

福岡工業大学 学術機関リポジトリ
水転写シートと家庭用ラミネーターを用いたグラフ
エン転写

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2023-03-02 キーワード (Ja): キーワード (En): graphene transfer, laminator, polyvinyl alcohol, Hall measurement, gate control, microfabrication 作成者: 一木 亮, 北崎 訓, 小川 友以, 鈴木 恭一 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001751

水転写シートと家庭用ラミネーターを用いたグラフェン転写

一木	亮	(大学院電気工学専攻)
北崎	訓	(電気工学科)
小川	友以	(NTT 物性科学基礎研究所)
鈴木	恭一	(電気工学科)

Graphene Transfer by using a Water Transfer Sheet and a Home-use Laminator

ICHIKI Ryo (Graduate School of Electrical Engineering)
 KITAZAKI Satoshi (Department of Electrical Engineering)
 OGAWA Yui (NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)
 SUZUKI Kyoichi (Department of Electrical Engineering)

Abstract

Graphene grown on a copper foil was transferred to a SiO₂/Si substrate by using a water transfer sheet and a home-use laminator with four rollers. This method succeeded in transferring the large-area graphene from the copper foil to the substrate easily while maintaining the crystal quality. Mesoscopic structures were fabricated on the transferred graphene by using photolithography and oxygen plasma etching. As a result of the electric transport measurements, conductive characteristics were created even in a small area of 50 × 50 μm² at 1.4 K. The carrier density was also controlled by applying the gate voltage to the conductive Si layer in the substrate although the variable range of the density was relatively small. With optimization, there is the possibility that this method could take the place of the conventional graphene transfer method.

Keywords: *graphene transfer, laminator, polyvinyl alcohol, Hall measurement, gate control, microfabrication.*

1. はじめに

層状結晶から一層だけを分離した單原子層物質は、元の結晶とは異なる独特な性質を示すことから、現在注目を浴びている^[1]。特に、最初に話題となったグラフェンは、黒鉛（グラファイト）から一層を取り出したもので、電子・正孔移動度が非常に高いことや、それに伴う高熱伝導度、機械的に高強度であることが知られている^[2–5]。この性質を利用して透明導電膜、高周波デバイス、フレキシブルデバイス等、様々な応用が期待され、その実現に向けて盛んに研究が行われている^[6–8]。加えて、他の原子・分子が表面に吸着した際の伝導度の変化を検出することでセンサーとしての応用も図られている^[9]。

このグラフェンの代表的な作製方法として、(1)粘着テープ等を用いたグラファイトからの機械的剥離^[2,3]、(2)酸化グラフェンからの還元^[10]、(3)金属箔を触媒としたその上への気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) がある^[11]。いずれの方法も電気的な制御が必要なデバイスとして用いるためには、電気的に絶縁された基板、例えば SiO₂/Si 基板への転写が必要である。(1)は量子化電気伝導が実現できる非常に高品質なグラフェンを得ることができるが、得られる大きさはせいぜいマイクロメートルスケールで、その形状も不均一であり、デバイス応用、特に集積化には難がある。(2)も同様に大面積のグラフェンを得ることは難しい。(3)は金属箔の大きさに対応した大面積で高品質のグラフェンが得られることで知られる。しかしながら、基板への転写のために金属箔とグラフェンを分離する際に、金属箔のエッチングまたは電気化学的剥離が必要で、技術的難易度が高い。その際に毒劇物を使用する

ため、危険性や廃液処理の問題もある。上記(1)–(3)に加えて(4)SiC結晶の熱分解により表面にグラフェンを作製する方法もある^[12]。この場合はSiC基板のままデバイスとして利用するには適しているが、半導体デバイスの多くで利用されているSiO₂/Si基板への転写は困難である。

最近、上記(3)に関連して、銅箔上にCVDで成膜したグラフェンを、水転写シートや洗濯糊として使われるポリビニルアルコール(polyvinyl alcohol, PVA)と業務用ラミネーター(6本ローラー)を使いSiO₂/Si基板へ転写する方法が報告された^[13]。この報告では、25×30 cm²の大きさに均一なグラフェンが転写されており、そこから5×5 mm²のサイズに切り出した試料について良好な電気伝導が示されている。さらに、SiO₂絶縁膜を挟んで基板の伝導性Si領域にゲート電圧を印加することでキャリア濃度が変化し、その電圧を負から正に増大させると、キャリアが二次元正孔系から二次元電子系へ遷移する様子も観測されている。この手法では、従来のCVD成膜グラフェンの転写法に比較して技術的・設備的制約が少なく、さらに、毒劇物を使用しないため安全で、触媒の銅箔も再利用可能という利点がある。現在のところ、マイクロメートルスケールにおける品質や特性は不明で、微小デバイス形成や集積化は実現されていない。

