

グラフェンの高速トランジスタ応用への注目と課題

家近 泰

ナノテクノロジー・材料ユニット

1 はじめに

1-1

グラフェンの発見／半導体の限界を塗り替える可能性

グラフェンは、図表1に化学構造を示すように、炭素が形成する六角形の骨格を無限大にシート状に延ばしたものである。類似の構造を持つ物質としてカーボンナノチューブ(CNT)があるが、グラフェンはカーボンナノチューブを切り開いて無限大に延ばしたものと見ることができる。

グラフェンはグラファイト結晶の1原子面を取り出したものであ

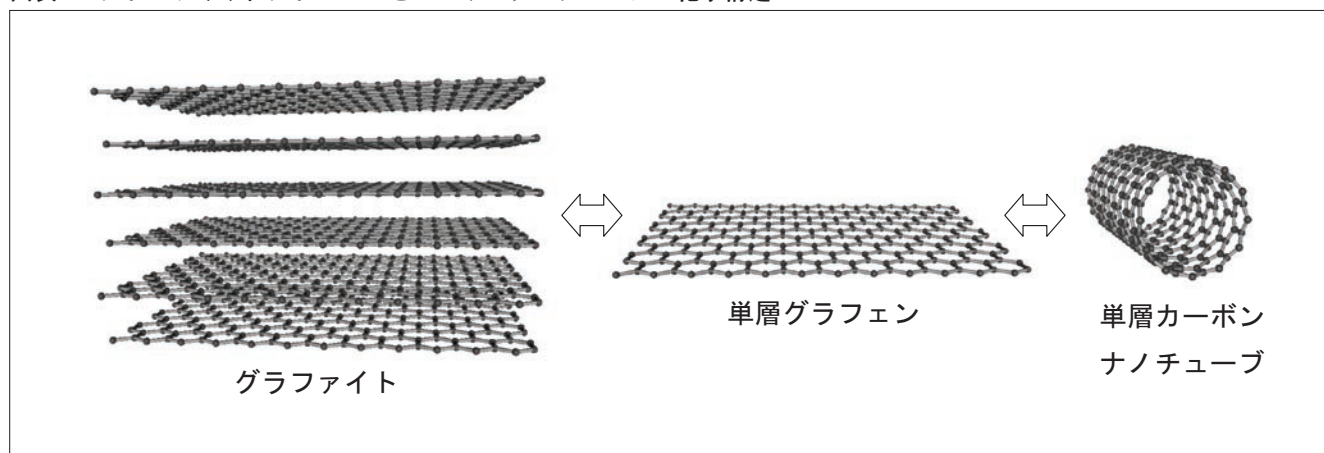
る。また、ベンゼン、ナフタレンと続く芳香族炭化水素化合物をどこまでも押し広げた究極の化合物でもある。そのような意味でグラフェンの構造自体は良く知られていたものであり目新しいものではない。しかし、グラフェンは1原子層分の厚みしかない2次元物質であるため、最近まで単離されていなかった。

2004年、Geimらは、高配向性の無水グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)の表面を粘着テープで剥離し、剥離した薄膜の表面をさらにまた剥離するという単純な方法でグラフェンの薄片を取り出すことに成功し

た¹⁾。この報告以降、グラフェンの電気・電子的、機械的また化学的な性質に驚異的な特徴があることが明らかになり、さまざまな分野で研究が急速に広がっている。その中で特に重要な特徴は、室温の電子移動度^{注)}が驚くほど高かったことである。電子移動度は固体中での電子の速さの目安であり、高い移動度の材料を用いることが高速トランジスタの実現にとって

注：移動度とは固体中での電子などの荷電粒子の動きやすさを表す特性で、移動度が大きいほど荷電粒子の速度を大きくできる。

図表1 グラファイト、グラフェンとカーボンナノチューブの化学構造



科学技術動向研究センターにて作成

重要である。グラフェンが単離された当初、電子移動度は $\sim 10^4$ cm²/V·secと報告され、これは代表的な半導体であるシリコンの1350に比べておおよそ1桁高く、高い電子移動度を持つことで知られているGaAsの8600と比べてほぼ同等である。最近ではサンプルの作製方法の改良によりさらに1桁高い移動度も実現されている。このことから、従来のトランジスタの電子走行層にグラフェンを用いることで、これまでの半導体の限界を超える高速トランジスタが実現できるのではないかと期待が高まっている。

また、このような期待が高まる背景にはシリコンLSIに限界が見え始めていることも大きく影響している。CMOS技術を核とする現状の大規模集積回路(LSI)は長年LSIプロセスの微細化により大幅な性能向上を達成してきた。つまり、LSIに含まれるトランジスタを微細化し、同時にトランジスタの動作電圧を下げることで、消費電力を増大させずに、動作速度と集積規模を向上させることができる(スケーリング則)。シリコンLSIは1970年代初めから30年間でトランジスタの数は10万倍、動作周波数は3万倍という驚異的な伸びを示した。この結果、化合物半導体のトランジスタの研究は当初考えられていたようには盛んではなくなった。しかし、最近ではシリコンLSIの微細化はあまりにも進み、その限界が近づいていると考えられている。そこで微細化以外でLSIの性能を向上させる方法として、シリコンより格段に移動度が大きいCNTやグラフェンを用いる方法が大いに期待されている。

このような事実を踏まえて、国際半導体テクノロジーロードマップ(ITRS)委員会では今後のLSIの性能向上に有望となる技術や材料に、CNTやグラフェンを含むカー

ボン系材料も候補として加え実現性を検討している。ただし、2009年の会合では、これらのカーボン系材料に対して、実現の目標となる時期としては、とりあえず2019年以降として検討を進めることが示されている²⁾。これは、グラフェンは高い可能性を秘めているが、研究・開発はまだ基礎的な段階にあり、実用化のためには多くの技術的課題を解決しなければならず、長い開発期間が必要なことを示している。

たとえば、グラフェンの作製方法については、いくつかの新しい方法が試みられてはいるが、トランジスタに関する報告に用いられている作製方法は、いまだにほとんどがHOPGから粘着テープで単離する方法を用いるものである。これは、高い特性のグラフェンを得るための実用的な方法がまだ開発されていないためである。

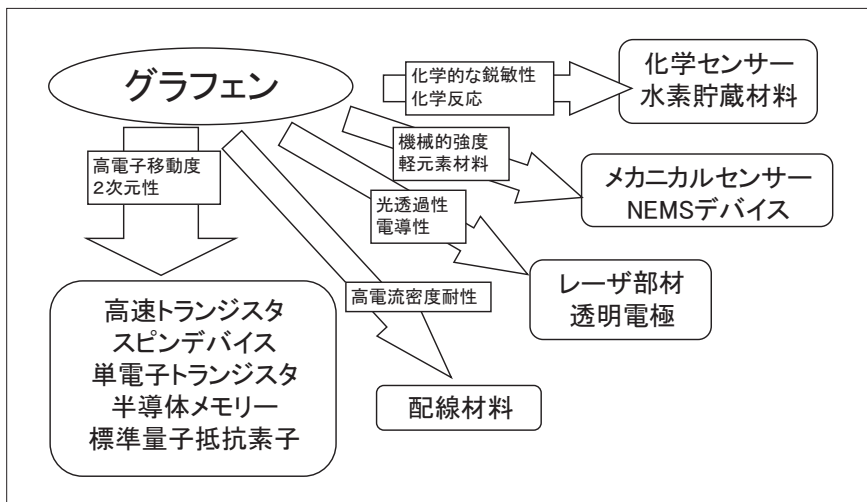
このレポートでは、グラフェンの全般的な特徴を紹介し、グラフェンのこれまでの作製技術、グラフェンを用いたトランジスタの研究、高速トランジスタの実用化に向けての今後の課題について説明する。

グラフェンの応用分野

現在、グラフェンが最も注目されている特徴は移動度の高さであり、そのため高速トランジスタへの応用を念頭に置いた研究が盛んである。もちろん、グラフェンは移動度以外にも特徴的な性質を持っており、それを利用した応用研究も進んでいる。以下にそのいくつかの具体例を挙げる。グラフェンの応用研究分野の広がりについては図表2に模式的に示す。

