

直接成長グラフェンによる 自己組織化デバイスプロセス開発 ～低ガス分圧成長について～

河原敏男, 玉田敦子

Developments of Self-alignment Process for Few Layers of Graphene with Low Gas Pressure and Short Deposition Time

Toshio Kawahara and Atsuko Tamada

Nano-carbons such as carbon nanotubes and graphenes are very promising as next generation materials, and we can use field effect transistors (FETs) using nano-carbon channels. In these nano-carbon materials, carbon nanowalls (CNWs) are constructed with a few layers of graphene and they also have similar properties to graphene. We have developed self-alignment process for the CNWs using a grapho-epitaxy. Depending on the growth condition, the grapho-epitaxy can enhance the graphene layers growth. Then, we have developed the novel process that could reduce the thickness for a few layers of graphene of CNWs. In this paper, we have deposited carbon materials by chemical vapor deposition with low gas pressure and short deposition time for the search of graphene growth. From Raman spectra, moderate range of growth condition is better for the nano carbon growth. And we also fabricate the self-aligned structure using the grapho-epitaxy, and can observe the enhancement of Raman peaks for the self-aligned region. For the electric properties, we can also obtain metallic features with a few kilo-Ohms for the sparsely aligned few layers of graphene.

Keywords : Graphene process, self-alignment, Raman spectra, Chemical vapor deposition

1. はじめに

カーボンナノチューブ^{1,2)}やグラフェン³⁻⁵⁾等のナノカーボン材料は、本質的にナノサイズであること、及び、卓説した物性値を持つことから、次世代の半導体材料として期待されている。そのため、CNTの発見後の応用と結びついた研究開発の急速な発展は当然のことであった。その応用は、ナノサイズのトランジスタ、バイオセンサー、LSIの配線等多岐にわたる。そして、高感度ガスセンサー⁶⁾、標識なしのバイオセンサーが開発され^{7,8)}、また、p型とn型の制御も可能となった^{9,10)}。さらには、本来低温でのみ動作する単電子トランジスタの室温動作も可能であることが実デバイスで示された^{11,12)}。一方、ナノサイズであるがゆえに大きなノイズが存在するCNTに対して、ノイズ増強型のデバイス動作や¹³⁻¹⁵⁾、その制御性も実験的に明らかにされるなど^{16,17)}、ナノデバイスの特徴を活かした数多くの新規な応用が

提案されてきた。

CNT の卓説した物性値の起源はカーボンの 2 次元シートに由来し、これは、ナノカーボン材料に共通である。そのため、カーボンの 2 次元シートを単離する研究がすすめられ、高配向熱分解黒鉛(HOPG)の剥離からカーボンの 2 次元シートであるグラフェンが単離され、さらに、電界効果特性が報告されたのが 2004 年であった³⁾。そして、卓越した特性をデバイス応用しようと激しい開発競争が行われている^{18,19)}。デバイス応用では、制御された位置に材料を成長させる必要があり、化学気相成長法(CVD)等の成長法が検討され²⁰⁻²³⁾、現在では、銅触媒が有用であることが知られている²⁴⁾。ただし、銅は金属であるため、半導体デバイスで用いるためには、銅触媒で成長させたグラフェン層を転写法で絶縁基板に移す必要があり、品質低下のために応用が制限されている。そこで、半導体デバイス応用のために、Ni 触媒下面に成長させて表面金属層をエッチングするプロセス等の転写を避ける各種のプロセスが提案されている²⁵⁻³¹⁾。

カーボンナノウォール(CNW)は、数層のグラフェンから構成されるナノカーボン材料であり³²⁾、その単層の極限がグラフェンであるため、層数や結晶品質の制御によりグラフェンと同等の特性を示すことが期待されている。CNW は触媒なしに成長が可能のため³³⁾、半導体プロセスと整合性が良く、発見当初からその形状を活かした応用が検討されてきた。例えば、ナノ構造体のテンプレート³⁴⁾や燃料電池の触媒のサポート³⁵⁾などが提案されている。また、半導体デバイス応用を想定すると、品質の向上やキャリアの制御が重要であり、水素プロセス³⁶⁾や窒素ドーピング³⁷⁾等が試みられている。しかし、触媒を用いないため位置制御が困難であり、電界効果トランジスタ(FET)構造の作製上の問題となっていた。我々は、自己組織化プロセスを用いて CNW を配列成長させることに成功し、さらなる成長条件の探索を進めている。

