

レーザーアニーリングによる高移動度な グラフェントランジスタの作製

大阪大学 産業科学研究所

助教 金井 康

(平成 28 年度奨励研究助成 AF-2015225)

キーワード：グラフェン，フレキシブル，レーザーアニーリング

1. 研究の目的と背景

形状が可変で伸縮性のあるフレキシブルな基板上にセンサや電子回路等を作製し、人間等の変形するものに直接装着して生体情報などを測定できるウェアラブルなデバイスを作製する研究が近年盛んに行われている。このようなウェアラブルなデバイスでは形状変化に強い有機半導体が多く使用されることが多い。しかしながら、有機半導体は一般的に移動度が低いという問題がある。グラフェンは高移動度であることから半導体として優れているとともに、形状の変形にも強い材料であるため、ウェアラブルデバイスへの応用が期待されている材料である。

グラフェンの合成は、最初に機械的剥離法によって行われたが、この手法では大量生産が困難なことが知られている。そこで、グラフェンを容易に大量生産可能な化学気相成長法が産業応用に向けた合成手法として、注目されている。しかしながら、フレキシブルデバイスでは、化学気相成長法によって銅箔等に合成したグラフェンをフレキシブルな基板上に転写する必要があり、耐熱性が低いフレキシブルな基板上に直接合成することは困難である。そこで、本研究では直接フレキシブル基板上にグラフェンを合成するためにレーザーアニーリング法を用いた。この手法は基板上に予め炭素と触媒金属を蒸着し、レーザーを照射することで局所的に過熱して、グラフェンを合成する手法である。この手法であれば局所的な加熱であることから耐熱性が低いフレキシブルな基板上にも直接グラフェンを合

成できる可能性がある。また、フレキシブルな基盤は炭素を含んでいることから、触媒となる金属を基板上に蒸着してレーザー照射するだけで、基盤そのものの表面をグラフェンに変えることが可能ではないかと考えられる。この手法であれば、予め炭素を基盤表面蒸着する必要が無く、容易にグラフェンを合成できる可能性がある。

以上より、本研究ではフレキシブル基板上に移動度が従来の有機半導体よりも非常に高い物質であるグラフェンを直接合成し、高感度な歪みセンサ、電子回路を作製することを目的とした。

2. 実験方法

フレキシブルな基盤の材料として、厚さ 125 μm のポリエチレンナフタレート (PEN) を用いた。PEN は約 180 度の耐熱性や化学的に安定であることため、フォトリソグラフィが可能である。PEN を 1cm \times 2cm に切り取り、PEN 基板上に触媒金属として、Ni を電子線蒸着器により 30 nm 堆積させた。図 1 に示すように、この基板に対して Ni の表面に 514.5 nm の波長の Ar-ion レーザーを 50 倍の対物レンズをつかって直径 2 μm に絞り、10 mW \sim 100 mW の元出力で 5 \sim 600 秒間連続照射し、グラフェンの合成を行った。レーザー照射は酸化を防ぐために 2.1 \times 10⁻² Pa の真空チャンバー内で行った。レーザー照射によって形成された部分に対して Raman 分光測定を使って膜質の評価を行い、その上でグラフェン FET 及び、グラフェン歪みセンサを作製した。

3. 実験結果

図 2(a) にレーザーを 10 mW の強度で 600 秒間照射した際の試料の光学顕微鏡写真を示す。レーザー照射されていた領域に直径約 3.3 μm のホールが形成されている。これはレーザーの熱によって Ni が凝集を起こし、端に移動したためである。レーザーの照射点を中心に円形状に広がり、クレーター状になっていると考えられる。この時ホールの内部には触媒金属である Ni は無く、グラフェンが形成されている。また、ホールの周囲にはレーザーの熱によってできたと考えられる Ni 表面にシワができていることが確認できた。

図 2(b) と (c) は Ni を蒸着した後レーザーアニーリング

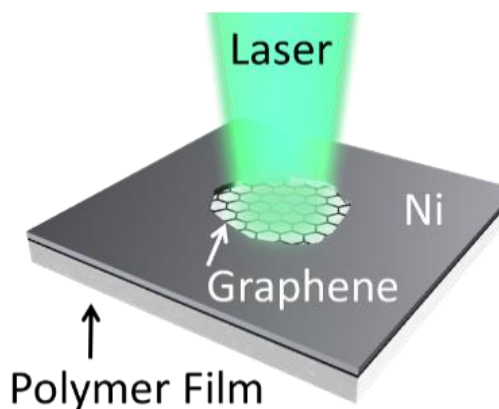


図 1 レーザーアニーリングによるグラフェン合成の模式図

前後のレーザーを照射して測定したラマンスペクトルを示している。レーザーアニーリング前のラマンスペクトルはPENの構造を反映したものとなっている。レーザーアニーリング後のラマンスペクトルでは前に見えていたPENによる鋭いピークは消えて、三箇所にピークが見られる。これらのピークはそれぞれグラフェンに見られるD, G, G' バンドのピークの位置に対応している。つまり、レーザー照射によってPENが変化し、グラフェンが合成されたことを示している。この結果からNiを蒸着したPEN基盤にレーザーを照射することによりPENが変化し、グラフェンが合成されることがわかった。

