

# グラフェン基板上への異種機能集積化について

永瀬 雅夫 \*

Heterogeneous Integration on Graphene Substrate

Masao NAGASE\*

---

\* 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 (〒 770-8506 徳島市南常三島町 2-1)

\* Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University (2-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506)

# グラフェン基板上への異種機能集積化について

永瀬 雅夫\*

## Heterogeneous Integration on Graphene Substrate

Masao NAGASE\*

\* 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 (〒 770-8506 徳島市南常三島町 2-1)

\* Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University (2-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506)

### 1. はじめに

グラフェンは炭素新素材であり 2004 年にその単離技術が確立<sup>1)</sup>され、その後、その特徴的で優れた物性が明らかになるにつれて急激に研究者の数を増やし、1 日 100 件近い論文が量産される一大研究分野となっている。グラフェンの各種物性の中でも注目を浴びているのは、そのキャリア移動度の高さであり、ポストシリコンの電子材料<sup>†</sup>として期待されている。また、機械特性や熱特性にも優れるため幅広い応用が可能な材料でもある。グラフェンの多くの優れた物性は炭素原子のみで構成された二次元材料であることに由来する。すなわち、炭素 sp<sup>2</sup> 結合で構成された二次元ハニカム構造<sup>†</sup>と、それに起因する局在しない電子系である  $\pi$  電子系が特異な各種物性の源である。その特徴的なバンド構造<sup>2)</sup>のためにグラフェン中のキャリアは非常に高い移動度<sup>3),4)</sup>を示す。また、熱伝導率<sup>5)</sup>やゼーベック係数<sup>6)</sup>が非常に大きな材料としても知られている。ナノ材料は一般的に不安定で脆い場合が多いが、グラフェンは化学的、熱的に安定な材料であり、機械強度 (ヤング率、破壊限界) が非常に高いことが実証<sup>7)</sup>されており、実用材として扱い易い。

各種の魅力的な物性を秘めているグラフェンを用いて先端的なデバイスの研究が世界中で精力的になされている。例えば、高移動度を利用した電界効果デバイスではその動作周波数は 1 THz を越えると予測されている<sup>8)</sup>。また、センサデバイスとしては、例えば、ガスセンサ<sup>†</sup>の分野でその高感度性を活かして究極的には 1 分子の検出が可能であると考えられている<sup>9)</sup>。また、テラヘルツ波の発生・検出といった光と電磁波の境界領域に使用可能なデバイスの研究もなされている<sup>10),11)</sup>。さらに、高いゼーベック係数を活かして実用的な熱電変換素子<sup>†</sup>を作製しようとする試みもある<sup>12)</sup>。これらの各種デバイスの検討はいずれも個別になされているのが現状であるが、いずれもグラフェンという共通的なプラットフォーム上で展開されている。将来的には、図 1 のように 1 つのグラフェン基板上に各種機能の集

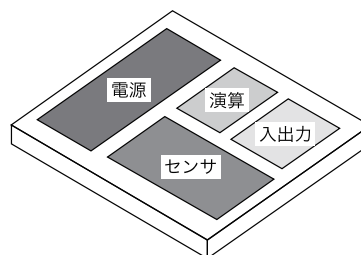


図 1. グラフェン異種機能集積化デバイス

積化を行うことは原理的に可能であると考えられる。例えば、高速な演算回路、高感度なセンサ、THz 帯域までカバーする入出力回路、さらに電源として熱電変換素子を備えた、自立型のセンサユニットを構築することも原理的には可能である。IoT (Internet of Things) の進展に伴い各種の自立センサが開発されているが、センサ部、演算部、電源などが別ユニットとなっており実装技術により一体化されている。グラフェンを用いれば複数の機能ユニットを同一基板上に集積化することが可能であり、超小型のセンサユニットを安価で提供できる可能性がある。

しかしながら、現時点では、多くの研究で剥離グラフェン<sup>†</sup>を用いており、異種機能集積化に関する検討は、ほぼなされていない。剥離グラフェンは品質が高く各種の先端デバイスの検討に好適であるが、そのサイズは 10  $\mu\text{m}$  角程度と非常に小さくデバイスの集積化は事実上不可能である。われわれの研究グループでは、グラフェン上での異種機能集積化を目標として SiC 上グラフェンの研究を行ってきた。まだ、基本的な段階の取り組みであり異種機能の集積化を行うには至っていないが、本稿ではその一端を紹介する。