ナノカーボン材料の成長制御で品質評価の標準的手法となっているのがラマン散乱分光法である³⁸⁾。複雑な成長条件依存性があるナノカーボン材料に対して、品質やその層状構造さえも共鳴ピークにより評価することができる^{39,40)}。例えば、グラフェンの層の重なる回転構造の評価も行われている⁴¹⁻⁴⁴⁾。そこで、我々は品質の評価、及び、数層グラフェンのサイズの評価にラマンスペクトルを用いる。

現在、我々は、転写を行わずにグラフェンデバイスを作製するために、CNW を触媒なしに配列成長させる技術を用いて、その層数を制御することでグラフェン層の成長を目指している。この場合は、金属層のエッチング等の必要がない直接成長プロセスとなり、シリコン半導体プロセスへの組み込みが容易である。本論文では、層数制御として成長を抑えるために、低ガス分圧での成長、及び、短時間成長を行い、成長した数層グラフェンのラマンスペクトルによる評価を行った結果を述べる。また、自己組織化プロセスによる成長のエンハンス効果も議論する。さらに、成長させた数層グラフェンの電気特性について述べる。

2. 実験

数層グラフェンはプラズマを用いた化学気相成長法(PE-CVD 法)で行なった。炭素材料にメタン(CH_4)を用い、キャリアガスは水素(H_2)である。成長を抑えるとの観点から、原料の供給量を絞り、成長時間を短くするために、供給ガス(原料・キャリアガス)の比を制御してプラズマ密度を小さくし、成長時間も短くした。そのため、メタンガス比を 10%から 50%で変化させて CVD 成長させた試料を比較した。また、成長時間は 10 分、20 分、30 分で行なった。なお、成長温度に関しては、グラフェン成長は高温でプロセスウインドウが広がるため、700℃に設定した。

グラフォエピタキシーによる配列化試料を作製するために、まず、シリコン基板上に電子線リソグラフと四フッ化炭素(CF_4)による反応性イオンエッチング(RIE)で、400 nm & 600 nm のラインアンドスペースパターンを作製した。マスクには電子線リソグラフ用レジストの ZEP-520A をそのまま用いた。この基板上に数層グラフェンを PE-CVD 成長させることで自己組織化的に配列化成長させる。なお、電気測定用試料では基板に 500 nm の酸化膜付きシリコン基板を用いてバックゲート型の FET とした。電極に

は、材料が基板垂直方向に高い構造のため、Ti/Au を用いた。電気特性は半導体デバイス・アナライザ B1500 (Agilent)で-1V から+1 V のドレイン電圧の範囲で測定した。

ラマンスペクトルの測定は inVia Raman Microscope (Renishaw)を用いた。励起レーザ波長は 532 nm である。マッピング測定では 30 x 20 のピクセルでそれぞれのラマンスペクトルを得てマッピング像とした。測定範囲は、単点測定では 100 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} 、マッピング測定では 1180 cm^{-1} から 2750 cm^{-1} で行なった。

3. 結果と議論

最初に、ラマンスペクトルの例を Figure 1 に示す。測定試料は、メタン濃度 20%, 水素濃度 80% で 30 分間成長させた試料である。大きなピークとして、G, D, G' の 3 つのバンドが観測され、G バンドには D' バンドが近接している。G バンドはグラフェン関連材料のメインピークであり、近接する D' バンドはナノサイズのグラファイトが存在すると現れる。一方、D バンドは欠陥等によるバンドである。そのため、G バンドと D バンドの比がグラフェン関連材料の品質を表すパラメータとなる。G' バンドは、数層以下のグラフェンが存在する場合に現れるバンドであり、グラフェン材料の内部サイズにより波数のシフトが観測される。そのため、グラフェンの品質及び層数の評価等に使われる。

