

# グラフェン複合物性の機能デバイス化技術の研究

永瀬 雅夫\*

Study on Graphene Composite Properties for New Functional Devices

by  
Masao Nagase

This study describes formation and evaluation techniques of graphene on SiC for new functional devices using composite properties. A new layer number determination technique for graphene on SiC was established using microscopic Raman spectroscopy. Growth mechanism of graphene was revealed by detailed image analysis of scanning probe microscopy (SPM). Highly uniform single-layer single-crystal graphene was successfully grown on SiC substrate of 10 mm-sq size. New methods for mechanical and electrical properties of graphene were also developed. Friction force of graphene on SiC was evaluated using friction force microscopy. Contact conductance properties were measured using conductive nanoprobes on SPM.

**Key words:** Graphene, SiC, Raman spectroscopy, Scanning probe microscopy

## 1. はじめに

グラフェンはSP<sup>2</sup>結合のみで構成される炭素の二次元シートであり、グラファイトの最小構成単位である。このグラフェンは2004年にその作製法(1)が確立したばかりではあるが、その興味深い各種物性<sup>(1)-(8)</sup>から、多くの研究者の興味を引き付けることとなり、一大研究ブームとなっている。2010年にはグラフェン研究ブームの切っ掛けを作った研究者が早くもノーベル物理学賞を受賞している。

集積化技術の進化により発展を続けてきたシリコンテクノロジーも、微細加工技術の物理的限界により、進展の速度が制限される時代となり、いわゆるポストシリコン材料の登場が望まれている。この時期に、グラフェンが登場した意義は大きく、その驚異的な電子物性からポストシリコンの電子材料として大いに期待を集めている。その移動度(電子、正孔共に)は常温でもシリコンの100倍に達するとの理論的な予測<sup>(3)</sup>もあり、非常に魅力的な材料である。

多くの研究者がグラフェンのデバイス応用を目指して研究を行っているが、その特徴的なバンド構造に由来し

て、大きなon/off比が取れないという問題が有る。これは、グラフェンがギャップレス半導体<sup>(2)</sup>であることに由来している。そのため、集積化電界効果デバイスとしての利用は絶望視されている。一方で、グラフェンは電子物性のみならず、機械物性<sup>(6)</sup>、熱物性<sup>(7)</sup>等々の多くの優れた物性を有しているおり、その中の多くは他の材料よりも格段に優れた物性値を有する。そこで、これらの優れた物性の複合物性において新たな知見を見だし、それを応用に繋げていく研究は重要であり、我々の研究グループはグラフェンの新規な複合物性を発見し、その応用技術の探求を目的に研究を行っている。

本稿では、まず物性探索、及び、デバイス開発の基礎技術となる高品質グラフェン作製技術の検討結果について述べる。また、複合物性探索の基礎技術である物性評価結果の一部について述べる。

## 2. SiC上グラフェン作製技術

グラフェンの作製方法には各種ある。最も簡便に作製が可能な手法は、ノーベル賞受賞対象<sup>(1),(2)</sup>ともなった剥離法であり、多くの研究者が採用している。しかし、この方法では、非常に小さな面積のグラフェン(グラフェンフレーク)しか作製することが出来ない。大面積グラフェンが形成可能な手法として、金属(Ni, Ru, Cu等)からの炭素析出法がある。<sup>(9)-(11)</sup>この手法では、本質的に

\*徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
Institute of Technology and Science, The University of Tokushima  
連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町2-1

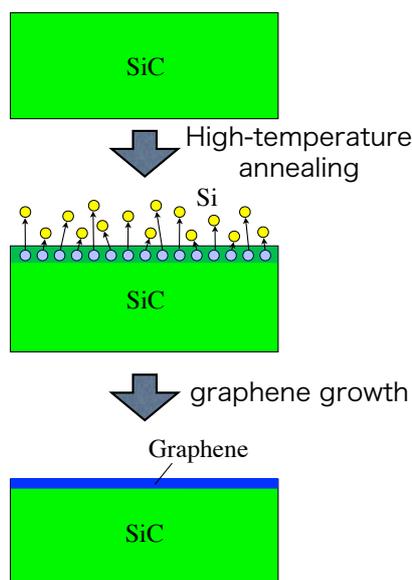


Fig. 1 Graphene growth on SiC

他の基板への転写が必要であることと、多結晶のグラフェンしか得ることが出来ない問題点がある。産業レベルで単結晶グラフェンを作製できる手法は限定されており、確実に大面積の単結晶グラフェンを得るため手法としては、SiC単結晶基板を用いた熱昇華法に限られる。(12)-(17)これらの理由から我々はSiC上グラフェンを研究対象としている。

SiC上グラフェンの形成原理をFig.1に示す。単結晶のSiC基板を不活性雰囲気中（真空or不活性ガス中）で高温で加熱するとSiC表面が熱分解する。炭素(C)よりもSiの方が沸点が低いのでSiの選択的な脱離が起こり、その結果表面に炭素が残留する。この炭素がハニカム構造を組むことによりグラフェンが形成される。SiC基板上ではグラフェンはエピタキシャルに成長する。グラフェンとSiCとの格子不整合率は小さく、また、SiC表面に形成されるステップ-テラス構造を覆うように連続的に成長することからウエハスケールの単結晶グラフェンが得られる。(16)-(17)