- (1)グラフェンは熱伝導率とヤング率も大きく、これらの値は現在知られている物質の中で最高である(図表3)。ヤング率が高いことと炭素という軽い元素からできていることも有利であり、グラフェンを用いたNEMS(Nano Electromechanical System: 電氣的に駆動するナノメートルサイズの機械部品)は高い振動応答性を示すことがわかっている。
- (2)グラフェンはバルク部分がない物質であるので、グラフェンの表面への異分子の吸着がグラフェンの性質に与える影響は3次元物質に比べて大きいことが

図表2 グラフェンの特徴と応用分野



参考文献^{3~8)}を基に科学技術動向研究センターにて作成

予想される。このため、グラフェンをガスセンサーの検知部などに用いることが検討されている。

(3)グラフェンは単一のシートであるが、ヘリウムを含むほとんどのガスを透過させないと考えられている。また、この特徴を利用して、微小な開口にグラフェンでふたをし、その張力を測定する圧力センサーとしての応用などが考えられている。

図表3 グラフェンとその他の半導体との熱伝導度とヤング率の比較

材料	熱伝導度	ヤング率
	W/cm・K	10 ⁹ Pa (GPa)
グラフェン	~50	1500
カーボンナノチューブ	~35	~1000
ダイヤモンド	10~22	1050~1200
Si	1.4	131
Ge	0.6	103
SiC	4.1	450

参考文献³⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

2 グラフェンの研究の増大傾向

ここではグラフェンの研究が拡大している様子を、論文発表および学会動向によって紹介する。

2-1

グラフェンに関する論文発表件数の動向

図表4にグラフェンに関する論文発表件数の年別推移を示す。データベースとしてISI Web of Knowledgeを用い、キーワード(トピックス)を「graphene」、発表媒体を「article」と指定して検索した。2004年のグラフェンの単離の報告以降、論文数は急激に増加し、2009年は2004年の10倍以上の1800件程度の論文が発表されている。2004年以前にgrapheneの記載がある論文はそのほとんどがCNTに関するものであったが、この中にはグラフェンについての理論的な研究が散見される。

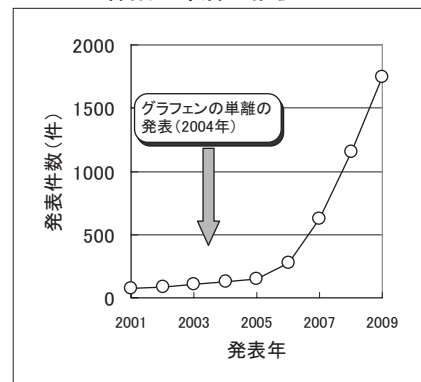
論文の内容は最近ではデバイス性能に関するものも見られるが、まだほとんどが基礎的なものである。グラフェンはまだ研究開発の初期段階にある材料であると言える。

図表5は論文発表件数について、2005年以降の国別の推移を示したものである。2009年での発表件数

の上位8カ国を選んだ。2005年から2009年にかけてこの上位8カ国のうち、ほとんどの国が10倍程度の発表件数の伸びを示している。米国は2位以下に対して2倍以上の発表件数があるが、伸び率も図表4の世界的な伸び率と比較して平均的なものであると言える。2005年~2009年の間で特に伸び率が高い国は、中国と韓国である。中国はこの間に発表件数が約20倍となり、韓国も2005年での件数はほぼ0であったが、2009年には70件程度となっている。日本からの発表件数は2005年には2位であったが2009年は4位となり、2005年からの伸び率は5倍程度である。

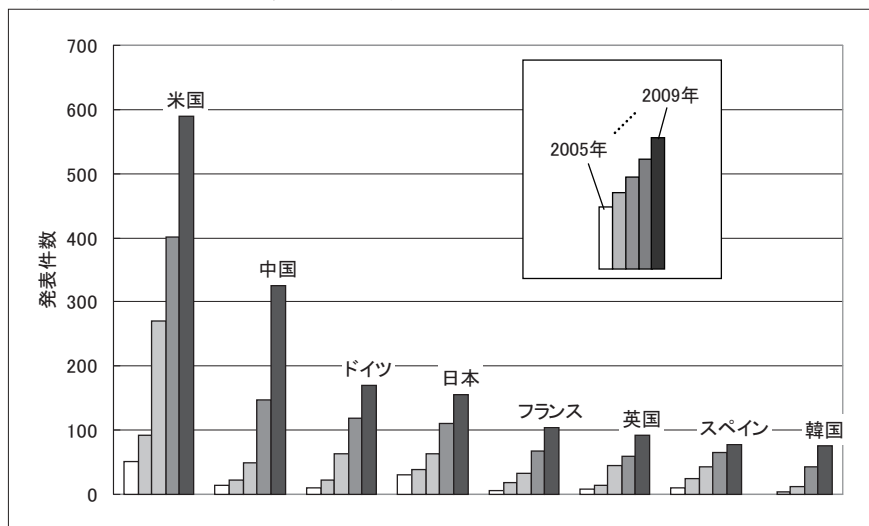
図表6に研究機関別の発表論文件数を、発表年ごとに、2009年での上位8機関についてまとめた。2009年では、とくに中国科学院が

図表4 グラフェンに関する論文発表件数の年別の推移



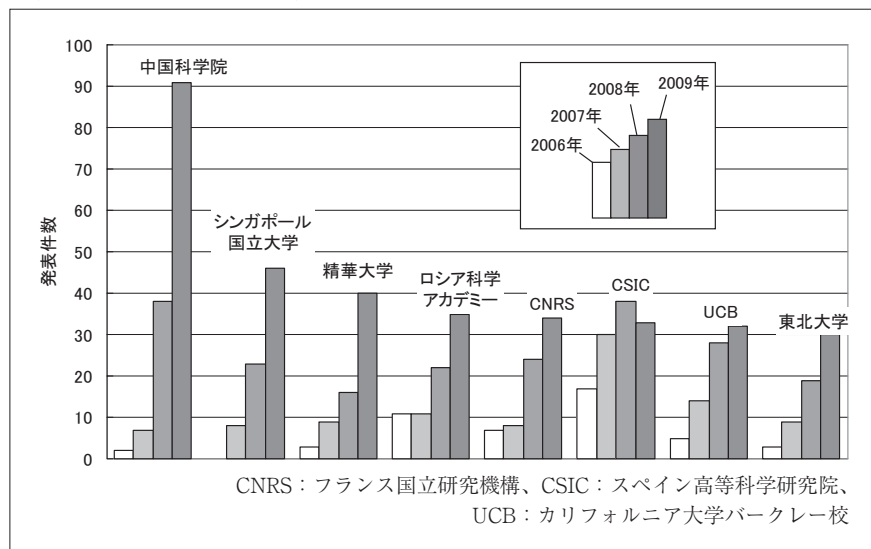
科学技術動向研究センターにて作成

図表5 グラフェンに関する論文発表件数の国別推移



科学技術動向研究センターにて作成

図表6 研究機関別論文発表件数の推移



科学技術動向研究センターにて作成

目立つ。中国の発表件数に対する中国科学院の割合は3割近くにも達し、限られた研究機関から集中して論文発表が行われていると言える。一方、米国は国別では発表件数が多いのに対して、研究機関は分散している。

2-2

グラフェンに関する日米学会発表の比較

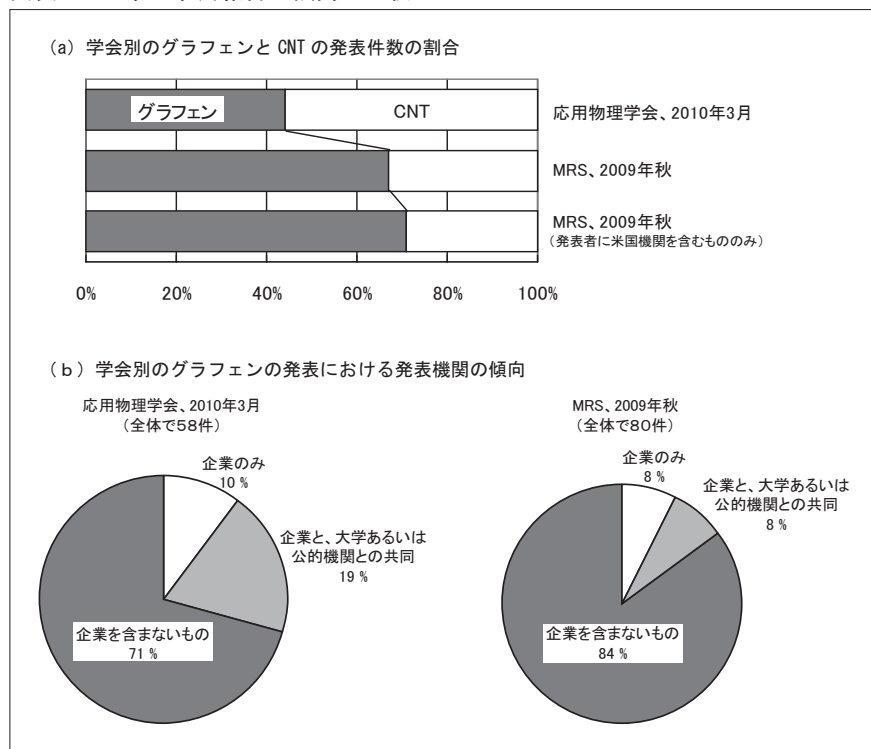
ここでは最近の日米の類似の学会での発表件数について比較する。日本は2010年春季応用物理学関係連合講演会(2010年3月、以下「応用物理学会」)を、米国はMaterials Research Society、2009年秋期ミー