図3(a)は600秒のレーザー照射時間の下で、レーザー強度を10 mWから100 mWまで変化させたときのラマンスペクトルを示している。どの条件においてもグラフェンがPEN表面上に合成されていることがわかる。図3(b)は600秒のレーザー照射時間の下で、レーザー強度を10 mWから100 mWまで変化させて合成を行い、形成されたグラフェンのラマンスペクトルからD/G比、及びG'/Gをplotしたものを示している。10 mW ~ 50 mWではD/G比が小さくなり、グラフェンの欠陥の割合が減っていると考えられる。また、G'/Gが増加し、より単層に近いグラフェンができていると考えられ、膜質が向上していることがわかる。しかしながら、100mWでは逆に変化し、グラフェンの膜質が低下している。すなわち強度を上げすぎても、合成されるグラフェンの膜質が下がることわかれる。

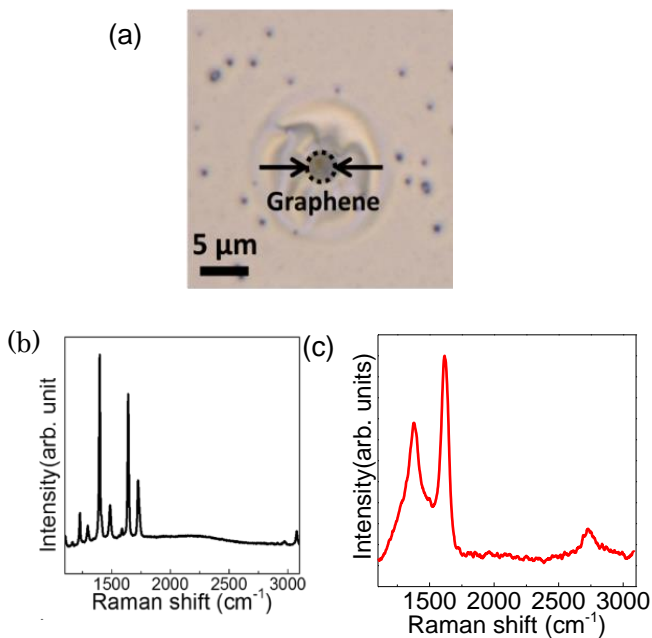


図2(a)レーザー強度100 mW, 600秒で照射したときのレーザーアニーリング後の試料の光学顕微鏡写真。(b, c)レーザーアニーリング(b)前、(c)後の試料のラマン分光測定。

レーザーの強度を上げていくと、Niの温度がより高くなり、PENからNi層へのC原子の固溶量が増大し、より多くのC原子がグラフェンとして析出すると考えられる。そのため、グラフェンの膜質が改善されたのではないかと考えられる。100 mWで膜質が低下したのはレーザー強度を上げたことによりNiの凝集スピードが早くなり、C原子が十分にNi層に固溶し、グラフェンとして析出する前に凝集してしまうからではないかと考えられる。レーザー強

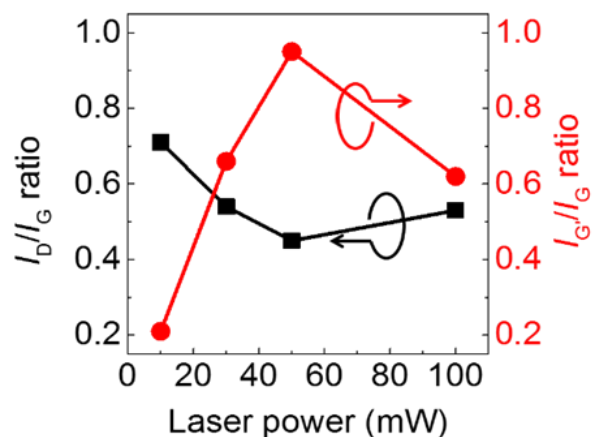
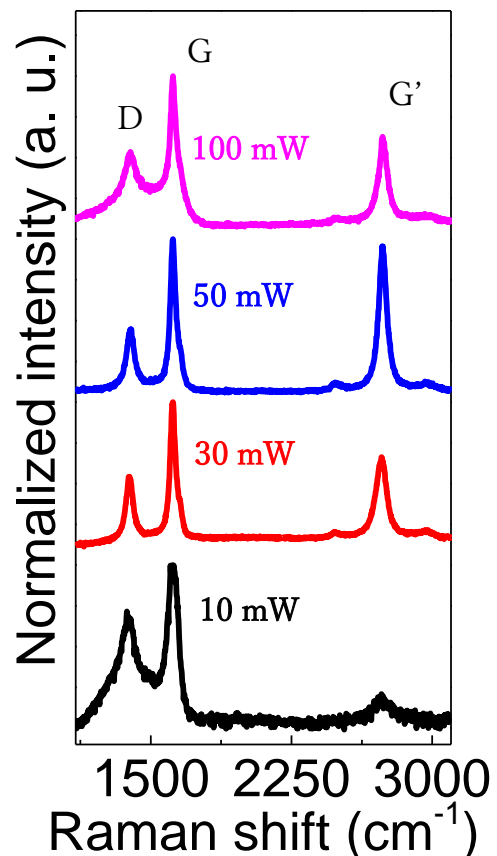