この手法でグラフェン作製に必要なのは原料であるSiC基板と加熱機構のみである。Siの脱離は超高真空中であれば1100~1200°C程度、Ar雰囲気中であれば1600°C程度で起こるため、比較的高温な加熱装置が必要である。我々は、Fig.2に示すような赤外線集光加熱系を用いている。熱源の赤外線ランプの最高出力は2kWと小さいがゴールド回転楕円ミラーを用いて試料に集光することにより最高加熱温度2000°Cを達成することが可能である。また、試料、及び、サセプタのみを加熱する方式であるため、温度の上昇速度が非常に早いことも大きな特徴である。温度の計測は赤外線放射温度系を用いて行ってい

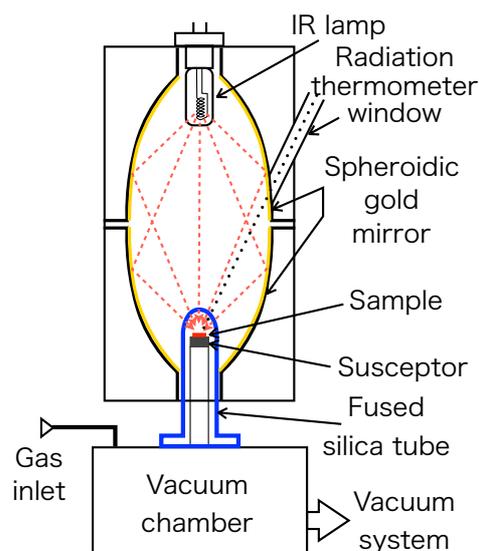


Fig. 2 Schematic of Infra-red rapid thermal annealer

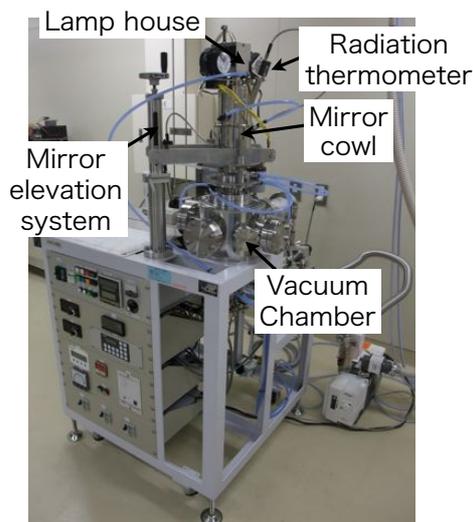


Fig. 3 Infra-red rapid thermal annealer (SR-1800: Thermo-Rikou)

る。なお、最大試料サイズは15mmφである。Fig.3には装置概観を示す。

試料であるSiCは非常に硬い材料として知られており、試料のカットには細心の注意が必要である。我々は、カットロスが非常に少なく、また、試料の汚染の心配もほとんどないステルスダイシング技術（浜松ホトニクス）により10mm角に裁断したウエハを試料として用いている。(Fig.4)

熱処理により作製したグラフェンの標準的な評価方法として、走査プローブ顕微鏡法と顕微ラマン分光法を用いている。走査プローブ顕微鏡で形状像と位相像を取得することにより試料の状態の把握が可能である。特に、位相像ではグラフェンの層数に由来するコントラストが観

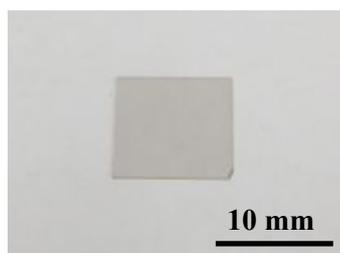


Fig. 4 Graphene on SiC substrate

察されるため、ナノオーダー分解能での層数分布の観察が可能である。また、顕微ラマン分光法では、分解能1 $\mu$ m程度でグラフェンの層数分布や内部応力に関する情報が得られる。主に、この2つの手法を用いて作製条件の最適化を行っている。

### 3. 高品質グラフェン形成に向けて

SiC上グラフェンは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で有りながら、グラフェン作製技術の中ではマイナーな位置に有る。その主な原因は、高温加熱が必要で再現性に乏しく、安定した形成が行えないこと、また、形成されたグラフェンの膜質が他の手法（剥離法、CVD法）に劣ることに因る。我々は、膜質の評価法を確立し、さらに、グラフェンの成長メカニズムを解明することにより、高品質、均一な単層単結晶グラフェンの作製技術の確立を試みた。

本節では膜質の評価技術として顕微ラマン分光法を用いたグラフェンの層数評価手法と走査プローブ顕微鏡法を用いた成長メカニズム解明について述べ、高品質グラフェン実現への道筋を示す。

#### 3.1. 顕微ラマン分光法による層数評価技術

ラマン分光法は、カーボン系材料の評価に標準的に用いられている手法であり、グラフェンにおいても層数や膜質の情報を得るためには欠かせない手法である。グラファイト構造に由来するラマンスペクトルには、D-peak(1350 $\text{cm}^{-1}$ 付近)、G-peak(1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近)、2D-peak(2700 $\text{cm}^{-1}$ 付近)の3つのピークが知られている。Fig. 5 (a)に示すように、SiC上のグラフェンではSiC基板に由来するスペクトル成分がD-peak、及び、G-peakに重なり解析が困難である。Fig.5(b)は熱処理前のSiC基板のスペクトルを用いて基板のスペクトル成分を差し引いたスペクトルであるが、1300-1600 $\text{cm}^{-1}$ にかけて通常のグラファイトでは見られないスペクトル成分が存在する。これは、高温での熱処理で基板のSiCが変成した結果であると考えられる。その影響は、グラフェン中の欠陥に由来するといわれているD-peakにおいて無視できないほど大きく、熱処理による基板の変成の影響の考慮がSiC上グラフェンの欠陥の評価において、今後、重要となることを示唆している。