### 2. グラフェン機能デバイスの集積化に向けた課題

グラフェンの作製手法には多くの種類があるが、原理的にウエハスケールで単結晶グラフェンが得られる手法は、SiC の熱分解法のみである。多くのデバイス研究で用いられている剥離グラフェンは前述のように小さなグラフェン片しか得られない。したがって、デバイス集積化は不可能

である。また、大面積形成が可能で透明電極などへの応用が期待されている化学気相成長 (CVD) グラフェン<sup>†</sup>は、本質的には多結晶であり集積化には不向きである。また、これらの手法は、基板への転写プロセス必須であり、コスト面で不利になるのみならず、洗浄を始めとするウエット系のプロセスに大変弱く、適用できるデバイスプロセスが限定されてしまう。これに対して、SiC 上グラフェンは下地 SiC 単結晶に対して小さな結晶不整合率<sup>13)</sup>でエピタキシャル成長<sup>†</sup>が可能である。SiC 単結晶基板は近年、パワー半導体用の基板として注目を浴びており、6 インチ以上の大口径基板も作製されるようになってきている。したがって、大口径の単結晶グラフェン基板の実現も可能である。また、SiC 上グラフェンに対しては、従来のデバイスプロセスがほぼ適用可能でありデバイス集積化には好適である。このような背景から、われわれは SiC 上グラフェンに関する各種の検討を行っている。シリコンテクノロジーに代表される集積化デバイス技術と比較するとグラフェンを用いた機能デバイスの集積化には多くの問題がある。その中でまず解決する必要がある課題として以下の3項目がある。

- ①高品質単結晶グラフェン作製技術
- ②キャリアドーピング技術
- ③低抵抗メタルコンタクト技術

以下、これらの課題に対するわれわれの取り組みについて述べる。

### 3. SiC 基板上単結晶グラフェン

SiC を加熱すると優先的に Si 原子が昇華して基板表面に残った C 原子がグラファイト格子を組みグラフェンが形成される。この時、基板として 4H-SiC(0001)、6H-SiC(0001) や 3C-SiC(111) などの特定の結晶方位の基板の Si 面を用いると、グラフェンがエピタキシャル成長する。グラフェンの作製には真空中では 1,200°C<sup>14)</sup> 以上、常圧では 2,000°C 近くの高温<sup>15)</sup>が必要である。われわれは、単層グラフェンが均一に形成できると言われている減圧 Ar 雰囲気<sup>16)</sup>で 1,600°C 程度の温度でのグラフェン作製を行っている。作製にはサーモ理工社製の赤外線急速加熱装置を用いている。各種の加熱パラメータを最適化した結果、10 mm 角 (100 mm<sup>2</sup>) で均一な単結晶単層グラフェンの作製に成功した<sup>17)</sup>。図 2(a)

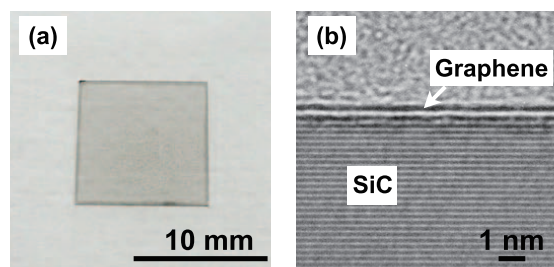


図 2. (a) 10 mm 角グラフェン試料, (b) 単層単結晶グラフェン断面透過電子顕微鏡像

に作製したグラフェン試料の写真を示す。基板には半絶縁性基板を用いているため転写の必要は無く、そのまま使う事が可能である。図 2(b) に断面透過電子顕微鏡像を示す。単層グラフェンが形成されていることが判る。顕微分光法や走査プローブ顕微鏡により試料全面に高品質で均一な単層グラフェンが形成されていることを確認している。作製したグラフェン試料 (198 個) の電気特性を van der Pauw 法<sup>†</sup>で計測した結果、典型的なシート抵抗は 1,650 Ω/□, 移動度は 1,060 cm<sup>2</sup>/Vs, シートキャリア密度 8.91 × 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>であった。SiC 上グラフェンは基板の影響により強く n 型 (電子) ドープされていることが特徴である。体積キャリア密度に換算すると約 3 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> の高濃度ドーピングがなされており、この影響で移動度は低い、ゲート電界やドーピングによりキャリア密度を低下させれば移動度は向上する。既に、シリコン並みの移動度であるため、センサなどの各種の電子デバイスに適用するには十分な品質である。