次に、メタン濃度と成長時間を変えて成長させた試料の成長条件を、ラマンスペクトルを用いて整理する。そのため、G' バンドに注目し、グラファイトに起因するメインピーク G との比をパラメータとして Figure 2 に示した。メタン濃度が濃いときに G' /G 比は小さくなり、中濃度領域以下で G' /G 比が大きくなっている。ただし、メタン濃度が薄いときには、グラフェン材料が成長しないため、中濃度域で G' /G 比が最大値をとる(図中の丸で囲んだ部分)。

さらに、ラマンスペクトルのマッピング測定を

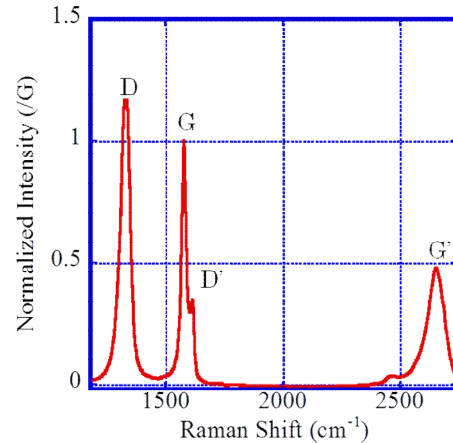


Figure 1. Representative Raman spectra

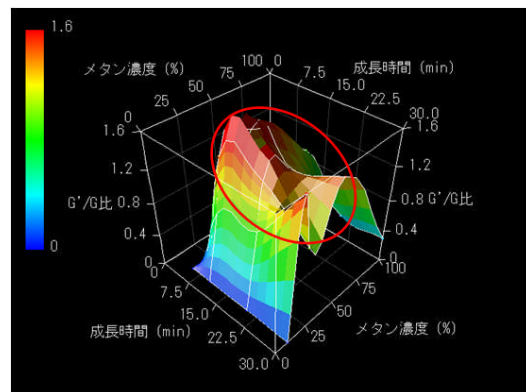


Figure 2. Gas pressure and deposition time dependence of G'/G ratios in Raman spectra. A red ellipsoid is for the guide for the eyes to show the peak region stated in the text.

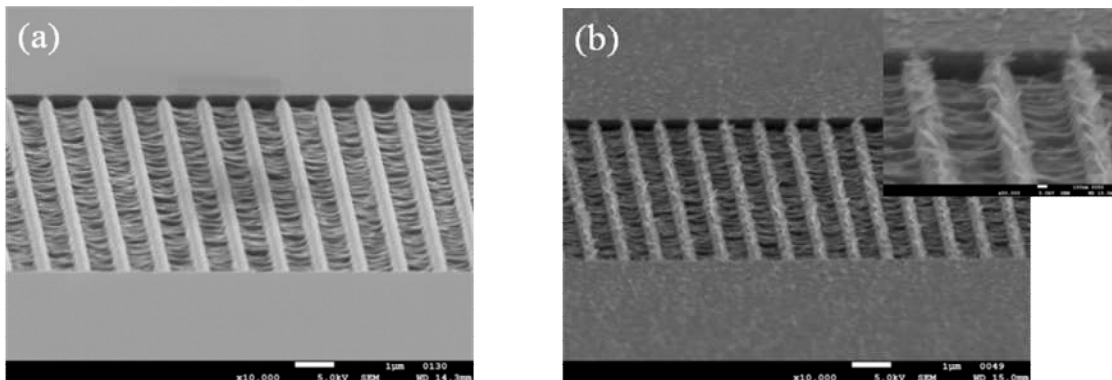


Figure 3. SEM images for processed patterns and self-aligned CNWs. An inset figure shows the magnified image for self-aligned CNWs.

