

研究報告書

「ひずみ誘起ゲージ場を用いた単原子層膜の伝導制御とエレクトロニクス応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 友利 ひかり

1. 研究のねらい

炭素原子が蜂の巣格子状に並んだグラフェンは、原子一層分の厚さしかない究極の薄膜である。グラフェンは円錐型の伝導帯と荷電子帯が頂点で接した線形の分散関係を持つので、伝導電子・ホール(キャリア)の移動度はシリコンをはるかに凌ぐ卓抜した値を示す。このことからグラフェンは次世代エレクトロニクス材料として有力視されているが、高速トランジスタのチャネル材料として用いるためには本来金属伝導を示すグラフェンにバンドギャップを誘起するという課題がある。グラフェンのバンドギャップ形成手法として、これまでグラフェンのナノリボン化や二層グラフェンに対する垂直電場の印加などが研究されてきたが、今なお良好な性質を持つバンドギャップの形成には至っていない。本研究では、グラフェンの格子ひずみを用いた新しいアプローチでグラフェンのバンド(伝導)ギャップ生成を目指す。

グラフェンには、格子ひずみによってゲージ場が生じるという特殊な性質がある。特にひずみ分布に空間変化がある場合には、ゲージ場の一つであるベクトルポテンシャルも空間的に変化するために(擬似)磁場が生じ、グラフェン中のキャリアは磁場が存在するかのように振舞う。この擬似磁場を用いたグラフェンへのバンド(伝導)ギャップ形成の理論研究は 2010 年の F. Guinea らの報告(F. Guinea et al., Nat. Phys. 6, 30 (2010))をきっかけに発展してきた。一方で、その実験的検証は、グラフェンの局所ひずみの空間分布を制御しつつ伝導特性を評価する有効な実験手段がこれまで存在しなかったために手付かずであった。本研究では我々独自の技術を用いてこの問題を解決し、ひずみによるバンド(伝導)ギャップ形成を検証する。さらにトランジスタ応用に十分な大きさである 0.4 eV 以上のギャップを生成し、デバイス作製の周辺技術を整備することで、ひずみグラフェンをトランジスタに応用するための基盤技術の確立に挑む。

本研究では、これまで理論で提案されている、①局所1軸ひずみを用いた方法と②周期ひずみを用いた方法の2種類のギャップ生成手法に着目して実験を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

グラフェン電界効果トランジスタ(FET)構造において、格子ひずみを用いた2種類の方法(局所1軸ひずみ、周期ひずみ)によりバンド(伝導)ギャップ生成の研究を行った。局所1軸ひずみを用いる方法では、グラフェンのひずみ量が空間変化する領域に生じた擬似磁場下のサイクロトロン運動によって低エネルギーのキャリアが完全反射され、伝導ギャップが形成される。ここではグラフェンの低エネルギー領域のエネルギー分散(ディラックコーン)の形状が変化しないような小さなひずみ量で十分な大きさのギャップを生成することが理論予測されており、グラフェン特有の卓抜した移動度を保持できると期待される。ただし、サイクロトロン運動

の最中に電子が弾性散乱を受けないことがギャップ形成の条件となる。実験では、基板から浮いたグラフェンに対する局所ひずみ印加などの複数の方法に挑戦し、最終的に、微細加工により凹構造、凸構造を形成した六方晶窒化ボロン薄膜でグラフェンを挟み込む方法によって、伝導ギャップ形成の条件である「平均自由行程の増大」と「局所1軸ひずみの導入」を両立させ、5 meV の伝導ギャップの実現に成功した。