### 4. キャリアドーピング技術

半導体では微量の不純物を格子内に導入してキャリアを発生させる不純物ドーピングが一般的であるが、カーボン系材料では格子内に不純物を導入することが非常に困難であるため制御性の良い不純物ドーピング技術が確立されておらず、これが機能デバイス化の大きな障害となっている。グラフェンでは比較的容易にゲート電極からの電界効果ドーピングが可能であるため、この手法を用いて各種の機能デバイスの研究が行われており、各種の興味深い物性が明らかとなっている。しかし、デバイスの構造が複雑となるため、実用的なドーピング技術は必須である。グラフェンに対するキャリアドーピングは、各種の材料を接触させることによる化学ドーピング<sup>†</sup>の手法が有効である。上記の SiC 上グラフェンの高濃度ドーピングも化学ドーピングの一種であり、結晶品質を維持したままキャリアドーピングが可能である。SiC 基板上では高濃度 n 型ドーピンググラフェンが容易に得られることから、この状態から p 型のカウンタードーピングを行えば、ドーピング濃度制御が可能である。SiC 上グラフェンに元々存在する ~1 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> の電子キャリア密度に相当する正孔ドーピングが行えれば、少なくとも n 型領域では高濃度から低濃度まで全域でのキャリア濃度制御が実現できる。そこでこれまでわれわれは、各種の p 型ドーピング材料に関して検討を行ってきた。ここでは、水によるグラフェンに対する p 型ドーピングを紹介する。

水分子はグラフェンに対して p 型ドーパントとして働くことが知られている<sup>9)</sup>。そこで、SiC 上グラフェンに対する水のドーピング効果について検討を行った。図 3 に実験装置の概略を示す。10 mm 角のグラフェン試料を 4 つの金電極を有するスプリングクリップボード上に設置し環境制御チャンバー内に設置する。グラフェンのシート抵抗を 4

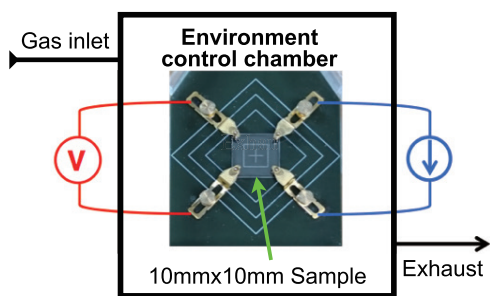


図 3. 環境制御チャンバー内のグラフェンシート抵抗測定系

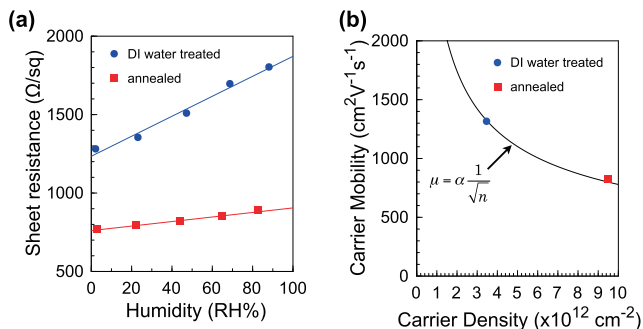


図 4. (a) グラフェンシート抵抗の相対湿度依存性, (b) 移動度のシートキャリア密度依存性

端子法により計測しながら、チャンバー内の相対湿度を変化させた。以下の実験では、二種類のグラフェン試料を用いた。1つは純水洗浄を行った試料 (DI water treated), もう一つは窒素雰囲気中で 300°C 加熱を行った試料 (annealed) である。それぞれの試料の相対湿度に対するシート抵抗の依存性を図 4(a) に示す。どちらの試料も湿度の上昇とともにシート抵抗が上昇している。これは、水蒸気が p 型ドーパントとして作用してグラフェン内のキャリア密度が減少したことを示している。さらに興味深い事実は、純水洗浄後の試料のシート抵抗が高い点である。図 4(b) にしめすようにキャリア密度が概ね  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  も減少している。これは、純水洗浄によりグラフェン表面に構造水層<sup>†</sup>が形成された結果と考えられる。この構造水層は、常温で大気中、乾燥窒素中、真空中で安定であることが確認されている。通常のグラフェンは疎水的であり水の吸着は起こりにくいが、SiC 上グラフェンは水分子を吸着しやすい特性があり、さらに高濃度の p ドープ層として機能する構造水層まで形成されることが明らかとなっている<sup>18)</sup>。今後の課題ではあるが、この構造水層の p ドープ能をさらに向上させればカウンタードーピングにより SiC 上グラフェンを p 型化することも可能となり、機能デバイスへの路が拓かれる。