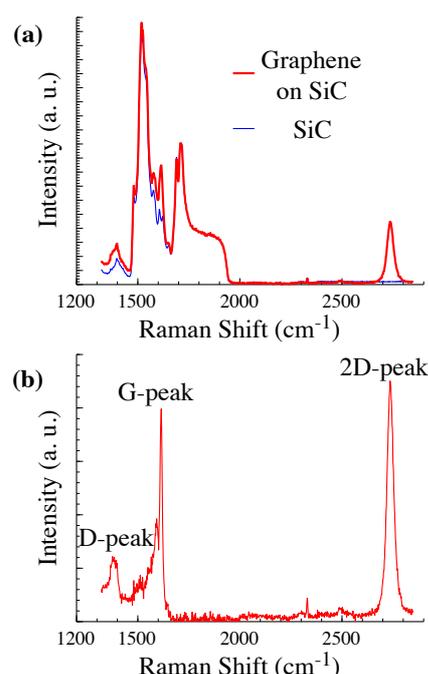


Fig. 5 Raman spectra of graphene on SiC  
(a) SiC spectra with/without graphene,  
(b) Graphene spectrum after subtraction

幸いグラフェンの主要な特性を反映するG-peakは、基板効果を差し引けばピーク位置、半値幅等の各種物性を反映する定量値を導出することは可能である。また、2D-peakは基板の影響を受けないため精密な計測が可能である。特に、2D-peakは層数によりその形状が大きくなることから知られており、この特性を用いてグラフェンの層数評価が可能である。SiC上グラフェンでは、半値幅が40 $\text{cm}^{-1}$ 以下で有れば単層グラフェン、40 $\text{cm}^{-1}$ 以上であれば2層あるいはそれ以上のグラフェンという区別が可能である。しかし、ラマン分光法では、我々が用いている顕微ラマン分光法でもレーザー焦点の大きさと空間分解能が制限されるため、不均一性を含むグラフェンでは一般的な解析手法に限界がある。特に、SiC上グラフェンは高温で形成するため、熱応力が存在しピーク位置がシフトすることが知られており単純な解析が適用できない場合がある。我々は、SiC上グラフェンの顕微ラマンスペクトルの詳細な解析を行い、G-peak位置と2D-peak位置の相関を取ることで層数評価が可能であることを見いだした。Fig.6は超高真空中加熱で作製した2-4層グラフェンとAr雰囲気中加熱により作製した1-2層グラフェンの2D-peak位置とG-peak位置との相関を示したグラフである。グラファイトのラマンスペクトルピークは膜中の応力により比例的にシフト（圧縮応力により高周波数側にシフト）することが知られており、図中の点線は無応力状態のグラフェンからの圧縮応力によるピーク位置のシフトを示している。層数に依存

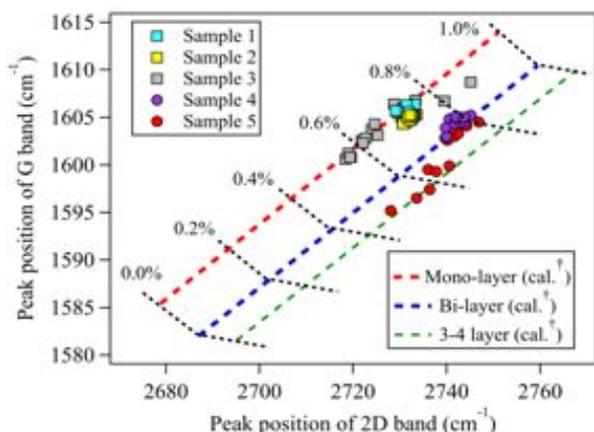


Fig. 6 Plots of the positions of 2D band peaks v.s. positions of G band peaks of graphene on SiC

して原点(0.0%)が異なるため2DとGの相関を取ることでよりグラフェンの膜厚を同定することが可能である。(18) Fig.6の結果からも判るように、一部の試料ではピーク位置が測定点により大きく違う場合がある。これは、SiC上グラフェンの応力分布が不均一であることを示しており、このような場合には、ピーク位置や半値幅が層数等の指標としては不適切となることを示している。我々の手法では、ピーク位置の相関を取ることでより正確に層数を判断することが可能である。また、顕微ラマンマッピングにより得た多数の点を解析することにより層数の割合等のグラフェン作製技術の向上に欠かせない情報を得ることが可能である。

顕微ラマン分光法は、グラフェン層数同定、及び、その分布の可視化におおいに威力を発揮する手法である。本節で示した層数や応力に関する情報以外にも、グラフェンの高品質化に欠かせない欠陥の定量評価(D-peak)や、キャリア密度評価(G-peak)等々に適用できる可能性があり、今後の課題である。

### 3.2. グラフェン成長メカニズム解明

走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いれば、顕微ラマン分光法では詳細が判らない、ナノオーダー分解能のグラフェン像を得ることが可能である。Fig.7は主に単層のグラフェンが形成されている試料表面の走査プローブ顕微鏡像である。(a)形状像からステップ-テラス構造に覆われていることが判る。これは、下地のSiC基板の結晶構造に由来している。(b)位相像では一部に暗いコントラストの領域が観察される。これは顕微ラマン分光法等との対応から2層領域であることが判っている。完全な単層グラフェンを実現するためには、この2層領域の形成メカニズムを解明することが重要である。そこで、2層領域が形成される条件を探索するため、SPM像の詳細な解析を行った。