周期ひずみを用いた方法では、ひずみによるバンド構造の変調を用いる。FET の固定電極作製と周期ひずみ導入を両立できる試料作製手法を開発し、これまで STM による状態密度測定でしか観測されていない周期ひずみ誘起のバンドギャップを固定電極を持つ FET 構造において初めて観測した。周期 0.6 μm 、3 周期分のひずみを持つグラフェン FET 構造において観測されたギャップ値は 2.4 meV と小さいものの、周期の微細化によってギャップ値を容易に増大させることが可能である。また、わずか3周期でもバンドギャップが観測されたことから、デバイスの微細化が可能であると期待される。さらに、グラフェンが露出していることから、トップゲートの形成や分子ドーピングも容易である。これらのことから、実用的なトランジスタの実現には局所ひずみによる方法よりも有利であると考えられる。

また、グラフェンのひずみを用いたバンドギャップ生成ではバンドギャップの大きさがひずみの結晶方位に大きく依存することから、ひずみの結晶方位の決定法の開発に取り組んだ。その結果、従来の手法よりも簡便な方法の開発に成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「局所1軸ひずみを用いた伝導ギャップ生成」

グラフェンに対して局所的にひずみを導入すると、ひずみが空間変化する領域でグラフェン面に垂直な擬似磁場が生じる。この領域に入射した電子(ホール)はサイクロトロン運動をし、サイクロトロン半径がひずみ変化領域のサイズよりも小さい場合には後方に完全反射する。サイクロトロン半径 r はキャリア密度(n)と擬似磁場(B)に対して $r \propto n/B$ という依存性を示すので、擬似磁場(ひずみ量の空間変化量に比例)が大きいほどギャップは大きくなる。ただし、サイクロトロン運動の最中にキャリアが散乱を受けないことが完全反射の条件となる。実験では、平均自由行程の増大に効果のある六方晶窒化ボロン(hBN)薄膜によるグラフェンのカプセル化を取り入れた試料作製法を開発した。この方法では微細加工によって凹構造、凸構造を形成した hBN 薄膜でグラフェンを挟み込むことによってグラフェンにひずみの空間変化を導入した(図1)。顕微ラマン分光の結果から、グラフェンに約 0.1%の局所ひずみが生じていることがわかった。

電気伝導測定では、単一のグラフェン上の局所ひずみのある領域と無い領域における平均電気伝導率の

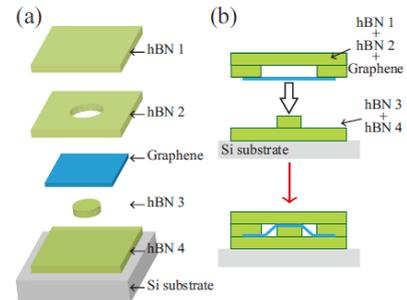


図1: hBN によるひずみ導入試料の作製過程。

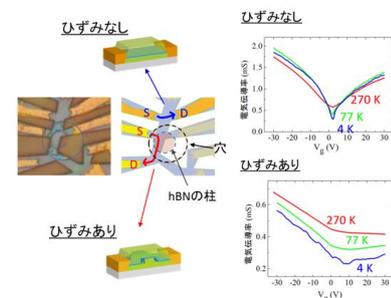


図2: ひずみのある領域と無い領域における平均電気伝導率のゲート電圧依存性。

ゲート電圧依存性(σ - V_g 特性)を調べた(図2)。ひずみの無い領域ではグラフェンでよく見られる V 字型の σ - V_g 特性が得られたのに対し、ひずみの空間変化がある領域の σ - V_g 特性の形状は大きく異なった。温度を室温から 4K まで変化させると、ひずみのある領域では全ゲート電圧にわたって平均電気伝導率が減少した。コンダクタンスのアレニウスプロットでは 40 K 以上の高温領域において 熱活性型の振舞いが見られ、5 meV に対応する伝導ギャップが観測された(図3)。ただし、この構造では、さらにひずみを大きくすることが技術的に困難であること、グラフェンが hBN 薄膜で覆われており分子ドーピングが困難であることからデバイス応用には不向きであると考えている。