図3(a)レーザーの出力10, 30, 50, 100mWでのラマン分光。(b) I_D/I_G , $I_{G'}/I_G$ のレーザー出力依存性

度に対するグラフェンの膜質の結果はシリコン基板上にレーザー合成した場合にも同様の傾向が見られた。これらの結果からグラフェンの品質はレーザー照射強度に明瞭に依存し、50 mW 程度のレーザー強度において最適化され、欠陥が少なく、層の薄いグラフェンが得られることがわかった。

次に照射時間を 5 秒に固定し、様々なレーザー条件の下でグラフェンを合成し、グラフェン FET の作製を行った。フォトリソグラフィと電子線蒸着により PEN 基板上にチャンネル幅を 10 μm として Ni を 30 nm 堆積させた。Ni で配線された基板の適当な場所にレーザーを 10 ~ 100 mW まで変えて照射を行った。

図 4(a) は 50 mW のレーザーを 5 秒間照射した後の試料の写真を示している。チャンネル長 17 μm のグラフェンが中央部分に形成された。グラフェンを合成する際に使用した触媒金属である Ni をそのままソース・ドレイン電極として測定したところ FET として動作した。つまり、レーザー照射法を使用することで、CVD 法のようにグラフェンを任意の基板に転写・エッチングした後に、電極を新たに形成すること無く、グラフェン FET 等の電子デバイスを作製することができた。この試料に DEME-TFSI のイオン液体を滴下し、グラフェンとは接触していない Ni 電極をサイドゲートとしてイオン液滴中で 2 端子のサイドゲート測定を行った。

図 4 (b) は 30 と 50mW のレーザー強度で作製したグラフェン FET の伝達特性を示している。30 mW、50mW ではグラフェンに現れる両極性特性が確認された。電界効果移動度を見積もったところ、50 mW で最も電界効果移動度が高く、その値は 37 cm^2/Vs だった。この結果は上記のラマン分光測定で 50 mW の質が良かった結果と一致する。10 mW の場合は、レーザーの出力が弱いため、Ni が残り、チャンネルが切れずに Ni で導通したことによって抵抗が低く、サイドゲート変調が確認できなかった。100 mW においては導通を確認することができず、断線していた。これはチャンネル周辺がレーザーの熱によって温度が急激に上昇し、

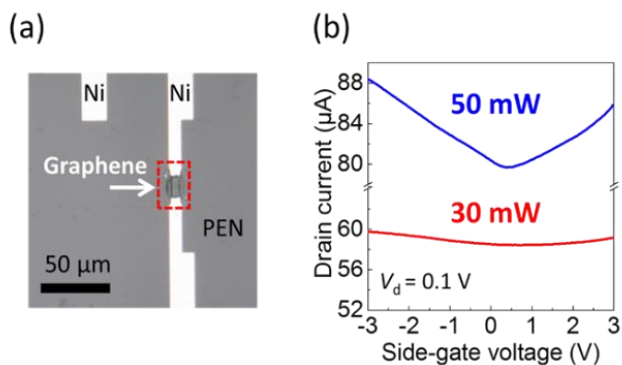


図 4 (a) レーザーアニーリングにより作製したグラフェン FET の光学顕微鏡写真。(b) 作製した試料のゲート電圧特性

Ni のリトラクションが早く電極とグラフェンの界面あるいは、グラフェンチャンネルが途中で断線していたと推察される。

最後に、最適化された 50 mW のレーザー強度でグラフェンを合成し、PEN 基板のフレキシビリティを活かしてグラフェンをチャンネルとした歪みセンサを作製した。図 5 (a) はグラフェン歪みセンサを凹方向に対して曲げた図を示している。Ni 電極とグラフェンのチャンネルからなる試料を用意し、Ni と Cu 線のコンタクト材料に銀ペーストを使用している。このサンプルについてグラフェンチャンネルの変形による電気的特性の変化を測定した。