行い配列化プロセスによるエンハンス効果を G/D 比向上で評価した．数層グラフェンの成長はグラフォエピタキシーで行なった．成長前の加工基板を Figure 3 (a) に、PE-CVD で成長させた数層グラフェンを Figure 3 (b) に示す．通常、グラフォエピタキシーでは吸着確率の高い凸部の両エッジに成長するが、この試料では凸部の中央に成長している．これは、わずかな凹凸が凸部上面に存在し、成長温度が高いために表面拡散長が長く中央にカーボンが集まったためだと思われる．この試料のラマンスペクトルのマッピング像を Figure 4 に示す．配列部での G バンドの増大が観測された (Figure 4 (a))．これは、グ

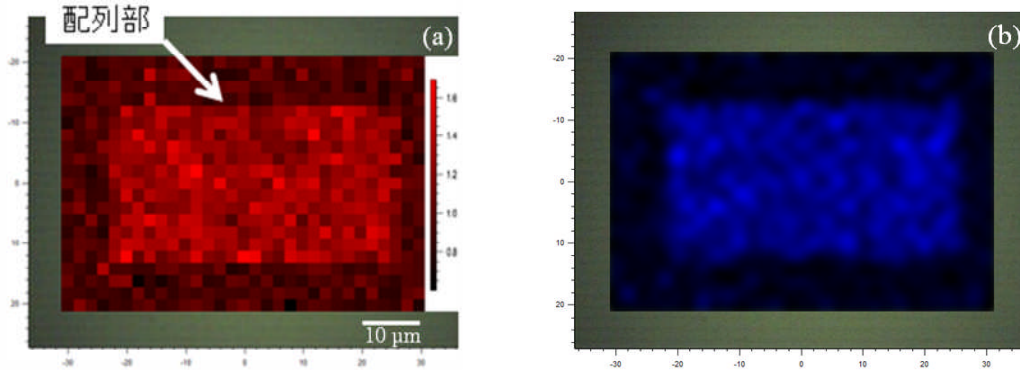


Figure 4. Raman mapping for the self-aligned few layers of graphene. (a) is for G/D ratio. (b) G' peak.

ラフォエピタキシーで成長させた際に、吸着確率の高いエッジを利用することで原料材料の集中化が起きて品質が向上したためと考えられる．また、Figure 4 (b)に見られるように、G' バンドの増大も観測された．このように、自己組織化により、数層グラフェンの成長のエンハンスが起こったことが分かった．

最後に、G' /G 比が比較的大きかった (G' /G = 1.6) 条件 (メタン濃度 20%, 30 分成長) で配列化プロセスを用いて FET 構造を作製し、電気特性を評価した結果を述べる．図 5 に電流電圧特性を示すが、一部に半導体素子を含むものの、グラフェン化による電気伝導率の大きな試料が見受けられた．ここに示した素子ではゲート電圧依存性が存在せず金属特性となっている．以上のように、低濃度条件下での自己組織化数層グラフェンを成長させ、金属特性を得ることに成功した．

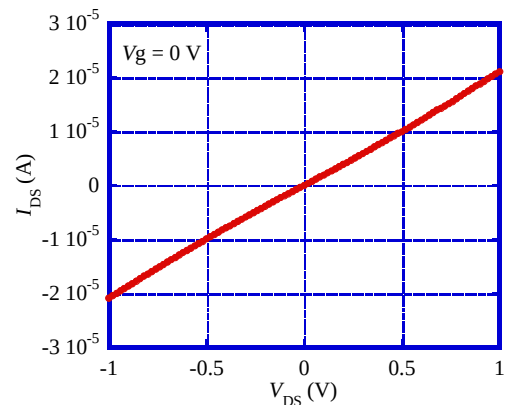


Figure 5. Representative current-voltage characteristics for few layers of graphene using an FET structure.

4. まとめと展望

数層グラフェンの自己組織化プロセスによるデバイス開発を行った．特に、直接成長グラフェンを目指し、低濃度ガス分圧、及び、短時間成長を中心に条件探索を行いラマンスペクトルから評価した．その結果、中濃度域でのラマンピークの増大が観測された．さらに配列化プロセスを用いて自己組織化の影響を調べ、配列化によるラマンピークの増大も明らかとなった．

この結果を受けて、ひずみの緩和やグレインサイズ増大により高電気伝導率のグラフェン化を行うために、温度・ガス濃度のさらなる最適化、及び、温度変調プロセス等を用いた複合的な条件探索を行っていく予定である．また、短時間の励起エネルギー集中による成長のエンハンスを期待し、パルス励起も試みる予定である．

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 25 年度の第 4 部門の援助を受け遂行されたものであり, ここに謝意を表します。また, 試料の作製では日新電機株式会社にお世話になりました。