ティング(2009年11月～12月、以下「MRS」)を見る。いずれも、毎年、春と秋の2回の年会が開かれている総合的な学会である。

両学会の発表件数の傾向を図表7に示す。応用物理学会ではナノカーボンの分科会で、CNT、グラフェンなどの材料の発表が行われている。今回、分科会全体で155件の発表があり、各発表の演題から重複無しに対象とする材料を分類すると、CNTが74件、グラフェン58件で、これらを合計すると132件となる。グラフェンの58件は、ほとんどが大学または公的研究機関からの発表で、企業単独の発表はNTT(株)(5件)と(株)富士通研究所(1件)のみである。グラフェンの発表内容は基礎的な物性評価が大部分である。

MRSでもナノカーボン類の大量積エレクトロニクスに関する分科会があり、合計で120件の発表があった。件数では上記の応用物理学会とほぼ同じであるが、内訳で見るとCNT40件、グラフェン80件であり、応用物理学会とは逆にMRSではグラフェンの割合が高い。さらにMRSで米国の研究機関を含む発表は、CNT23件、グラフェン56件であり、若干ではあるがグラフェンの発表件数の比率がさらに高い。ただし、グラフェンのなかで電子デバイスに関するものを演題から選び出すと6件程度で、やはり米国においても基礎的な研究がまだ大部分である。また、企業単独によるものは6件のみで、やはり応用物理学会と同様、大学や公的研究機関が多い。

図表7 日米の学会報告の傾向の比較



科学技術動向研究センターにて作成

このように全体的に言えば、グラフェンの研究はまだ基礎段階であり、大学や公的研究機関が主である。しかしながら、グラフェンの特徴を活かした高速電子デバイスの研究開発という点では、論文や口頭発表件数はそれほど多くないものの注目されるものもあり、その中でもIBM社のレベルが他を

大きく引き離している感がある。

3 グラフェンの電子的性質の特徴

ここでは電子デバイス応用への注目の要因になっているグラフェンの電子的性質を説明する。またグラフェンと同様の分野での応用が期待されているCNTについても比較の意味で簡単に説明する。

3-1

グラフェンの電子的性質

図表8に、典型的な半導体(a)とグラフェン(b)のバンド構造を比較して示す。電子は結晶中で波として伝わる。バンド構造は、結晶中

での電子の波数とエネルギーの関係を表したものである。結晶中の電子はバンドのエネルギーの低い状態(バンド構造の下)から埋めていく。一般の半導体では図表8(a)に示すようにバンドは上側と下側に分かれ、通常上側のバンドは電子がほとんどない状態で、また下側の状態は電子の空き(正孔)がほとんどない状態である。バンドの上側を伝導帯、下側を価電子帯と呼ぶ。伝導帯と価電子帯の間には電子が埋める状態がないエネルギーの範囲があり、この範囲をバンドギャップと呼ぶ。

図表8の(c)には、いくつかの半

導体の室温でのバンドギャップと移動度を示す。

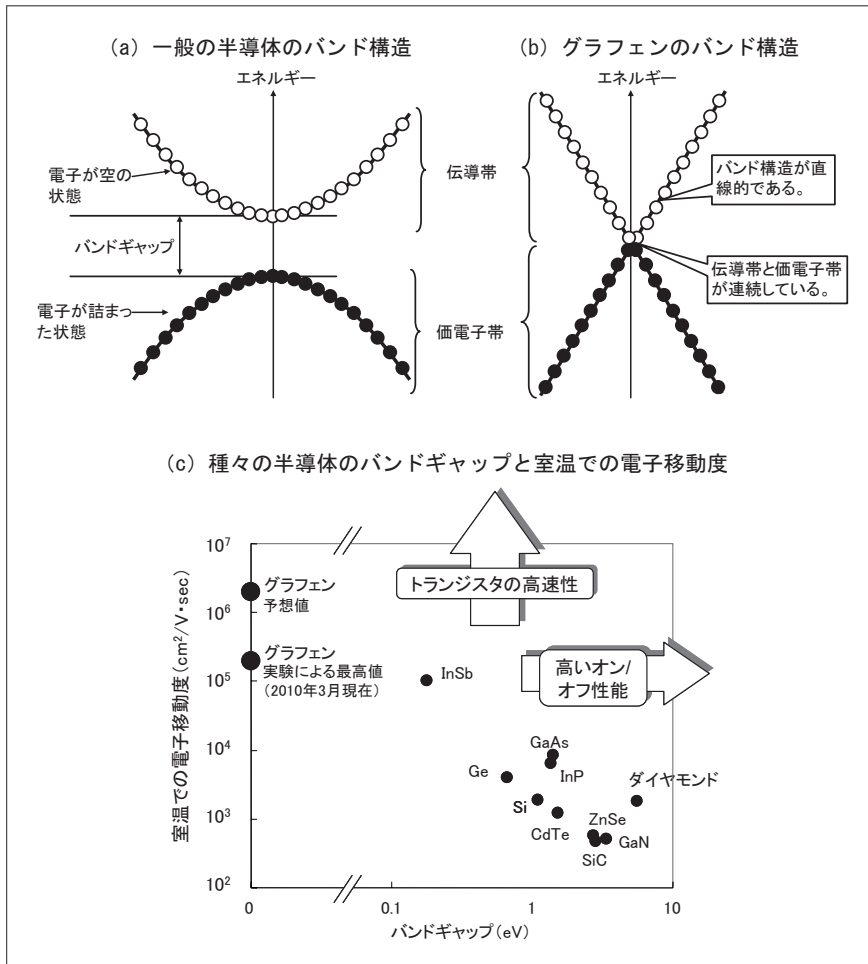
グラフェンが通常の半導体と異なる点は、

- ① 伝導帯と価電子帯が接する付近でバンド構造が直線に表される、
 - ② 伝導帯と価電子帯が連続的につながり、バンドギャップが0である、
- ことである。

①のバンド構造の特徴に関しては、通常の半導体は価電子帯の上端あるいは伝導帯の底ではバンドは放物線的に緩やかに変化する。この変化が大きいほど電子の有効質量(物質中での見かけ上の重さ)は小さくなる。しかし、グラフェンの場合はこの変化が直線的であるため、電子のグラフェン中での有効質量は0である。このことからグラフェンは非常に大きな電子移動度を示すことになる。理論的にはシリコンの1000倍もの移動度が予想されていて、実験的にも現時点までにシリコンの100倍となる $2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ が得られている^{10, 11)}。移動度が大きくなればトランジスタのスイッチングにかかる時間が短くなるため、グラフェンはこれまでのシリコンや化合物半導体の記録を塗り替える高速の半導体デバイスを実現できる材料として期待されている。この点が、グラフェンが高速トランジスタ応用に期待される理由である。なお、グラフェン是有効質量が0であることから、特殊な量子力学的現象を示す物質と言えるため、物理学の対象としても大きな関心ももたれている^{3, 11)}。

一方、②のバンドギャップの大きさが0であるということは、わ

図表8 一般の半導体(a)とグラフェン(b)のバンド構造の比較、および種々の半導体でのバンドギャップと電子移動度の比較(c)



