アニール前には、表面に付着物が多く観察され、これは Cu の残渣であると考えられる。真空アニールにより付着物は減少した。また、SiC ナノ表面と同じ周期の構造がアニール前後で認められるが、アニールによりその振幅が減少しており、これはより SiC ナノ表面にグラフェンが密着した可能性が高い。この結果はラマン分光からも考察される。

2) LEED 観察結果

グラフェン回転角度および界面構造を調べるために LEED 観察を行った結果を図4に示す。アニール前ではグラフェンの回折は明瞭に観察されなかったため、700℃および1100℃の超高真空アニールを行った。700℃では、グラフェンと SiC の回折がどちらのサンプルからも観察され、それぞれ設定した回転角度より 5-6° ずれていることがわかった。この程度の誤差は綿棒による貼り付けでは制御できない。今後真空転写法により角度制御を行う必要がある。また、30° サンプルには $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に起因するやや不明瞭な回折が確認された。(オレンジの矢印) これは SiC 基板の溶液処理後に残存したエピタキシャル SiO 層であると考えられる。

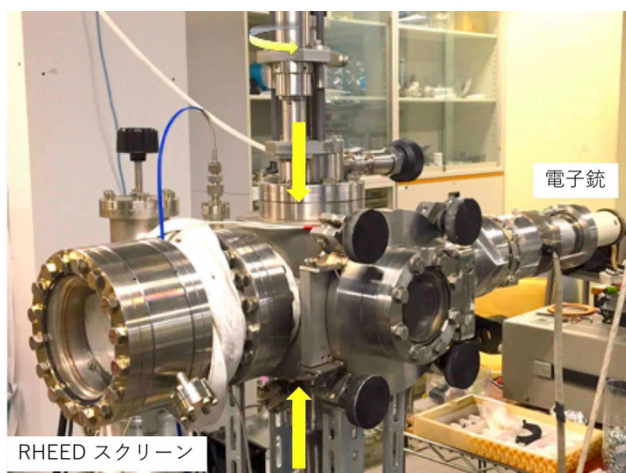


図2 高真空グラフェン転写装置
黄色の矢印の部分のマニピュレータの先にグラフェンと基板を取り付け圧着する。

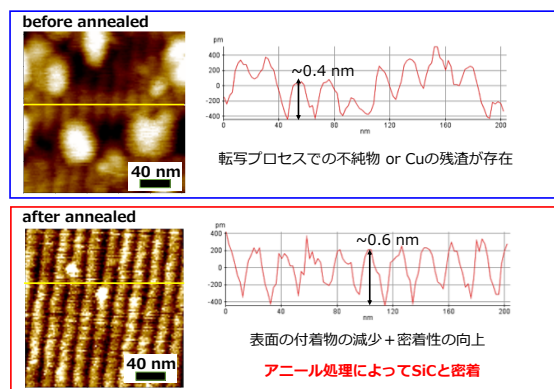


図3 0° 転写グラフェンの真空アニール前後の AFM 像

これらの基板を 1100°C でアニールした結果を図 4 右図に示す。特徴的にはいずれのサンプルにおいても界面に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の明瞭な回折が認められる。これは SiC(0001) 上の adatom Si と同様な界面 Si の再配列によるものであると考えられるが、現状では明らかではない。今後 XPS を用いた界面状態の同定が必要となる。

3) 顕微ラマン分光結果

アニール前後によるラマンスペクトルの変化を観察した結果を図 5 に示す。いずれの回転角度においても類似のスペクトルを示したが、グラフェンの電子状態や界面構造には違いがあると思われるため、今後はより詳細な解析が必要となる。ここでは 30° のサンプルの結果を示す。アニール前後において特徴的には G バンド、2D バンドがともに高波数側にシフトしていること、D バンドが現れたことである。これらの変化は、AFM で認められた密着性の改善と関係しており、即ちグラフェンと SiC (あるいは界面) との相互作用の増大であると考えられる。G、2D ピークのシフトは一般にはドーピングレベルと歪みの変化で考察されているが、現状では起因はわかっていない。また、D バンドの出現は、ナノ周期表面の凹凸構造を反映した結果であると思われる。今後回転角度を変化させ、凹凸部をジグザグ型、アームチェア型とすることにより、D バンドの起源が明らかになると思われる。

まとめ

SiC ナノ周期表面へのグラフェン転写を行い、グラフェンのナノリボン化を試みた。転写には成功したもの GNR となっている証拠は現状では得られていない。今後角度分解光電子分光 (ARPES) や走査型トンネル顕微鏡 (STM)・トンネル分光顕微鏡 (STS) 等を用いて電子状態の観察が必要である。

最後に、本転写法は目的の通り大面積・高密度グラフェンナノリボンアレイの形成に有効であると思われる。

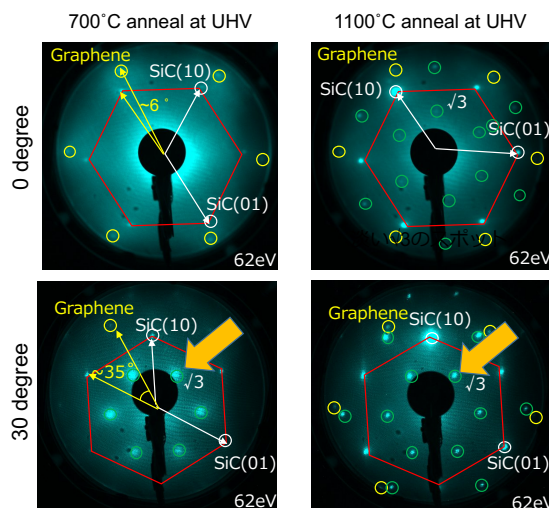


図 4 0° および 30° 回転グラフェンのアニール後の LEED 像

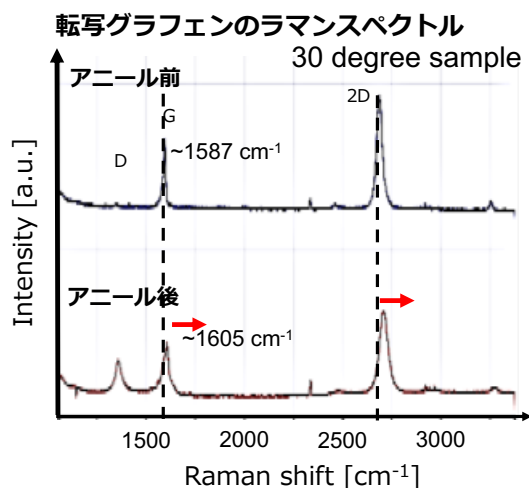


図 5 30° 回転グラフェンのアニール前後のラマンスペクトル