### 5. 低抵抗メタルコンタクト技術

グラフェンに対するメタルのコンタクト抵抗率は一般的に非常に高く  $1 \mu\Omega\text{cm}^2$  を大きく上回る。高いコンタクト抵抗はグラフェンデバイスの性能に対する大きな制約とな

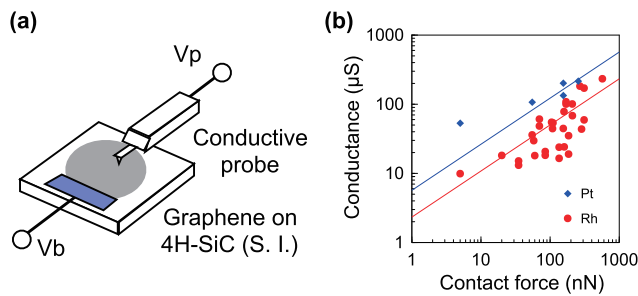


図 5. (a) 走査プローブによるコンタクト特性計測法, (b) 導電率のコンタクトフォース依存性

る<sup>19)</sup>。グラフェンとメタルとのコンタクト抵抗が高い原因はグラフェンへの高濃度ドーピングが困難であるためと考えられる。前述したように、SiC 上グラフェンには高濃度の電子キャリアが存在する。この状態でのメタルとグラフェンのコンタクト抵抗値の計測は重要な課題である。通常はコンタクト抵抗の測定には微細なパターンが必要であり、その定量的な計測には高度な技術が要求される。そこで、われわれはこれをより簡便に計測する手法を試みた。図 5(a) にコンタクト抵抗値計測の概略図を示す。SiC 上グラフェンに対して導電性のナノプローブ<sup>†</sup>とカウンター電極として試料台上の電極板を接触させる。ナノプローブとして走査プローブ顕微鏡用の導電性カンチレバーを用いるとナノオーダーのコンタクトが形成される。コンタクト面積はプローブの先端径とコンタクトフォース<sup>†</sup>により推定可能であり、概ねコンタクトフォースの 2/3 乗に比例する。図 5(b) にグラフェンとナノプローブとの間のコンダクタンスのコンタクトフォース依存性を示す。導電性カンチレバーのコート材料は Rh と Pt である。この依存性からコンタクト抵抗率を算出すると Rh とグラフェンのコンタクト抵抗率は  $3.2 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$  であり<sup>20)</sup>、Pt とのコンタクト抵抗率は  $2.4 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$  となった。また、SiC 基板から離れたグラフェンでは  $100 \mu\Omega\text{cm}^2$  程度と大きなコンタクト値となることが計測<sup>21)</sup>されており、基板からのドーピング効果により低いコンタクト抵抗値が実現されていることが推測される。この値はコンタクト抵抗率としては非常に小さな値であり、機能デバイス応用に関する SiC 上グラフェンの優位点の 1 つとなる。

### 6. まとめ

グラフェンは次世代電子材料として期待されているものの、集積化デバイスを指向した検討はほとんどなされていない。その 1 つの原因は高品質な単結晶基板の入手が困難な点にある。われわれは、まず単結晶基板形成技術の確立を行い、この新たなプラットフォーム上で機能デバイス技術の構築を目指して検討を行っている。本稿では、水を用いて強い p ドープを実現できることを示したが、目標はカウンタードーピングによる n 型グラフェンの p 型化であり、

今後の検討が必要である。また、走査プローブ顕微鏡を用いてコンタクト抵抗率の計測を試み非常に小さな値を得た。グラフェンには本稿冒頭で紹介した特徴以外にも興味深い物性が数多くあり、それらを組み合わせた異種機能集積化デバイスが実現されることが期待される。

本研究の一部は JSPS 科研費 JP26289107, JP15H03551 の助成を受けたものです。

(2017.8.2- 受理)