参考文献⁹⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

ずかな熱エネルギーで電子を伝導状態に励起できることを示している。そのため、グラフェンは高い電気抵抗の状態にすることはできない。しかし、デジタル用途への応用では大きな信号のオン/オフ比を得ることが重要であり、信号強度を大きくするために、できるだけ高い電気抵抗にできることが望ましい。つまり、グラフェンのバンドギャップが0ということは、デジタルトランジスタへの応用には極めて大きな障害となる。いくつかの方法でグラフェンのバンドギャップを大きくする方法が提案されており、実験的にもバンドギャップを制御する報告がある。この点については5-1で別途説明する。しかし、バンドギャップを0より大きくすることは、グラフェンのバンド構造を図表8 (b)に示したのから変形させることにな

り、移動度が高いというグラフェンの特長を損なうことにつながりやすい。すなわち、移動度を大きく落とさずにバンドギャップを広げることが、グラフェンの技術開発の大きな課題である。

3-2

カーボンナノチューブ (CNT) との比較

CNTの基本骨格は、チューブ状であることを除いてグラフェンと同じである(図表1)。したがって、高い電子移動度など、グラフェンと共通する特徴が多い。グラフェンとCNTの差異を挙げると、以下のようになる。

① グラフェンは平面的であるため、円筒状のCNTよりも従

来の半導体プロセスとの相性が高い。

② CNTはチューブを構成する炭素原子の並び方によって金属的になったり半導体的になったりするため、実用には半導体的なCNTのみを選び出さなければならない。nmサイズの試料を選別しなければならないことは応用上の大きなネックである。最近、金属型と半導体型の作りわけ、あるいは分離方法が研究され、90%程度の純度のCNTが得られるようになってはいるが、デバイス作製の観点からは、90%という数字は高い精度とはいえない。

③ CNTは1本ずつ取り出すことができ、方向性を持つため、片方向の加工を行わなくてもすむという点が特長である。

4 グラフェンの成長方法と評価手法

4-1

種々の製造方法

ここではグラフェンを作製する主要な方法について説明する。そのなかで、比較的高いトランジスタ特性が報告されているのは、前述のようにHOPGを剥離する方法と、SiCの表面を改質する方法である。ただし、実用的な面積の均一なグラフェンを得る方法はまだ開発されていない。

4-1-1 高配向性無水グラファイト (HOPG)を剥離する方法

一般にHOPGは有機化合物を高温、高圧で処理して製造する。得られるHOPGはグラフェンが積み重なった結晶構造となっている。グラフェンとグラフェンの間には

ファンデアワールス力が働いているのみであるため、グラフェンシート間は簡単に離れる。

この性質を利用して、Geimらは粘着テープでHOPGの剥離を繰り返すことで、グラフェンを単離することに成功した¹⁾。単離されたグラフェンは適当な基板に移し取る。この方法は非常に簡便な方法であり、図表9 (a)に示す。動画サイトで実際の手順を見ることができる。また、この方法で得られるグラフェンの光学顕微鏡写真は同図(b)に示す。

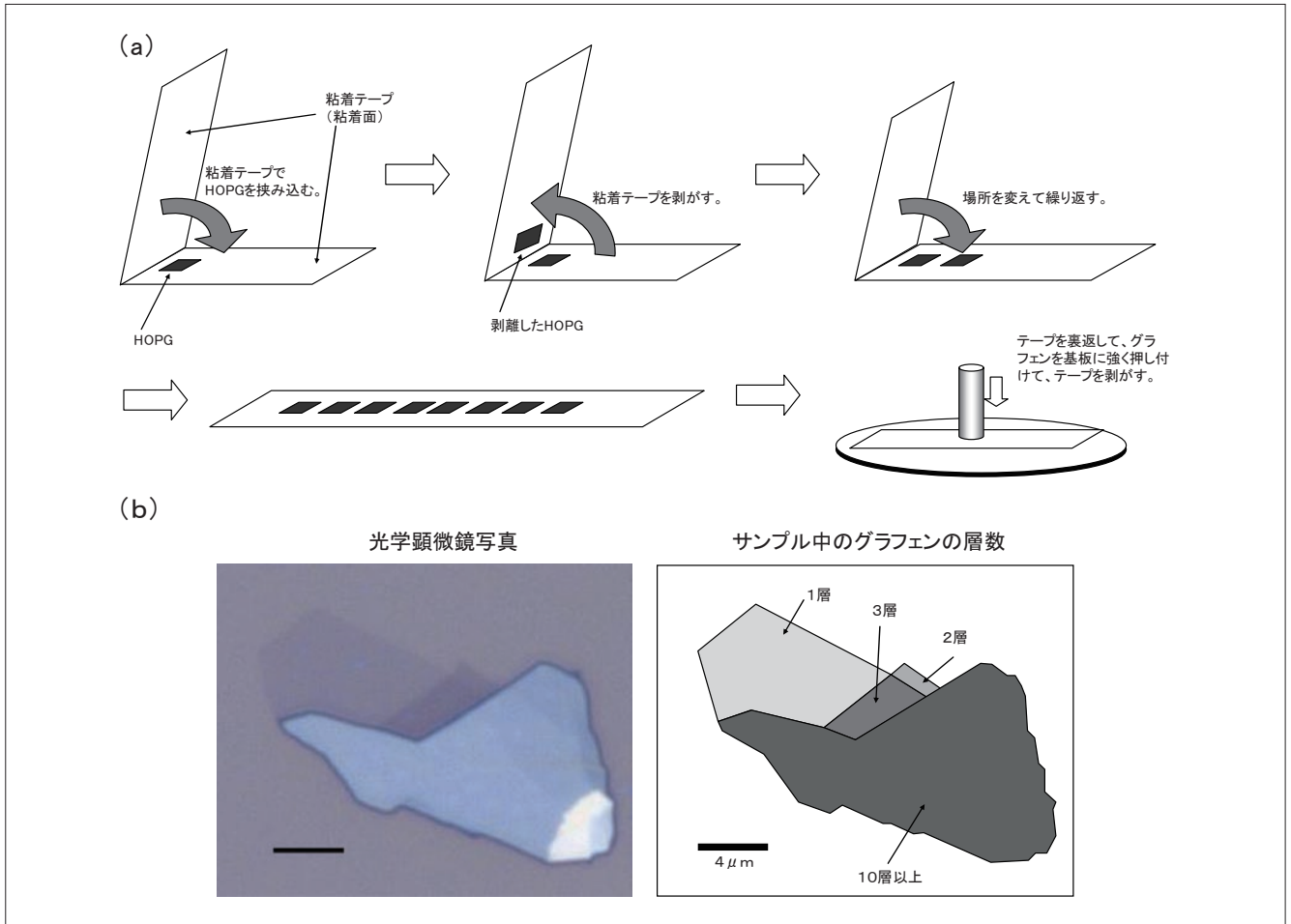
通常のHOPGの結晶性は、X線回折のピークの半値幅(ロッキングカーブ)で0.4度程度である。一般の半導体結晶ではこれより2桁ほど小さく、HOPGの結晶性は半導体結晶の観点からみると非常に低いと言える。HOPGの結晶性が低い主要因は、HOPGが多く的小さ

な結晶(ドメイン)が集まってできていて、小さな結晶の方向が揃っていないためと考えられる。したがってHOPGからグラフェンを剥離する方法では、グラフェンの大きさはドメインの大きさ以上のものは得られない。また、剥離は1分子層の精度で行うことができないため、得られるグラフェンの連続するサンプル中に、層数の異なる部分が存在することになる。図表9 (b)のように顕微鏡観察でもその様子がよくわかる。

この方法は大気中で行われ、また手作業であるため、グラフェン表面の不純物の吸着や汚染、機械的な破損などが悪影響を及ぼすはずである。ところが、これまでのところ、その他の方法による試料よりも良好な移動度が観測できることが多い。

この方法は簡便であり、得られ

図表 9 HOPG を粘着テープで剥離してグラフェンを単離する方法の模式図 (a) と単離されたグラフェン薄膜の顕微鏡写真 (b)



(a) 科学技術動向研究センターにて作成、(b) (独) 物質・材料研究機構 (国際ナノアーキテクトニクス研究拠点) 宮崎久生博士提供

る膜の物性も比較的良いため、現状ではほとんどのデバイスの試作はこの方法によって得られたグラフェンを用いている。この方法で実用的な面積のサンプルを得ることは難しいが、今後も概念実証のための方法としては残るものと考えられる。