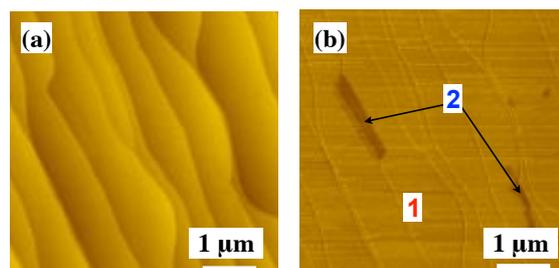


Fig. 7 SPM images of graphene on SiC  
 (a)Topography、(b)Phase (1820°C, Ar600Torr)

SPM形状像中のステップ高さを計測し2層グラフェンを含むステップと含まないステップ高さに分類を行った。その結果をFig.8に示す。SiC結晶の1層分の厚さは0.25nmであり、ステップ高さはSiC層数として規格化して有る。解析に用いた試料ではステップ高さとしては4層分(1nm)と5層分が多数を占め、その次に2層が多く、その他は例外的である。また、特徴的な点として偶数層ステップ(2,4,6,8層)では2層グラフェンはほとんど観察されないのに対して、奇数層ステップでは2層グラフェンが観察される点である。この実験で用いたSiCは4Hというポリタイプの基板であり、2層、4層等の偶数層ステップに比べて奇数層ステップは熱力学的に不安定であることが予測される。また、SPM画像の解析結果からは、5層以上のステップが不安定であり、ステップ端を起点として下側のテラス部分に2層領域が形成されていることが判った。グラフェン形成には基板からSiが脱離(昇華)する必要が有るが、基板表面がグラフェンに覆われてしまうとSi原子はグラフェンを透過することが出来ないことから成長は停止する。しかし、ステップ端の様にテラス部分に比べて不安定な場所では、優先的に熱分解が起こるため、ステップ端の移動がグラフェン形成の鍵を握ることが推測される。本解析結果は、ステップ端の安定性が2層目のグラフェン形成に大きな影響を与えていることを示唆している。またこの結果は、ステッ

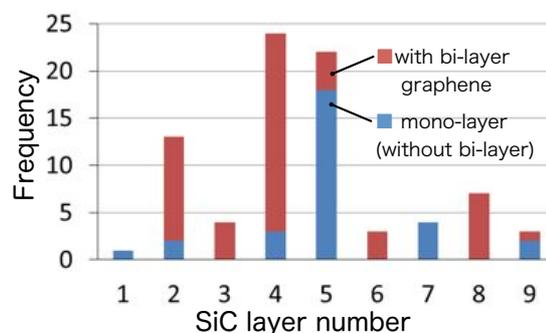


Fig. 8 Histogram of step heights

ブ高さを低く抑える（1nm以下）により、2層目のグラフェン形成を抑制できることも示唆している。

SPM像の詳細な解析からグラフェン成長のメカニズムの一端を解明することが出来た。これを高品質高均一なグラフェン形成に応用することが次の課題である。

### 3.3. 高均一単結晶単層グラフェン

顕微ラマン分光法や走査プローブ顕微鏡を用いた膜質評価技術を活用して単層グラフェンの作製条件の最適化を進めた。これまでの他研究機関での検討結果では、ステップ端での2層目グラフェンの形成は不可避であった。我々は、成長メカニズムの解析を通して、ステップ高さを制御することにより、2層目のグラフェン形成を抑え高均一な単層グラフェンの形成が可能ではないかとの見通しを得て検討を進めた。ステップテラス構造を有する表面ではラフネスは主にステップ高さにより規定される。例えば、ステップ高さをhとするとrmsラフネス

値は $h/2/3$ となる。平均ステップ高さが1nmである表面のrmsラフネスは概ね0.3nmと計算可能である。ステップ以外のラフネスが0.3nmであると仮定すると、自乗平均を取ると0.42nmのラフネスとなる。従って、概ね0.5nm以下の表面ラフネスを実現すれば、ステップ高さも1nm以下に抑えられることが予測される。このような、指針に従い加熱条件の最適化を行った。

その結果、Fig.9(a),(b)に示すような高さの低い(0.5nmと1nm)ステップが整然と並ぶ表面を実現することが可能となった。この試料は、Fig.10に示すように顕微ラマン分光法によるマッチング結果で2D-peakの半値幅が $40\text{cm}^{-1}$ 以下で良く揃った単層グラフェンであることが確認された。10mm角の試料の全面で同様な単層グラフェンが形成されていることも確認され、高均一な単結晶単層グラフェンの作製に成功した。

最適化された形成条件のマージンは狭く、Fig.9(c),(d)に示すように、わずかに異なる条件で作製すると、2層が多く形成されてしまうことも判っている。今後は、このマージンの拡大が課題である。

### 4. グラフェン複合物性デバイス実現に向けて

グラフェンには電子物性のみでなく、機械特性等のいくつかの優れた物性が確認されている。単独でも優れる物性を複合的に活用することに新たな機能デバイスの開発に繋がることを期待される。我々は、このような複合物性デバイスの実現を目的に検討を進めている。まずは、ナノレベルでの各種物性の評価法を確立し、その中から複合的な物性現象を探索するという手順で研究を進めている。