研究テーマB「周期ひずみを用いたバンドギャップ生成」

周期ひずみを用いたバンドギャップ生成ではひずみ超格子によってグラフェンのバンド構造を変調させる。先行研究(J. K. Lee et al., Nano Lett. 13, 1394 (2013))では、レジストでできた一次元周期凹凸構造上にグラフェンを載せることでひずみを導入し、STM による状態密度測定で 0.4 eV に達するバンドギャップを観測している。しかし、固定電極を用いた伝導測定ではバンドギャップは観測されていない。これは、電極形成プロセスによってひずみが緩和されたためであると考えられる。そこで本研究では、グラフェンへのひずみ導入と固定電極形成を両立する試料作製方法を開発し、グラフェン FET において伝導ギャップを観測することを目的とした。

我々の開発した試料作製法の概略を図4に示す。はじめにシリコン基板上にレジスト HSQ の周期構造を作製し、この周期構造の上にレジスト PMMA 厚膜に貼り付けたグラフェンを転写する(図4(a, b))。この時点では PMMA 厚膜があるのでグラフェンにひずみは導入されない。その後、電子線リソグラフィによる電極パターンの描画・現像、金属蒸着を行う(図4(c))。その後のリフトオフ時に PMMA 厚膜も除去されるので、この段階でひずみが導入される(図4(d))。ひずみ周期 0.6 μm 、3 周期のひずみを持つグラフェン FET 試料では、平均ひずみ量が約 0.1%であることが顕微ラマン分光によって確認された。

この試料のコンダクタンスの温度依存性では、高温($T > 50$ K)領域において 2.4 meV のバン

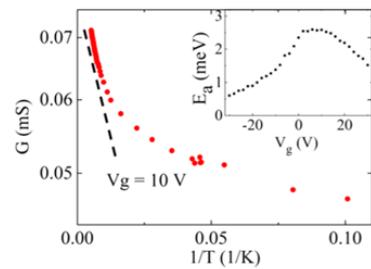


図3:ひずみのあるグラフェンのコンダクタンスのアレニウスプロット。(内挿図)活性化エネルギーのゲート電圧依存性。

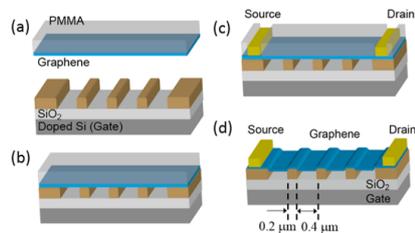


図4:周期ひずみを導入したグラフェン FET 試料の作製法。

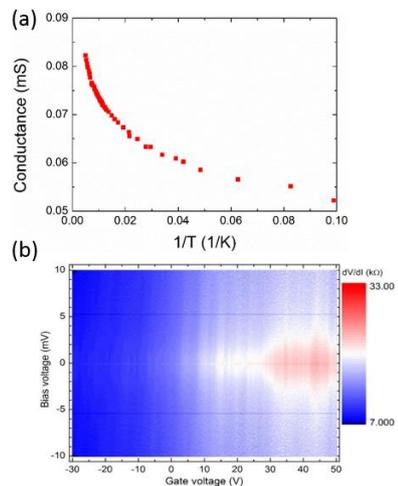


図5:周期ひずみを導入したグラフェンの電気伝導特性。(a)コンダクタンスの温度依存、(b)微分抵抗のバイアス/ゲート電圧依

ドギャップに相当する熱活性化型の振る舞いが観測された(図5(a))。また、4K における微分抵抗のバイアス電圧依存性(図5(b))にはバイアス電圧±2 mV の範囲で高抵抗領域が見られた。これらの結果から、バンドギャップの存在が確認された。

本手法では、HSQ 凹凸構造の微細化によってギャップの増大が容易であると期待される。実際、前出の先行研究の STM 状態密度測定では、周期 20 nm の構造で 0.4 eV のバンドギャップが実現されている。また、我々の測定でわずか3周期でもバンドギャップが観測されたことから、デバイスの微細化が可能であると期待される。さらに、グラフェンが露出していることから、トップゲートの形成や分子ドーピングも容易である。したがって、周期ひずみによるバンドギャップ形成が、局所ひずみによる方法よりもトランジスタ実現には有利であると考えられる。