HOPG から出発する別の方法としては、HOPG を有機溶媒中で超音波処理する方法も報告されている³⁾。得られるグラフェンは溶媒に分散しているため、溶媒ごと基板に塗布することでグラフェンの膜を得ることができる。しかし、この方法でデバイス検討に用いることができるような品質の高い膜を得ることは難しい。

4-1-2 炭化ケイ素(SiC)の熱処理による表面再構成

SiC を真空中や不活性雰囲気中で加熱することで、表面のシリコンを蒸発させて炭素を偏在させ、グラフェンを形成する方法が報告されている¹³⁾。SiC は高品質の半導体デバイス用の結晶が得られる材料である。また不活性雰囲気中での熱処理は不純物などの影響を受けにくい。したがって、高品質のグラフェンが得られると期待されていたが、最近まであまり良いデバイス特性は得られていなかった。

SiC は極性を持つ結晶であるため、通常利用される SiC 基板にはシリコン面と炭素面の 2 種類の面がある。熱処理により得られるグラフェンの特性はこの SiC 基板の面の種類や熱処理の温度、時間、雰囲気などの条件に依存する。作製条件の検討により膜質は改善さ

れてきているものの、単一層数の膜の範囲はせいぜい数 μm 程度の幅である。広い面積の高品質の半導体結晶から出発しているにもかかわらず、HOPG を剥離する方法で作製するものよりも、微小な領域での膜厚均一性が悪い場合がある。

またこれと似た方法で、シリコン基板上に一旦 SiC の層を気相成長法で製膜し、さらにこの SiC 膜を熱処理してグラフェンを得る方法も報告されている¹⁴⁾。

4-1-3 気相成長法

原料ガスを加熱した基板上に吹き付けて基板上に製膜する気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition 法)は、一般に、大面積の基板上に均一に製膜するために適した方法であり、半導体薄膜の形成

に広く用いられている。

グラフェンをCVD法で形成する場合には、原料ガスとしてはメタンやアセチレンなどの炭化水素系有機化合物が用いられる。これらの原料は熱分解が起きにくいいため、基板に原料ガスを分解する触媒性が必要である。現在までに報告されている基板としては、銅フォイル¹⁵⁾やSiO₂/Si上に蒸着したNiなどの金属¹⁶⁾、サファイア¹⁷⁾などがある。銅を用いた場合、4000 cm²/V・sec程度の比較的高い移動度のグラフェンが得られている。ただし、この値はシリコンよりは高いものの、HOPGの剥離やSiCから得られているグラフェンに比べると1桁以上小さく、トランジスタを試作したという報告も少ない。

銅を用いた場合には、成長時間を長くしても層数が増えず、成長

の自己停止機構が働くと考えられている。しかし、実際には形成したグラフェンには5%程度の単層以上の領域が含まれている。また、完璧な自己停止機構は、2層以上の形成は難しいことを意味し、2層以上の層数制御をしたい場合にはそれが難しい。

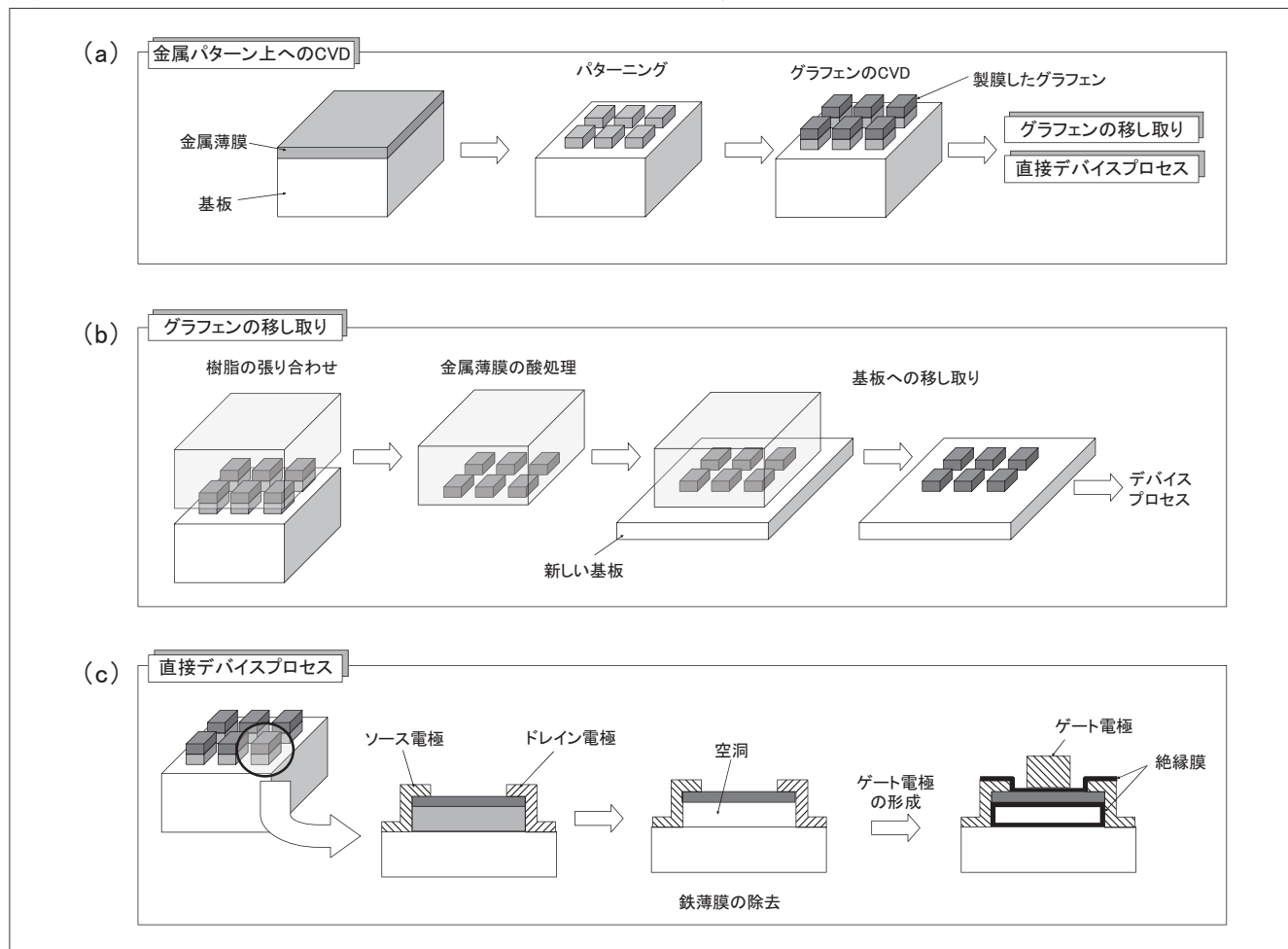
また、金属上にグラフェンを形成した場合、そのままでは電気的評価ができないため、一旦金属を酸の溶液で溶かし去ってグラフェンを基板から剥離させたのち、絶縁性の基板に移しとって電気的評価を行う。たとえば、グラフェンを金属上に成長させた後、グラフェンの表面をアクリル樹脂(PMMA)で保護した上で、金属層を取り除くことで、樹脂の表面にグラフェンを担持し、そのままその他の基板に移し取る方法などが報告されている。一方、サファイ

アなどの絶縁性基板の場合にはそのまま素子化して評価が可能である。

図表10にCVD法によるグラフェンの製膜とデバイスを試作するプロセスの例を示す。(a)はパターンニングした金属上へのグラフェン膜の製膜プロセスである。あらかじめ金属膜をパターンニングしておくことで、任意のパターンのグラフェン膜を得ることが可能である。(b)は(a)で製膜したグラフェンを別の基板に移し取るプロセスである。新しい基板に移したのちにデバイスを試作する。

ごく最近、パターンニングした金属触媒上にCVD法で形成したグラフェンを、基板から剥離せずにそのままトランジスタに作りこむプロセスが報告された¹⁸⁾。そのプロセスを模式的に(c)に示す。(a)の工程で金属にグラフェンを製膜

図表10 パターンニングした金属薄膜を触媒としてグラフェンを製膜する方法



参考文献^{16,18)}を基に科学技術動向研究センターにて作成

したのち、(c)のプロセスを行う。つまり、まずグラフェンに最初の電極を形成したのち、触媒金属を酸で除去し、最終的にトランジスタとする。グラフェンを別の基板に移し取るというリスクの高い工程を省略することができ、プロセスも短くなる。また、はじめから目的とする基板上にその後のプロセスを連続して行うことができる点で、一旦グラフェンを基板から移し取る方法に比べてさまざまな利点がある。今後のトランジスタを主目的とする研究開発では、この方法が主流になる可能性が高い。