走査プローブ顕微鏡は、ナノプローブを用いて各種材料の非常に広い領域に渡る物性の計測が可能な装置系である。そこで、この特性を利用してグラフェンの各種物性研究に適用している。本節では、これまで行った各種検討の内、グラフェンのナノ摩擦特性と導電性ナノプローブを用いたグラフェンとのコンタクトコンダクタンス特性について述べる。

#### 4.1. グラフェンのナノ摩擦特性

グラファイトの摩擦係数は小さく、既に潤滑材として活用されている。しかし、ナノ領域での摩擦の定量的な検討はほとんどなされておらず、未知の領域である。摩擦には各種の要因（表面形状、表面状態、環境条件、プローブの状態等々）が複合的に関連しており定量的な取り扱いには非常に難しい。SiC上グラフェンは原子レベルで平坦なSiC結晶上にやはり原子レベルで平坦で膜厚が良く規定されたグラフェンが乗っている系である。さらに、グラフェンの表面は化学的に不活性であり、摩擦を調べるには理想的な系である。Fig.11に、SiC上グラフェンの形状像と摩擦像を示す。ステップ端では形状効果によ

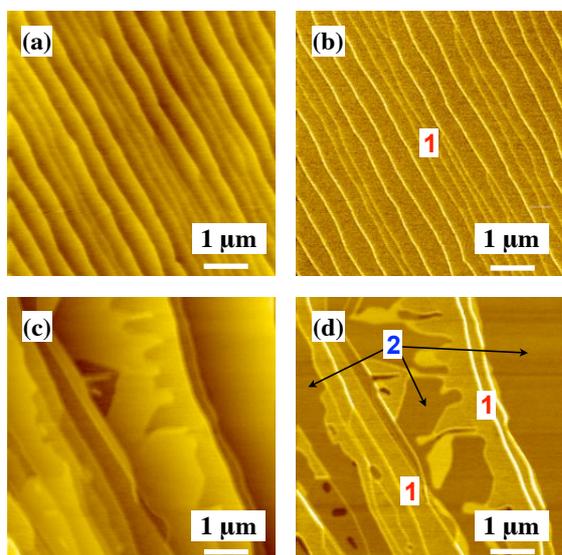


Fig. 9 SPM images of graphene on SiC  
 (a)Topography、(b)Phase (1625°C, Ar100Torr)  
 (a)Topography、(b)Phase (1650°C, Ar100Torr)

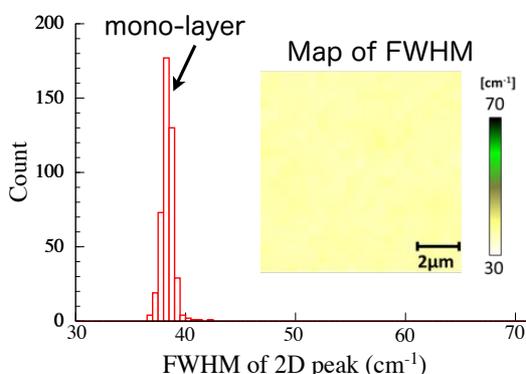


Fig. 10 Raman mapping results of highly uniform single-crystal graphene on SiC

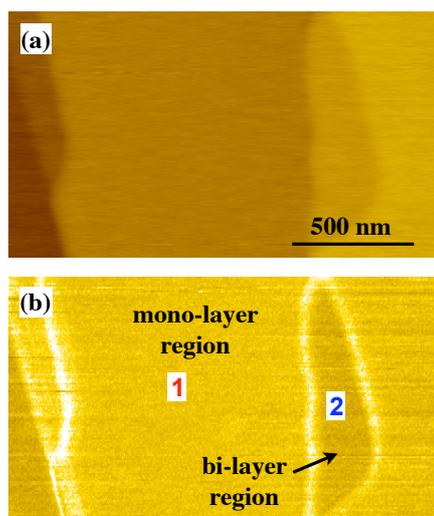


Fig. 11 SPM images of graphene on SiC  
 (a)Topography、(a)Friction

り摩擦が顕著に増大しているが、テラス内では極めて均一な摩擦特性を示している。興味深い点は、層数コントラストが見られる点であり、摩擦像を用いてもグラフェンの層数を可視化することが可能である。この試料は大部分が単層グラフェンで覆われており、わずかに2層の領域が観察される。2層領域の方が摩擦力が小さく観測され、摩擦係数は2層の方が1層に比較して小さい。これは、グラファイトの層間結合力が小さく横方向に互いに滑り易い状況にあるためと思われる。

マクロ領域では摩擦力は接触面積に依らないとされているが、ナノ領域ではこの考え方は当てはまらない。ナノ領域での摩擦はプローブと試料の接触面積に比例すると予測されるが、これを明確に示した例は無い。そこで、この点について検討を行った。Fig.12にナノプローブと試料の接触状態の概略図を示す。先端半径 $R$ のプローブがコンタクトフォース $P$ で試料に接触させ走査すると $F$ という摩擦力(friction force)が発生する。接触部の半径を $a$ とすると接触面積は $\pi a^2$ で表される。接触面積はコンタクトフォースと相関があり、Hertzの接触モデルを適用すれば弾性領域では接触面積はコンタクトフォースの $2/3$ 乗に比例することが判る。しかし、SiC上グラフェンは非常に堅い基板(SiC:ヤング率450GPa)の上に柔らかいグラファイト層(c軸方向ヤング率30GPa)が乗る系であり、単純に $2/3$ 乗に比例する訳ではない。Fig.12の右側に示すようにコンタクトフォースが小さい状態では、上のグラフェン層のみが応力を受けることになり、フォースの増大に従い基板のSiCも応力を受けることになる。つまり、コンタクトフォースに依存して実効的な弾性率(ヤング率)が変化することになる。Fig.13(a)には1~3層のSiC上グラフェンと先端半径10nmのナノプローブの接