参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi: "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, Vol. 363, 603-605 (1993)
- 2) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, New York, 1996)
- 3) 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, 666-669 (2004)
- 4) A. K. Geim: "Graphene: Status and Prospects," *Science*, Vol. 324, 1530-1534 (2009)
- 5) M. S. Fuhrer, C. N. Lau, and A. H. MacDonald: "Graphene: Materially Better Carbon," *MRS Bull.*, Vol. 35, 289-295 (2010)
- 6) W. Wongwiriyan, S. Honda, H. Konishi, T. Mizuta, T. Ikuno, T. Ito, T. Maekawa, K. Suzuki, H. Ishikawa, K. Oura, and M. Katayama: "Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, L482-L484 (2005)
- 7) K. Maehashi, T. Katsura, K. Matsumoto, K. Kerman, Y. Takamura, and E. Tamiya: "Label-Free Protein Biosensor Based on Aptamer-Modified Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Anal. Chem.*, Vol. 79, 782-787 (2007)
- 8) K. Maehashi, K. Matsumoto, Y. Takamura and E. Tamiya: "Aptamer-Based Label-Free Immunosensors Using Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Electroanalysis*, Vol. 21, 1285-1290 (2009)
- 9) D. Kaminishi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, K. Matsumoto, Y. Seri, A. Masuda, and H. Matsumura: "Air-stable *n*-type carbon nanotube field-effect transistors with Si₃N₄ passivation films fabricated by catalytic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, 113115 (2005)
- 10) K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, T. Niki, and H. Matsumura: "Electrical characterization of carbon nanotube field-effect transistors with SiN_x passivation films deposited by catalytic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, 183111 (2008)
- 11) K. Maehashi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, S. Seki, and S. Tagawa: "Formation of single quantum dot in single-walled carbon nanotube channel using focused-ion-beam technique," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, 023103 (2007)
- 12) Y. Ohno, Y. Asai, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto: "Room-temperature-operating carbon nanotube single-hole transistors with significantly small gate and tunnel capacitances," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, 053112 (2009)
- 13) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Robust Noise Modulation of Nonlinearity in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, 02BD11 (2010)
- 14) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, and T. Kawai: "Cobalt Nano Particle Size Dependence of Noise Modulations in Relation to Nonlinearity," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, Vol. 8, 115-120 (2010)
- 15) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, S. Mizutani, K. Iatoka: "Diameter dependence of 1/*f* noise in carbon nanotube field effect transistors using noise spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 267, 101-105 (2013)
- 16) T. Kawahara, S. Yamaguchi, K. Maehashi, Y. Ohno, K. Matsumoto, S. Mizutani: "Gate voltage control of stochastic resonance in carbon nanotube field effect transistors," *IEEE Conf. Proc.: 2011 21st Int. Conf.*