4-1-4 その他の方法

グラフェンを酸化すれば水溶性になり、超音波洗浄で剥離することができる。溶液を遠心分離したのち、酸化グラフェンの溶媒を塗布した後、還元してグラフェンに転化することができる³⁾。また、CNTを化学反応を利用してチューブの構造を切り開き、短冊状のグラフェン(グラフェンナノリボン)を作製する方法も報告されている^{19, 20)}。しかし、これらの方法は基板上への製膜方法ではなく、いずれも半導体プロセスへの応用が難しいと考えられる。

4-2

評価手法

グラフェンについては、従来の半導体で一般的であった結晶性や不純物についての評価手法が適用できないという問題がある。

結晶性や材料中の不純物は、半導体材料のデバイスの特性に重要な影響を及ぼすため、通常、最初に評価の対象となる項目である。従来の3次元の結晶の場合、そのような評価は走査型トンネル顕微鏡(STM)、X線回折、化学エッチング、蛍光分析などで行われてき

た。しかし、グラフェンは2次元的な単層の物質であるため、X線回折の測定や化学エッチングによる評価ができない。また、バンドギャップが0であるため、蛍光分析もできない。STMによる観察については、欠陥についての報告はあるが、汎用的に結晶性を評価できる方法ではない。

現状では、光学顕微鏡による形態の観察と、ラマン分光や電子顕微鏡による層数の確認が評価に用いられている。物性については主として電気的測定からの評価が行われているが、測定条件や測定サンプルの加工方法に強く依存し、グラフェン自身の評価になっているか疑問がある場合も多い。

4-3

今後の研究開発が望まれる製膜手法

一般に半導体の結晶成長では基板の全面にわたり均一に高い品位の製膜ができることが望まれる。グラフェンの場合にはこの条件のほかに、1原子層の膜厚制御ができることが付け加わる。これらの点について参考になると思われる製膜方法の例を以下に3つ挙げるが、いずれも化学的反応や有機合

成の知識が重要になる。

1層ごとの製膜がコントロールできる手法として、液表面の単分子層を移し取るラングミュア-ブロッジェット法や、完全な自己成長停止機能を利用したCVD法であるALD/ALE(Atomic Layer Deposition/Atomic Layer Epitaxy)などが知られている。これらの手法は用いる原料の化学変化をうまく利用しているため、分子の化学反応についての知識が重要になる。

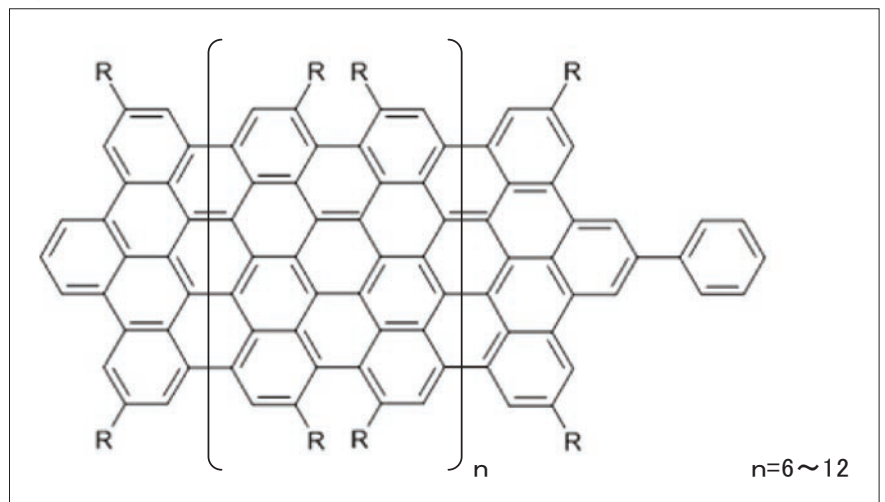
また、グラフェンの類似構造分子の有機合成についていくつかの報告がある²¹⁾。分子の末端を置換基に変えることが容易であり、化学的に規定されたサンプルを得ることができる点に特徴がある。図表11に合成されたグラフェンのリボン状化合物の一例を示す。しかし、物性が評価できるようなサンプルは得られておらず、また希望する基板上への単分子層の製膜という点ではまったく検討は進んでいない。

4-4

界面の形成と管理

グラフェンはバルク部分が無く表面のみであるため、物性が周囲の影響を受けやすい。ガスセンサー

図表11 有機合成で得られたグラフェンのリボン状分子の構造



参考文献²¹⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

への応用はこの特徴を利用したものである。しかし、電子デバイスへの応用という点では不利で、耐環境性への対策が非常に重要になる。高い移動度を得るためには、加熱処理して吸着分子をグラフェンから脱離させることが重要であると報告されており¹⁰⁾、雰囲気の影響

を取り除くことが重要である。実際上、雰囲気の影響を受けないようにするためには、グラフェンの特性を低下させない保護膜の開発が必要であろう。

また、グラフェンの性質は吸着ガスばかりでなく、基板からも影響を受ける。たとえば、グラフェ

ンを橋のように空中に保持すると、基板と接している場合に比べて1桁程度移動度が向上することが報告されている¹⁰⁾。グラフェンが基板と接触することで移動度が低下するのは、グラフェンが基板の不純物の影響を受けているためと考えられている。

5 グラフェンの電子デバイス試作の現状と動向

この節では、まずグラフェンのバンドギャップを制御する方法について説明し、応用が検討されているいくつかのデバイスについて紹介する。それらは、グラフェンの高い移動度を利用した電界効果型トランジスタ、電子1個の増減によるスイッチングを利用した単一電子トランジスタ、電子のスピンを輸送するスピン輸送デバイスである。

5-1

バンドギャップの形成と制御

2-1で述べたように、単一の層からなるグラフェンのバンドギャップは0であり、高いオン/オフ比が要求されるデジタル信号用トランジスタとしては利用が難しい。そこで、バンドギャップを広げるために、以下の2つの方法

が試みられている。

5-1-1 2層グラフェンを使う方法

グラフェンを2層積み重ねたものもバンドギャップは0であるが、これにシートの上下方向に電場を加えることでバンドギャップを0より大きくすることができる(図表12)。電場を加えること以外にも、シートの表面にカリウムなどの原子を吸着させても同様の効果がある。

電場を加える方法では、バンドギャップの大きさを電場の大きさを制御できる。この方法で、バンドギャップを0.3 eV程度にできることが光学的に確認されている²²⁾。トランジスタを作製して、その電気特性から電場によりバンドギャップが形成されたとの報告もある²³⁾。

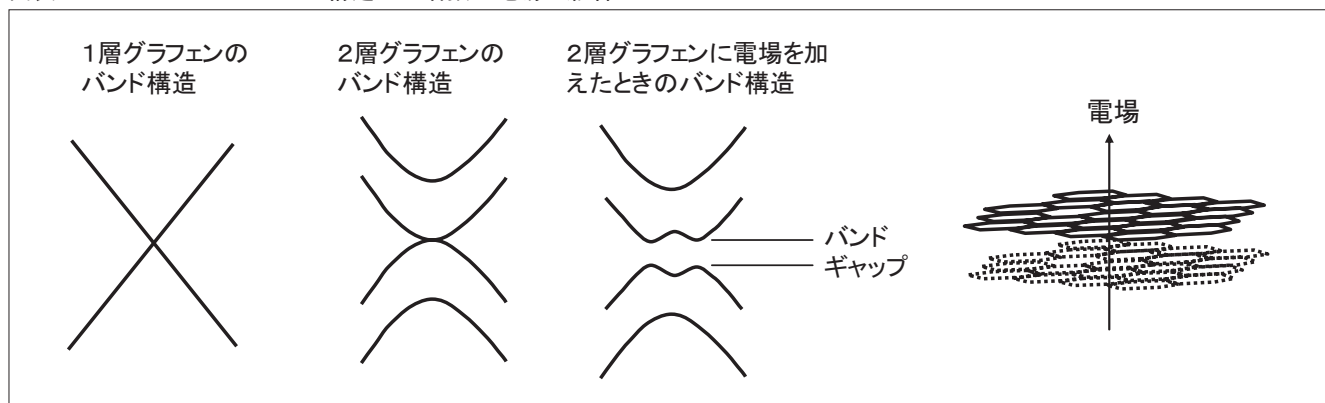
グラフェンを2層重ねると、単層の場合に比べて電子の移動度が

低下することがわかっている。しかし、シミュレーションによればそれでも化合物半導体であるInPのHEMT(High Electron Mobility Transistor:高電子移動度トランジスタ)と同等の高速性が得られるとの見通しが得られている²⁴⁾。