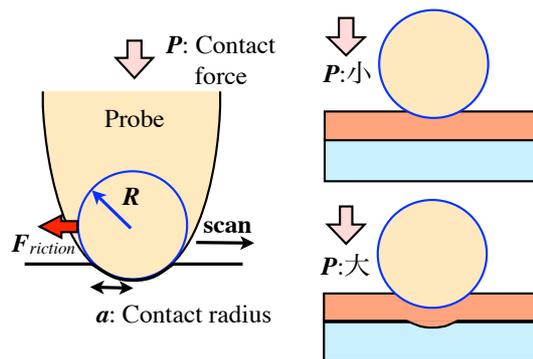


Fig. 12 Schematic of physical contact of nanoprobe on sample  
 Left: Probe and sample,  
 Right: Sample covered with thin film

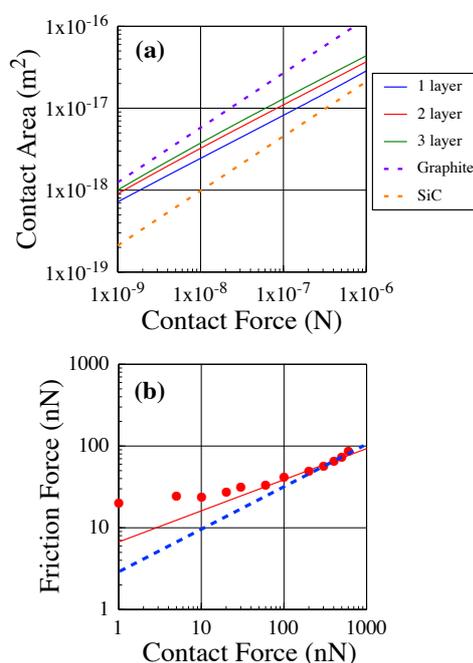


Fig. 13 (a) Estimated contact areas of nanoprobe and graphene on SiC, (b) Contact force dependence of graphene friction force

触面積を計算した結果を示す(実線)。点線はグラファイトのみの場合、SiCのみの場合の計算結果を示しており、これは $2/3$ 乗に比例する。走査プローブ顕微鏡のコンタクトフォースの典型的な値である1nNから1 $\mu$ Nの領域では、グラフェンと基板の中間的な弾性率を示すことが判る。摩擦力は摩擦像の往復測定を行い、行きと帰りの摩擦(ラテラルフォース)信号の差を取り、検出器の変位感度係数とカンチレバーの曲げバネ定数から求めることが可能である。このようにして定量測定したグラフェンのナノ摩擦力をFig.13(b)に示す。図中の点線はFig.13(a)で計算したグラフェンのコンタクト面積のフォース依存性から推測した摩擦特性を示す。コンタク

トフォースが小さい領域では弾性理論から求めた依存性から大きなずれがある。図中実線はプローブと試料の吸着力を考慮して実験結果を補正した結果であるがまだ多少のずれが見られる。この原因としてはグラフェンの変形（しわ）が考えられるが、その説明は今後の課題である。

グラフェンとプローブのナノ摩擦力はほぼ接触面積に比例しHertzの接触モデルで説明が可能であることが判った。従来、マクロ領域の摩擦係数は接触面積に依存しないという仮定に基づき単位の無い係数として扱われている。また、摩擦力は垂直抗力（コンタクトフォース）に比例するとされている。しかし、ナノ領域では摩擦力はコンタクトフォースには比例せず、摩擦係数も接触面積に依存する係数(N/m<sup>2</sup>)であることが明らかとなった。今後は、摩擦係数の定量化（層数依存性、材料依存性）が課題である。

#### 4.2. 導電性ナノプローブのコンタクト特性

グラフェンのデバイス化の課題として金属電極とのコンタクトの問題がある。カーボンナノチューブのデバイスでも問題となった様に、ドーピングによりキャリア密度を増やしてオーミックコンタクトを得ることは不可能であり、金属との直接的な接合によりコンタクトを形成する必要がある。しかしながら、これまでの各種の検討から、グラフェンと金属電極とのコンタクトはオーミック的（整流特性は無い）ではあるものの非常に高いコンタクト抵抗値を示すことが判っている。これは、グラフェンが両極性（電子も正孔もキャリアとして存在できる）であることと常にある程度の実効的なキャリア密度が有ること（明確な空乏層が存在しない）によるものと思わ

れる。現状では、グラフェンと金属とのコンタクト特性についてはほとんど判っていない状態であり、デバイス化へ向けてはまず解決しなければいけない課題である。通常、グラフェンと金属電極のコンタクト特性の研究は、ミクロスコピックなデバイス構造を作製して行う。これは、多くのグラフェン研究が剥離グラフェンを用いて行っていることにより制約である。我々は、SiC基板上に均一なグラフェンを作製する技術を有するため、大面積のグラフェン試料を用いることが可能である。そこで、走査プローブ顕微鏡を用いて導電材料とグラフェンとのコンタクト特性の取得を試みた。