図 5 (b) はサンプルを 1 cm の曲率半径で凹方向に曲げた前後の $I_{sd}-V_{sd}$ を示している。凹方向に曲げたところ、フラットな状態から電流値が減少し、抵抗の変化が観測された。測定前後の抵抗変化率は 35 % だった。また、図 5 (b) の挿入図は基板を凹方向に変形した際の模式図を示している。この結果は多数のドメインからできたグラフェンのチャンネルが凹方向の曲げによって圧縮され、グラフェンのドメイン間の距離が近くなったことで、ドメイン間で生じていた大きな抵抗が現象し、電流パスが増えた結果、グラフェンの抵抗値が大きく減少したのではないかと推察される。

図 5(c) は凹方向に対する曲げを曲率半径 1 cm で固定した上で繰り返し行なった際の、抵抗値の変化を示してい

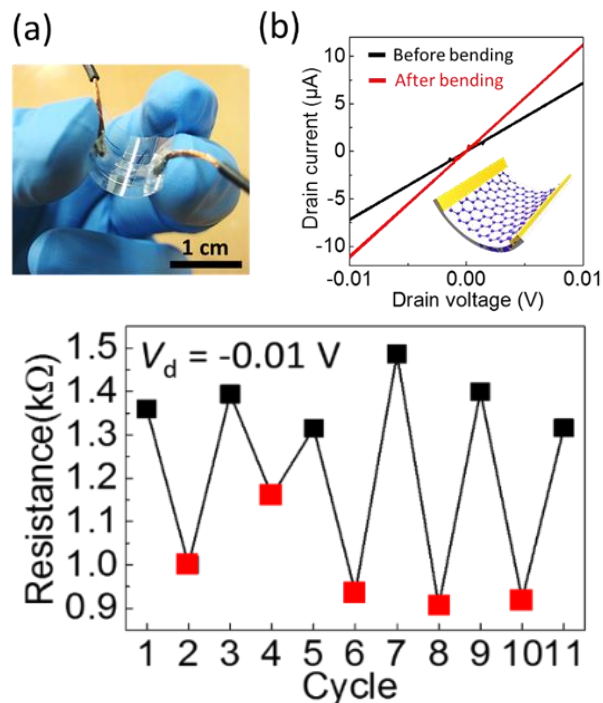


図 5 (a) 歪特性を評価する試料の光学顕微鏡写真。(b) 平らな状態と凹方向に曲げたときの $I-V$ 特性。(c) 曲げを繰り返しときの抵抗変化の様子

る。曲げると抵抗が減少するが、元の平らな状態に戻すと抵抗が上昇し、抵抗の値が元の状態に戻っていることがわかる。5回繰り返したところ再現した。フラットな状態での抵抗値は平均値で $1.4 \text{ k}\Omega$ なのに対して、凹方向に曲げた状態では平均で $0.98 \text{ k}\Omega$ となった。この結果から、曲げたことでグラフェンのドメイン間距離が近接し抵抗が減少するが、次にフラットな状態に戻すと、ドメイン間距離が再び開き元に戻り、繰り返し使用可能であることを示している。

4. 結論

本研究では、PEN 基板上に、追加の炭素源を準備せずに、触媒金属のみを堆積させ、その上でレーザー照射法によって位置形状制御したグラフェンを転写レスで作製することに成功した。また、形成されたグラフェンに対して、合成条件の最適化をラマン分光測定により行い、最適な合成条件を調べた。最適な条件の下で、グラフェンのデバイス応用として、グラフェン FET をレーザー照射のみで作製し、イオン液滴中で約 $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を得た。また、単プロセスでグラフェン歪みセンサを作製したところ、凹方向の曲げに対して、 I_{sd} - V_{sd} カーブの変化を観測した。曲げによる抵抗変化の繰り返し性を調べたところ、再現数することがわかり、グラフェン歪みセンサとして応用可能であることがわかった。

今後の課題としてはグラフェン FET のレーザーアニーリング法によって合成されたグラフェンは剥離法などによって作られたグラフェンと比較すると質が悪い。そこで、合成条件をより最適化することで、より高品質なグラフェンが合成可能であると考えられる。レーザーのパワーや合成時の温度等の条件をより詳細に変化させて評価することにより、条件をより最適化することで高品質なグラフェンを合成できる可能性がある。高品質なグラフェンを合成することで、歪みセンサ以外にもガスやバイオセンサ等へ応用するなどの可能性が高まる。歪みセンサとしてもまだ、数回程度の繰り返し特性を調べた段階であり、今後より詳細に性能を調べる必要がある。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の奨励研究助成 (AF-2015225) により、実施された。また、大阪大学産業化学研究所松本教授、井上準教授に謝意を表します。

参考文献

- 1) 安西哲也・遠藤順一・水野 勉・山田 一：塑性と加工，37-426 (1996)，743.
- 2) 日本塑性加工学会：曲げ加工，(1995)，52，コロナ社