5-1-2 グラフェンナノリボン

グラフェンのバンドギャップを大きくするもうひとつの方法は、グラフェンシートの幅を狭くする方法である。グラフェンの幅がグラフェン骨格の数倍程度である場合、グラフェンナノリボンと呼ばれている。グラフェンナノリボンのバンド構造についての理論計算から、リボンの方向によって、金属的になったり0以上のバンドギャップを持つ半導体的になったりすることが示されている²⁵⁾。具体的には、図表12に示すようにグラフェンナノリボンの構造は、そのエッジ部に注目すると、

図表12 グラフェンのバンド構造への層数と電場の影響



参考文献²²⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

炭素の並びがジグザグ状になっている型(ジグザグ型)と、2個ずつの周期になっている型(アームチェア型)がある。このうち、アームチェア型は半導体的になるがジグザグ型はバンドギャップが0である。

図表 13 (c)にアームチェア型ナノリボンのバンドギャップとナノリボンの幅についての理論計算の結果を示す²⁶⁾。アームチェア型のバンドギャップはグラフェンナノリボンの幅に依存して周期的に変化するが、全体として幅が狭くなるとバンドギャップは大きくなる。ただし、ごくわずかな幅の違いでもバンドギャップは大きく変化する。したがって、グラフェンナノリボンのバンドギャップを利用する場合には、幅と方向をナノメートル以下の精度で加工する必要があると予測されている。

しかし、実際に微細加工技術を用いてグラフェンナノリボンを作製し、バンドギャップとリボンの幅の関係を測定した報告²⁷⁾では、バンドギャップの大きさはナノリボンの方向には影響されていない

とされており、理論的な予測と合わない。その原因としては、作製されたグラフェンナノリボンが欠陥を含んでいたり、あるいはそのエッジが、さまざまな形状を含んでいることや化学的に均一な状態でないことなどが考えられる。したがって、加工技術はまだ未熟であると考えられる。

なお、ごく最近報告されたナノリボンと似た手法で、実験的にバンドギャップを広げる方法を二つ紹介する。一つはグラフェンに半径が10 nm前後の微小な穴を高密度で形成し、グラフェンを網目状に加工する方法である²⁸⁾。開発者らがグラフェンナノメッシュと呼ぶこの材料は、穴と穴のあいだ(ネック)のグラフェンを数ナノメートルの幅に調整することでバンドギャップを広げようとしている。またもう一つの方法はグラフェンの表面に水素原子を部分的に吸着させることで、ナノメートルスケールの高抵抗なグラフェンの領域を高密度に発生させる方法である²⁹⁾。これらの方法は、ナノリボン

と異なり、全体としてのグラフェンの幅を狭める必要がないため、大きな電流を流すことができる、取り扱いやすいなどの点で、ナノリボンに対して優位性があるとも考えられ、今後の発展が注目される。

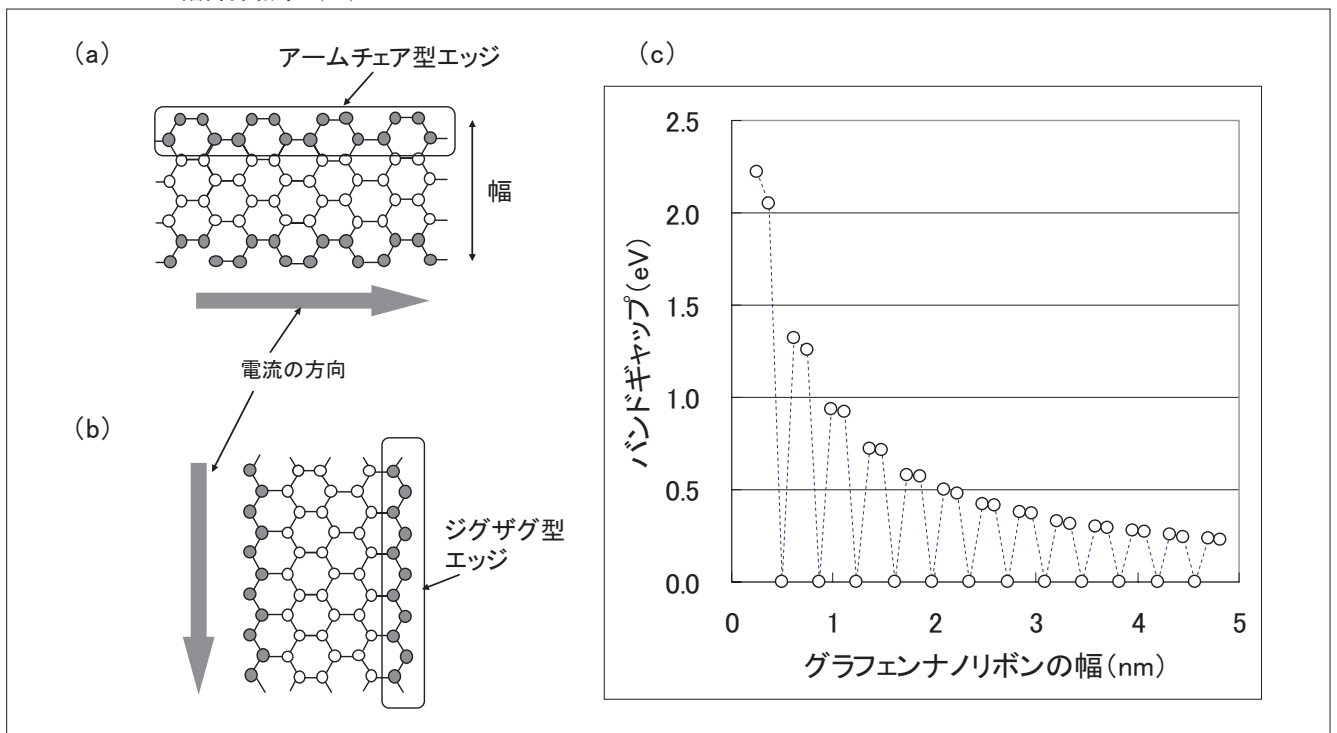
5-2

電界効果型トランジスタ

電界効果型トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)は現在のLSIの主要な構成要素である。薄いチャネル層に電流を流し、その大きさをゲート電極で制御する。チャネル層の電子の移動度が大きいほど動作速度が速い。この点がチャネル層にグラフェンを利用することの重要なポイントである。

グラフェンのFET特性については、すでにいくつかの報告が見られる。FETの作製は、HOPGから剥離したグラフェンを利用する方法がよく行われている。一方、最近、

図表 13 グラフェンナノリボン端部の2つの型<アームチェア型(a)とジグザグ型(b)>とアームチェア型のバンドギャップの理論計算結果(c)



参考文献²⁶⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

SiCの熱処理で作製したグラフェンを使って、100 GHzの動作速度が達成され話題となっている⁴⁾。この動作速度は同じゲート長でシリコンをチャンネル層とする場合に比べてすでに2倍以上高速であり、グラフェンのFET応用への高いポテンシャルを示している。

なお、これらの報告に用いられているグラフェンの移動度はグラフェンとしては高いものではなく、FET作製プロセス中に移動度が大幅に低下していることが報告されている³⁰⁾。グラフェン本来の高い移動度を失うことのないプロセスを確立し、FETの構造をグラフェンに合ったものに改良することで、他の材料ではまだ実現されていないTHzレベルでの動作が可能なトランジスタが実現できると期待されている。

5-3

単一電子トランジスタ

半導体や金属などを3次元的に数nm以下の大きさにすると、その中に外部から電子を1つ入れただけで電子状態が大きく変わる。このような微細な構造は量子ドットと呼ばれる。量子ドットの電子状態は、外部から電場を加えて制御することができる。このような方法で量子ドット内の電子の数を制御するのが単一電子トランジスタ(SET: Single Electron Transistor)の考え方である。電子1個を情報の単位としているために、消費電力が極めて小さい将来のトランジスタとして研究が進められている。