SiC上グラフェン試料を試料台に金属板を用いて固定して表面からコンタクトを取るによりグラフェンとの電気的接触を確保している。グラフェンのシート抵抗は数〜数十kΩ/□であるため、半絶縁SiC基板を用いれば基板を流れる電流は無視することができる。また、均一なグラフェンが形成されていれば、グラフェンの下のバッファ層（0層カーボン）により基板から絶縁されておりn-type基板を用いても基板へは電流が流れないことが確認済みである。ここで、導電性プローブを用いてグラフェンとの電流-電圧特性を測定すれば、グラフェンとプローブとの接触コンダクタンス（抵抗）を導出することが可能である。例えば、典型的な金属コート電極の先端半径20nmを仮定し100nNのコンタクトフォースでSiC上グラフェンに接触させると接触半径は2nm程度であり、グラフェンと導電材料とのコンタクト抵抗率を1μΩ cm<sup>2</sup>と仮定すると、コンタクトコンダクタンスは約0.1μSとなることが推測される。この値はシート抵抗から予測されるグラフェン膜のコンダクタンス値（100μ〜1mS）に比べて小さい。すなわち、ナノプローブを用いたコンダクタンス測定では、その接触コンダクタンスのみが計測されることになる。

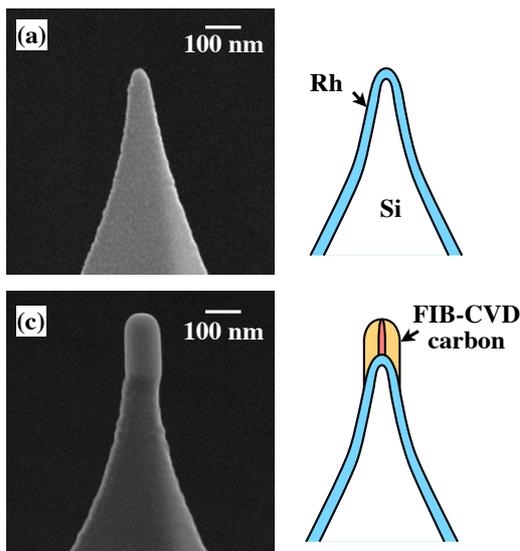


Fig. 14 Conductive nanoprobes for SPM  
(a) Commercial metal coated probe,  
(b) FIB-CVD probe

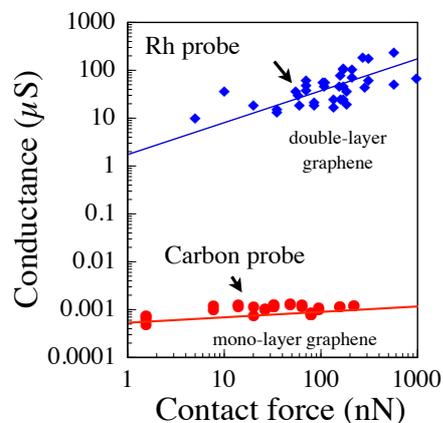


Fig. 15 Force dependence of contact conductance between conductive probes and graphene

Fig.14にコンタクトコンダクタンス測定に用いたナノプローブの走査電子顕微鏡像とその概略図を示す。通常は市販の金属(Rh)コートプローブを導電性ナノプローブとして用いている。この先端部に集束イオンビーム化学気相成長 (FIB-CVD) 法によりナノカーボンを堆積したナノプローブを作製した。FIBで照射されるGaイオンはほぼ100%カーボン構造体中に残留しコアを形成している。このGaコアには導電性があるため、導電性ナノプローブとして用いることが出来る。この2種類のプローブを用いてSiC上グラフェンとプローブのコンタクトコンダクタンスを測定した。Fig.15にコンタクトコンダクタンスのコンタクトフォース依存性の計測結果を示す。Rhプローブの測定に用いた試料は超高真空中で作製した2層グラフェンである。カーボンプローブの測定にはAr雰囲気中で形成した単層グラフェンを用いている。(なお、単層グラフェンのRhプローブに対するコンタクトコンダクタンスも2層とほぼ同様の結果を示している。) Rhプローブを用いた場合、コンタクトコンダクタンスはコンタクトフォースの2/3乗(図中実線)にほぼ比例している。これは、接触面積によりコンダクタンスが決まっていることを示している。推定したコンタクト抵抗率<sup>(19)</sup>は $7\text{n}\Omega\text{cm}^2$ と非常に小さく、これまでの報告には無い良いオーミックコンタクトが形成されていることが判った。一方、FIB-CVDプローブではコンタクトコンダクタンスはフォースに依存せずほぼ一定となっている。これは、FIB-CVDプローブのコンタクト部分はあらかじめ形成されたGaコアにより規定されているためと推測される。すなわち、実効的なコンタクト面積がコンタクトフォースに依存しないためと思われる。以上の様に、プローブの材質を変えることにより全く異なるコンタクト特性を得ることが出来た。FIB-CVDプローブのコンタクト特性はRhプローブに比べると非常に悪い結果となっているが、デバイス特性から計測されているコンタクト抵抗率 ( $10\text{-}100\mu\Omega\text{cm}^2$ 程度) と比較する