研究テーマ C「グラフェンのひずみ方位の簡単な決定法の開発」

ひずみによって誘起されるベクトルポテンシャルは、ひずみの結晶方位に依存する。従って、ひずみによって生じるギャップを詳細に検証しさらに最大化するためには、グラフェンの結晶軸に対するひずみの角度を知る必要がある。従来、ラマン分光におけるラマン G バンドのひずみによる分裂の偏光角度依存を利用してひずみ方位が求められてきた。しかしこの手法で必要となる偏光板の角度を精密に調整するのは容易ではない。本研究では、ラマン G バンドに加えてラマン 2D バンドの偏光角度依存性を調べることで、ひずみ方位と偏光板の角度を同時に求めることのできる簡単な手法を開発した。

この手法の検証実験では、一枚のグラフェン上に、1軸ひずみの方位の異なる二つの領域を作り、ラマン G バンド、2D バンド強度の偏光角度依存性を調べた。二つのバンドの波数の試料回転角依存性(図5)には期待通り周期的な振る舞いが見られた。偏光板の角度 A とひずみ方向θは、二つのバンドの波数が最大値をとる角度 θ_{rG+} 、 θ_{r2D1} を用いて次の式で表すことができる。

$$\theta = 2(\theta_{r2D1} - \theta_{rG+}) + (n - 2m - 1)$$

$$A = -3\theta_{r2D1} + 2\theta_{rG+} - (n - 3m - 3/2)$$

測定の結果、二つの領域のひずみ角度の差が光学顕微鏡像から求めた角度とほぼ一致した。また2領域それぞれから求めた偏光板の角度も一致することから、本手法には信頼性があることが示された。

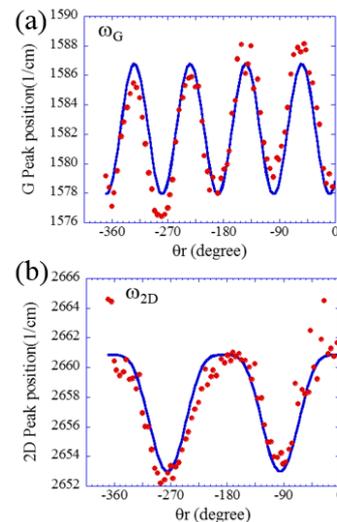


図6:ラマン G バンド(a)、2D バンド(b)波数の試料回転角依存性。

3. 今後の展開

上述の通り、これまでの研究で、周期ひずみによるバンドギャップ形成が局所1軸ひずみによる方法よりもグラフェントランジスタの実現に有利であるとの結論を得た。バンドギャップの増大やデバイスの微細化に関しては、電子線リソグラフィによるトップダウン的手法のみでなく、ボトムアップ手法も組み合わせることで、比較的容易に目標を達成できると考えており、すでにその研究に着手している。さらに、トップゲートの形成、分子ドーピングによる p-チャネル、n-チャネル形成も既存技術で対応できる。

また、グラフェンの格子ひずみによって生じる擬似磁場は、時間反転対称性を持つ点、ナノスケールの領域に局在できる点、数 100 テスラに及ぶ巨大磁場も可能である点で、従来のマグネットによって生じる磁場とは性質を異にする。この擬似磁場をうまく制御することで、基礎物性科学、応用技術の両面で新しい分野が開拓できる可能性がある。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

さきがけ研究開始当初は、局所1軸ひずみを架橋グラフェンに対して導入することによって、実用化の基準となる 0.4 eV 以上の伝導ギャップを比較的容易に実現できると考えていたが、実際には、架橋グラフェンに思い通りにひずみが導入できず、困難に直面した。最終的には、hBN 膜に凹凸構造を作りこむことで何とかギャップを観測することができたが、その値は実用化レベルからは程遠い。また、この構造では、グラフェンへの分子ドーピングができないので、p-チャンネル、n-チャンネルの作り分けが難しい。さらに、試料作製(hBN の凹構造、凸構造のアライメント)の歩留まりが悪く、1つの試料を作るのに3ヶ月を要した。このようなことから、予定通りに研究が進行せず、当初想定していた目標をほとんど達成できなかったのは残念である。