グラフェンもSETへ応用しようとする報告があり⁶⁾、室温でのスイッチングも報告されている。グラフェンはもともと厚さが原子1層分しかないため、量子ドットを形成するためには、小さな領域をエッチングで切り出すだけでよい。ただし制御性よく数nmの加工ができていくわけではなく、また室温でのスイッチングも再現性のある

結果ではない。

5-4

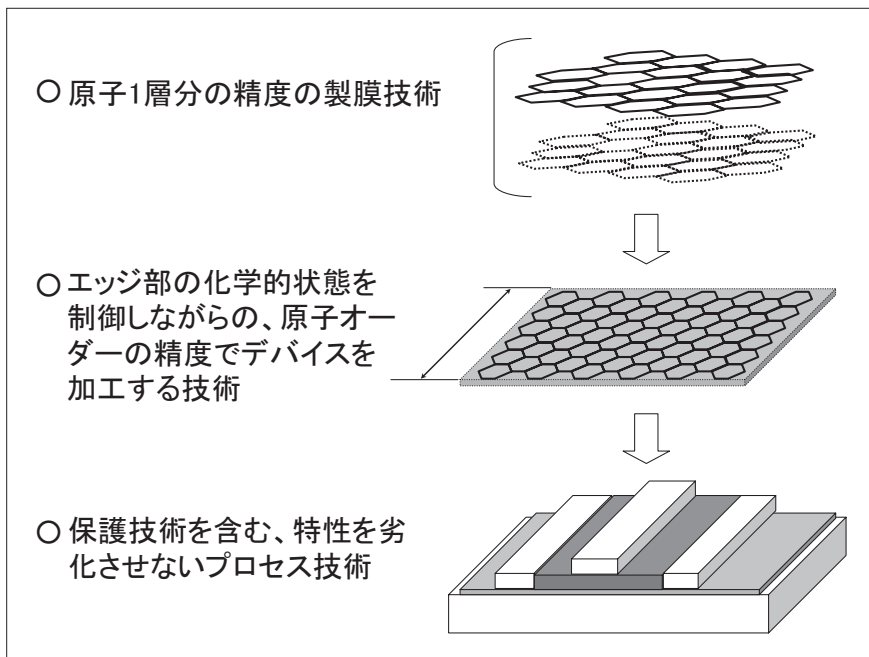
スピン輸送デバイス

スピン輸送デバイスは電子のスピン向きを情報として伝播するデバイスである。通常の電流を利用したデバイスに比べて優位性があるとされ、いくつかの材料で研究が進められている。グラフェンは軽元素である炭素しか含まないことから、グラフェン内の電子はそのスピンが原子核による攪乱を受けにくい。そのためスピンを利用したデバイスへの応用が期待される。すでに実験的に、室温でグラフェンへスピンが注入できることが示されており、またスピンの揃った状態で電子が拡散していることが確認されている⁵⁾。グラフェンはスピン輸送デバイス用材料の候補のひとつであると考えられている。

6 まとめ

グラフェンは高速トランジスタを中心とした電子デバイス応用に大きな期待のかかる材料として注目されはじめ、論文発表が急増している。しかし、現実にはまだ実用化に向けた加工技術がほとんど未開発である。具体的には、原子1層分の精度の製膜技術や、グラフェンのエッジ部の化学的状態を制御しながら、原子オーダーの精度でデバイスを加工し、しかも特性を劣化させないプロセス技術を研究開発していく必要がある。また、グラフェンはバルク部分を持たず、性質が表面の状態に敏感に影響される。このため、このプロセス技術は、特性を高く保ち環境に影響されない保護技術の研究開発を含

図表14 グラフェンの電子デバイス用途に要求される製造技術



科学技術動向研究センターにて作成

む。さらにこれらは電子デバイスを形成しうるだけの均一性がなければ実用化には用いることができない。グラフェンの特性を活かすためには、これらの要求を満たす製造技術の研究開発を進めていく必要がある。

謝辞

本稿の執筆に当たり、東北大学の尾辻泰一教授と齋藤理一郎教授、(株)富士通研究所の佐藤信太郎主任研究員、九州大学の田中悟教授、(独)物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点の塚越一

仁主任研究員と宮崎久生博士、福井大学の橋本明弘准教授の皆様に貴重なご意見を頂きました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov et al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306(2004)666
- 2) ITRS ホームページ : http://www.itrs.net/Links/2009Winter/Presentations/Conference/ERM_121609.pdf
- 3) A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science*, 324(2009)1530 およびその引用文献
- 4) Y. -M. Lin et al., "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", *Science*, 327(2010)662
- 5) M. Ohishi et al., "Spin Injection into a Graphene Thin Film at Room Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(2007)L605
- 6) L. A. Ponomarenko et al., "Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots", *Science*, 320(2008)356
- 7) (独)産業総合研究所ホームページ : http://www.nmij.jp/~nmijclub/teishuha/docimsgs/oe_20080730.pdf
- 8) H. Zhang et al., "Large energy soliton erbium-doped fiber laser with a graphene polymer composite mode locker", *Appl. Phys. Lett.*, 95(2009)141103
- 9) 赤崎勇編著、「Ⅲ-V族化合物半導体」(アドバンストエレクトロニクスシリーズ I-1、培風館、2002年)(GaNについては第13章、それ以外は第7章)
- 10) M. Orlita et al., "Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene", *Phys. Rev. Lett.*, 101(2008)267601
- 11) K. I. Bolotin et al., "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Commun.*, 146(2008)351
- 12) A.K. ガイム他、「グラフェン 鉛筆から生まれたナノ材料」、*日経サイエンス*、2008年7月号76ページ
- 13) K. V. Emtsev et al., "Toward wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", *Nature Mater.*, 8(2009)203
- 14) Y. Miyamoto et al., "Raman-Scattering Spectroscopy of Epitaxial Graphene Formed on SiC Film on Si Substrate.", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 7(2009)107
- 15) X. Li et al., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, 324(2009)1312
- 16) K. S. Kim et al., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, 457(2009)706
- 17) 岡井誠ほか、「熱CVD法によるサファイア基板上へのグラフェン成長」、第70回応用物理学学会学術講演会(2009秋)、11p-ZR-3
- 18) D. Kondo et al., "Low-Temperature Synthesis of Graphene and Fabrication of Top-Gated Field Effect Transistors without Using Transfer Processes", *Appl. Phys. Exp.*, 3(2010)025102
- 19) D. V. Kosynkin et al., "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *Nature*, 458(2009)872
- 20) L. Jiao et al., "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes", *Nature*, 458(2009)877
- 21) 佐藤健太郎、「グラフェンからナノチューブまで化学合成で新炭素材料に挑む」。現代化学、2009年8月、pp.16-20 およびその引用文献
- 22) Y. Zhang et al., "Direct observation of a widely tunable bandgap in Bilayer graphene", *Nature*, 459(2009)820
- 23) 宮崎久生ほか、「2層グラフェンにおける電場誘起バンドギャップエンジニアリング」、第56回応用物理学関係連合講演会(2009春)、1a-ZA-3
- 24) N. Harada et al., "Performance Estimation of Graphene Field-Effect Transistors Using Semiclassical Monte Carlo

- Simulation”, Appl. Phys. Exp., 1(2008)024002
- 25) K. Nakada et al., “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence”, Phys. Rev. B., 54 (1996)17954
- 26) Y. -W. Son et al., “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons”, Phys. Rev. Lett., 97(2006)216803
- 27) M. Y. Han et al., “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons”, Phys. Rev. Lett., 98(2007)206805
- 28) J. Bai et al., “Graphene nanomesh”, Nature Nanotech., 5(2010)190
- 29) R. Balog et al., “Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption”, Nature Mater., 9(2010)315
- 30) Y. Lin et al., “Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies”, Nano Lett., 9(2009)422

執筆者プロフィール



家近 泰

ナノテクノロジー・材料ユニット
科学技術動向研究センター 特別研究員
<http://www.nistep.go.jp/index-j.html>

化学メーカーで青色 LED の技術開発と特許出願に携わったのち、ベンチャー企業で大型 MOCVD 装置の開発に従事した。現在は、分析機器メーカー。ナノテク・材料は、さまざまな領域に応用されるベーシックな技術分野であり、そこが重要で面白いと思う。