- Noise and Fluctuations (ICNF), 364-367 (2011)
- 17) T. Kawahara, S. Yamaguchi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, K. Itaka: "Gate voltage dependence of $1/f$ noise in carbon nanotubes with the different metal contacts," IEEE Conf. Proc.: 2013 22nd Int. Conf. Noise and Fluctuations (ICNF), doi: 10.1109/ICNF.2013.6578970 (2013)
 - 18) K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim: "A roadmap for graphene," Nature, Vol. 490, 192-200 (2012)
 - 19) F. Schwier: "Graphene transistors," Nat. Nanotechnol., Vol. 5, 487-496 (2010)
 - 20) L. V. Nang and E. Kim: "Controllable Synthesis of High-Quality Graphene Using Inductively-Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition," J. Electrochem. Soc., Vol. 159, K93-K96 (2012)
 - 21) J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa, and S. Iijima: "Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition," Appl. Phys. Lett., Vol. 98, 091502 (2011)
 - 22) L. V. Nang and E. Kim: "Low-temperature synthesis of graphene on Fe_2O_3 using inductively coupled plasma chemical vapor deposition," Mater. Lett., Vol. 92, 437-439 (2013)
 - 23) T. Terasawa and K. Saiki: "Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition," Carbon, Vol. 50, 869-874 (2012)
 - 24) X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff: "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," Science, Vol. 324, 1312-1314 (2009)
 - 25) T. Kato and R. Hatakeyama: "Direct Growth of Doping-Density-Controlled Hexagonal Graphene on SiO_2 Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD," ACS Nano, Vol. 6, 8508-8515 (2012)
 - 26) M. Terrones: "Controlling the shapes and assemblages of graphene," Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 109, 7951-7952 (2012)
 - 27) T. Yamada, M. Ishihara, and M. Hasegawa: "Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition," Thin Solid Films, Vol. 532, 89-93 (2013)
 - 28) C. D. Wang, M. F. Yuen, T. W. Ng, S. K. Jha, Z. Z. Lu, S. Y. Kwok, T. L. Wong, X. Yang, C. S. Lee, S. T. Lee, and W. J. Zhang: "Plasma-assisted growth and nitrogen doping of graphene films," Appl. Phys. Lett., Vol. 100, 253107 (2012)
 - 29) L. Liao, Y. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, and X. Duan: "High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate," Nature, Vol. 467, 305-308 (2010)
 - 30) H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K. Byun, P. Kim, I. Yoo, H. Chung, and K. Kim: "Graphene Barristor, a Triode Device with a Gate-Controlled Schottky Barrier," Science, Vol. 336, 1140-1143 (2012)
 - 31) Y. Wu, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, D. B. Farmer, Y. Zhu, A. A. Bol, C. Dimitrakopoulos, W. Zhu, F. Xia, P. Avouris, and Y. Lin: "State-of-the-Art Graphene High-Frequency Electronics," Nano Lett., Vol. 12, 3062-3067 (2012)
 - 32) Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen: "Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," Adv. Mater., Vol. 14, 64-67 (2002)
 - 33) K. Tanaka, M. Yoshimura, A. Okamoto, and K. Ueda: "Growth of Carbon Nanowalls on a SiO_2 Substrate by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, 2074-2076 (2005)
 - 34) Y. Wu, B. Yang, G. Han, B. Zong, H. Ni, P. Luo, T. Chong, T. Low, and Z. Shen: "Fabrication of a Class of Nanostructured Materials Using Carbon Nanowalls as the Templates," Adv. Funct. Mater., Vol. 12, 489-494 (2002)
 - 35) M. Hiramatsu, S. Mitsuguchi, T. Horibe, H. Kondo, M. Hori, and H. Kano: "Fabrication of Carbon Nanowalls on Carbon Fiber Paper for Fuel Cell Application," Jpn. J. Phys. Phys., Vol. 52, 01AK03 (2013)
 - 36) S. Suzuki, A. Chatterjee, C. Cheng, and M. Yoshimura: "Effect of Hydrogen on Carbon Nanowall Growth by

- Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 50, 01AF08 (2011)
- 37) W. Takeuchi, M. Ura, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, and M. Hori: “Electrical conduction control of carbon nanowalls,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, 213103 (2008)
- 38) M. S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito: “Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, Vol. 1, 89-108 (2010)
- 39) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscane, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim: “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 97, 187401 (2006)
- 40) A. C. Ferrari: “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Commun.*, Vol. 143, 47-57 (2007)
- 41) Z. Ni, L. Liu, Y. Wang, Z. Zheng, L. Li, T. Yu, and Z. Shen: “G-band Raman double resonance in twisted bilayer graphene: Evidence of band splitting and folding,” *Phys. Rev. B*, Vol. 80, 125404 (2009)
- 42) R. W. Havener, H. Zhuang, L. Brown, R. G. Hennig, and J. Park: “Angle-Resolved Raman Imaging of Interlayer Rotations and Interactions in Twisted Bilayer Graphene,” *Nano Lett.*, Vol. 12, 3162-3167 (2012)
- 43) K. Kim, S. Coh, L. Z. Tan, W. Regan, J. M. Yuk, E. Chatterjee, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl: “Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, 246103 (2012)
- 44) K. Sato, R. Saito, C. Cong, T. Yu, and M. S. Dresselhaus: “Zone folding effect in Raman G-band intensity of twisted bilayer graphene,” *Phys. Rev. B*, Vol. 86, 125414 (2012)