と同程度のコンタクト抵抗率であり、むしろ、Rhプローブとグラフェンのコンタクト抵抗率の低さが際立っている。この低いコンタクト抵抗率の原因を解明することが今後の大きな課題である。

また、グラフェンのナノプローブによる電子物性探索の途上で、既に電子-機械の複合物性デバイスの萌芽となりうる現象(原子層スイッチ現象)を見いだした。<sup>20)</sup>原子層スイッチ現象はSiC上グラフェンのステップ部でプローブの走査に伴いコンタクトコンダクタンスが $10^5$ 程度変化する現象である。Fig.16に示すようにSiC基板上的ステップ部を横切ってプローブをスキャンするとグラフェンとプローブとのコンタクトコンダクタンスが大幅に変化してステップを下る動作ではONからOFFへ、ステップを上る動作ではOFFからONへ変化する現象である。一定のコンタクトフォースで走査しているにも拘わらずOFF状態ではON状態に比べてグラフェンの高さが高く観測されることからグラフェンの一部がバックリングを起こして基板から浮き上がっていることがこの現象の原因であると推測される。今後の詳細なメカニズム解明も含めてデバイス化の検討を行う予定である。

## 5. おわりに

グラフェンの新機能デバイスの開発を目指した研究について述べた。まだ研究は端緒についたばかりであり、ようやく基盤技術ともいえる作製技術、評価技術の基礎ができた状況である。作製技術については、高均一な単結晶単層グラフェンの実現に成功し、今後、この研究成果を広く用いることが可能となればと期待している。また、顕微ラマン分光法を用いた評価技術により、グラフェン膜質の基本的な評価技術の確立が行えた。今後はさらに詳細な物性評価に適用出来るように技術の精度を上げていく必要がある。走査プローブ顕微鏡を用いた物性評価は、多くの物性が計測可能であるという装置の特性から取り組むべき課題が多く、まだ検討の入口に立った状態である。その中で、電子-機械物性の基本的な検討を行い、その中から複合物性デバイス応用に向けた萌芽が得られた。今後は、この萌芽(原子層スイッチ現象)も含めた広い領域での物性探索を継続していきたい。また、デバイス化に向けた大きな課題として、グラフェンに特化したデバイス作製技術を構築する必要がある。グラフェンは基板に載せるだけで電界効果特性が計測可能である希有な系であると同時に、外界からの影響を受けやすく、その影響の制御がグラフェンのデバイス化の鍵を握ると思われる。グラフェンに影響を与えない加工(エッチング、膜堆積)技術、キャリア密度制御技術やパッシベーション技術の検討を行う必要がある。なお、本稿にまとめるにあたりご協力を頂いた学生諸君と共同研究でお世話になった山口浩司氏、日比野浩樹

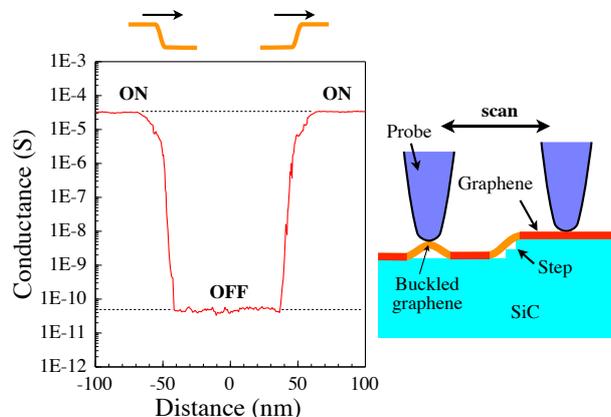


Fig. 16 Current switching of graphene at atomic step

氏、影島博之氏をはじめとするNTT物性科学基礎研究所の関係各位に感謝する。なお本研究の一部は科研費(22310086, 21246006)の補助を得て行われた。

### 参考文献

- (1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666 (2004).
- (2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438, 197 (2005).
- (3) K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer: Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146, 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.* 100, 016602 (2008).
- (5) C. Bai and X. Zhang: Klein paradox and resonant tunneling in a graphene superlattice, *Phys. Rev. B* 76, 075430 (2007).
- (6) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321, 385 (2008).
- (7) S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau: Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* 92, 151911 (2008).
- (8) F. T. Vasko, and V. Ryzhii: Photoconductivity of intrinsic graphene, *Phys. Rev. B* 77, 195433 (2008).
- (9) A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima: Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems, *Phy. Rev. B* 50, 17487 (1994).
- (10) P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter: Epitaxial graphene on ruthenium, *Nature mat.* 7, 406 (2008).
- (11) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong: Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457, 706 (2009).
- (12) A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen and A. Van Tooren: LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, *Surf. Sci.* 48, 463 (1975).
- (13) C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer: Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem B* 108, 19912 (2004).
- (14) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* 313, 951 (2006).
- (15) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* 77, 075413 (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. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller, *Nature mat.* 8, 203 (2009).
- (17) H. Hibino, H. Kageshima, and M. Nagase: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 374005 (2010).
- (18) R. O. A. Iwamoto, Y. Nishi, Y. Funase, T. Yuasa, T. Tomita, M. Nagase, H. Hibino, and H. Yamaguchi : Atomic structure of epitaxial graphene islands on SiC(0001) surfaces and their magnetoelectric effects, *Microscopic Raman Mapping of Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001)*, 51, 06FD06, (2012).
- (19) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: Contact Conductance Measurement of Locally Suspended Graphene on SiC, *Appl. Phys. Express* 3, 045101 (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* (2013) to be published.