## 文 献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. **306**, p. 666, 2004
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov: "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, Vol. **438**, 197, 2005
- 3) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer: "Ultra-high electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, Vol. **146**, p. 351, 2008
- 4) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim: "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **100**, 016602, 2008
- 5) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau: "Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene," *Nano Lett.*, Vol. **8**, p. 902, 2008
- 6) P. Wei, W. Bao, Y. Pu, C. N. Lau, and J. Shi: "Anomalous Thermoelectric Transport of Dirac Particles in Graphene," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **102**, 166808, 2009
- 7) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone: "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, Vol. **321**, p. 385, 2008
- 8) Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and Ph. Avouris: "100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene," *Science*, Vol. **327**, p. 662, 2010
- 9) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov: "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Mat.*, Vol. **6**, p. 652, 2007
- 10) T. Otsuji, V. Popov, and V. Ryzhii: "Active graphene plasmonics for terahertz device applications," *J. Phys. D*, Vol. **47**, 094006, 2014
- 11) F. Xia, T. Mueller, Y.-M. Lin, A. V.-Garcia, and Ph. Avouris: "Ultrafast graphene photodetector," *Nat. nanotechnol.*, Vol. **4**, p. 839, 2009
- 12) P. Dollfus, V. H. Nguyen, and J. S.-Martin: "Thermoelectric effects in graphene nanostructures," *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. **27**, 133204, 2015
- 13) J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad: "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. **20**, 323202, 2008
- 14) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi: "Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons," *Phys. Rev. B*, Vol. **77**, 075413, 2008
- 15) C. Virojanadara, M. Syvajarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian: "Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001)," *Phys. Rev. B*, Vol. **78**, 245403, 2008
- 16) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and Th. Seyller: "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nat. Mat.* Vol. **8**, p. 203, 2009
- 17) T. Aritsuki, T. Nakashima, K. Kobayashi, Y. Ohno, and M. Nagase: "Epitaxial graphene on SiC formed by the surface structure control technique," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **55**, 06GF03, 2016
- 18) M. Kitaoka, T. Nagahama, K. Nakamura, T. Aritsuki, K. Takashima, Y. Ohno, and M. Nagase: "Carrier doping effect of humidity for single-crystal graphene on SiC," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **56**, 085102, 2017
- 19) K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi: "Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **97**, 143514, 2010
- 20) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: "Graphene-Based Nano-Electro-Mechanical Switch with High On/Off Ratio," *Appl. Phys. Express*, Vol. **6**, 055101, 2013
- 21) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: "Contact Conductance Measurement of Locally Suspended Graphene on SiC," *Appl. Phys. Express*, Vol. **3**, 045101, 2010

## †用語解説

**ポストシリコンの電子材料**：限界を迎えつつあるシリコンテクノロジーの次世代を担う電子材料。

**二次元ハニカム構造**：六角形のベンゼン分子を二次元上に敷き詰めた構造。ただし、水素は含まない。

**ガスセンサ**：ガス濃度を計測するデバイス。多くの種類があるが、ここでは、ガス分子の吸着現象を電気信号に変換するデバイスを想定している。

**熱電変換素子**：熱流を電位差に変換する素子。実用的には半導体のpn接合を用いる。

**剥離グラフェン**：粘着テープを用いてグラファイトから剥離して得られるグラファイト薄膜を基板に転写し作製されるグラフェン。

**CVD グラフェン**：金属箔（薄膜）表面に析出したグラフェン。高温で金属中に固溶した炭素原子が温度の低下と共に析出する。

**エピタキシャル成長**：下地の結晶性を引き継いで薄膜が形成される成長様式。単結晶薄膜が得られる。

**van der Pauw 法**：試料に4つの端子を取り付けてシート抵抗とホール係数を測定する手法。シート抵抗とホール係数から移動度とシートキャリア密度が導出できる。

**化学ドーピング**：結晶の格子内に不純物を導入することなく、異種物質を接触させることによりキャリアを誘起する手法。

**構造水層**：SiC 上グラフェンを超純水に浸漬することに

より表面に形成される。走査プローブ顕微鏡の形状像で観察できる。

**ナノプローブ**：走査プローブ顕微鏡用のカンチレバープローブ。最先端部の曲率半径は 10 nm 程度。

**コンタクトフォース**：走査プローブ顕微鏡のコンタクトモードでの試料-プローブ間の接触力。

#### 著者紹介



永瀬雅夫（ながせ まさお）

1984年早稲田大学大学院物理学及応用物理学専攻修了後、日本電信電話公社入社。日本電信電話（株）LSI研究所にて集積回路技術の研究に従事。その後、NTT物性科学基礎研究所にてナノエレクトロニクスの研究に従事。1997年博士（工学・早稲田大学）取得。2010年徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部教授に着任。グラフェンの研究に従事し、現在、徳島大学大学院社会産業理工学研究部教授。