一方で、予備実験として修士学生のテーマとして進めた周期ひずみをもつグラフェンの電気伝導では、比較的容易にバンドギャップを観測することができた。周期ひずみ構造はデバイス微細化に問題があると考えて当初計画からは除外していたが、実際には、周期数が少なくてもギャップが現れたことから、微細化が可能であると予想される。今から考えると、研究計画を早期に修正し周期ひずみの研究に集中していれば、当初の目標を達成できたかも知れず、後悔される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ギャップレスのグラフェンにギャップを導入するため、局所ひずみ導入による擬似磁場発生の原理を導入するべく、グラフェンへのひずみ形成に挑戦してきた。当初の目標はひずみ量 5%導入することにより、0.4eV の伝導ギャップを狙って研究を開始した。前半は一軸歪を導入すべく、レジスト加工した凹凸部分にグラフェンを転写、架橋し、Si 基板との吸着力を利用した応力発生を期待した。特に架橋とグラフェンの幅を変化させることを組み合わせることによるひずみの集中化や、加工に用いる電子線によるダメージの低減化に挑むが、グラフェンが破れやすく、レジストとの摩擦が大きいなどの原因でひずみ量が伸びないなど、技術的に困難であることが確認された。グラフェンと h-BN の積層構造形成技術も取り入れ、ひずみ導入と h-BN 内包構造の組み合わせも実現させ、一定の効果が確認されたが、残念ながら得られたバンドギャップは 5meV に留まった。その間、偏光ラマン分光法を用いたひずみ方位の決定法を開発するなど、努力を重ねてきた。

最終的に周期ひずみに着目し、バンド構造変調によるバンドギャップ形成に切り替え、電極形成などの工夫をもとに、FET 構造作製に成功している。この手法で、3 周期でも 2meV 形

成されることが実証されており、この技術を用い、引き続きギャップの向上に向けた研究を継続中である。

応力集中のため、グラフェン形状の工夫や、応力導入と h-BN の包み込みを両立する工夫など多く取り組んできたが、成果に繋がらず、現段階では 5meV に留まっており、目標からは遠い。レジスト法によるグラフェン加工を用いたひずみ導入の実験に一つ一つ丁寧に取り組んできたが、限られた期間を考慮し、もう少し大胆な取り組み方も同時並行で必要だったと思われる。

社会・経済への波及効果には到らなかったが、科学技術の面では、他の先行の論文で示されたひずみ導入によるバンドギャップ形成に関する具体的な問題点を明確化した意義はあった。これらの成果を論文としてまとめ、後人のためにもしっかり役立てて頂きたい。

特にこの研究は、高い技術力に裏打ちされた実験が要求される。周期的ひずみ導入の実験も決して容易ではないと思われるが、ご自分のスキルを高めながら良い成果を収めて頂きたい。また同時に、ひずみ導入に関しても、これまでの先行研究を踏襲して実現しながら改良して、成果を出してゆく手法とは別に、ひずみ導入に全く新しい方法を提案し、独自の手法を確立する意気込みも今後の研究者としての意識として重要である。多少の失敗を恐れず、目的に向かって挑戦して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. (現時点でなし)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)
(なし)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Most Impressive Poster Award in 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2014), "Effect of Electron Beam Irradiation on Raman Spectra and Transport Properties in Graphene".
2. American Physical Society March Meeting 2015 "Electron transport in graphene with uniaxial local strain".
3. The 2015 International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology (ISANN 2015), "Inducing Strain to Encapsulated Graphene".
4. 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016) "Opening a Gap in Graphene Encapsulated with hBN".
5. The 52nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (FNTG 2017) "Opening a Gap in Graphene Field Effect Devices with Periodic Uniaxial Strain".