我々は、このPVAとラミネーターを使った転写方法に注目し、SiO₂/Si基板上へのより簡易で、高品質な転写の実現と、転写されたグラフェンへの微細加工によるデバイスの集積化や量子化電気伝導の実現を目指している。本論文では、市販の水転写シートと安価な家庭用ラミネーター(4本ローラー)を用いたグラフェン転写の結果と、量子化電気伝導観測を目的とした、微細加工後の低温における電気伝導測定の結果について報告する。従来の方法(3)に比べて、非常に簡素な設備で行った転写であるにもかかわらず、マイクロメートルスケールにおける電気伝導や、制御範囲は狭いが、ゲートによるキャリア濃度の変調が実現できている。

2. 実験方法

2.1 銅箔からのグラフェン転写

グラフェンは、銅箔上に大部分が単層になるようにCVDで成膜した。SiO₂/Si基板は、伝導性のp-Si基板表面を熱酸化したものを使用した。SiO₂の厚さは90 nmとした。

銅箔からSiO₂/Si基板への転写について以下に述べる(図1)。まず、平面を保つためSiプレートの上にグラフェン付き銅箔、PVA(市販の水転写シート)を置き、クリーンペーパーで包みラミネーターを通す[図1(a)]。銅箔をPVAから剥がし、グラフェンをPVAに転写する。次に、このグラフェン付きPVAをSiO₂/Si基板上に置き、上記と同様に再びラミネーターを通す[図1(b)]。その後、純

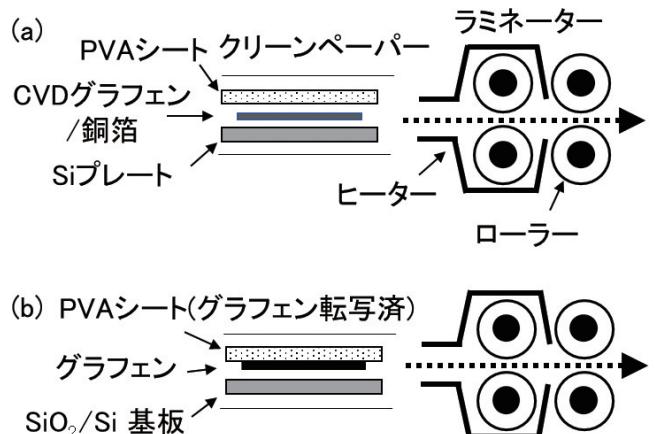


図1 PVAとラミネーターを用いたグラフェン転写
(a) 銅箔からPVAへ、(b) PVAからSiO₂/Si基板へ

水でSiO₂/Si基板上のPVAを溶解・除去し転写を完了する。ラミネーターのヒーター温度は150°Cで送り速度は7 cm/sである。

PVAのガラス転移温度は85°Cで、この温度を超えると柔軟になる。この性質を利用するため、ラミネーターを改造し、第1ローラー手前のヒーター上で停止させ、加熱できるようにした。3分間停止させることで、PVAとグラフェン付き銅箔、グラフェン付きPVAとSiO₂/Si基板の密着性が著しく増し、転写の歩留まりが向上した。

転写後の膜質を評価するためにラマン分光測定を行った。この際、波長532 nmの照射光を使用した。

2.2 微細加工

フォトリソグラフィーにより、微細加工および電極作製を行った。パターンの作成には、分解能3 μmのマスクレス露光装置を用いた。グラフェンのエッチングには酸素プラズマを用いた。オーミック電極としてAuGe合金を蒸着した。

2.3 低温電気伝導測定

試料を約1×1 mm²に切り出し、導電性エポキシでICチップキャリアに張り付け、ワイヤボンダーでオーミック電極および基板のp-Si部分(ゲート)に配線した。SiO₂が誘電体として作用するので、p-Siに電圧を印加することにより、静電的にグラフェンのキャリア濃度を制御できる(図2)。

電気伝導測定は、14Tの超伝導磁石を内蔵したクライオ

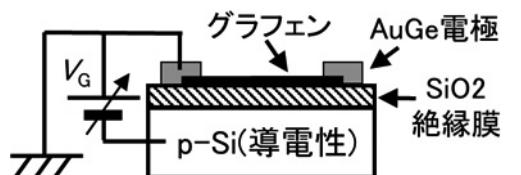


図2 ゲート電圧(V_G)によるキャリア濃度制御

スタッフを用い、1.4 K にて行った^[14]。van der Pauw 法により、キャリア濃度、移動度を求めた。その際 1 μA , 13 Hz の電流で、ロックイン法にて電圧を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 転写後のラマン分光測定

図 3 に SiO_2/Si 基板へ転写後のグラフェンの光学顕微鏡像を示す。ラマン分光の結果（後述）から、左上はグラフェンが粉々になっており下地の SiO_2 が見えている状態で、それ以外の均一な部分は一様に転写されているグラフェンであることがわかっている。この像では説明のためにあえて粉々になっている部分を載せているが、実際には、1 \times 1 mm^2 以上の広い領域で均一なグラフェン転写が実現されている。右下側の均一に転写されている領域では、色の薄い領域（A）と斑点状の色の濃い領域（B）が観測されている。

(A), (B) それぞれの領域において測定したラマンスペクトルを図 4 に示す。図 4(a) はスペクトルの全体像で、グラフェンの典型的なラマン散乱ピークが観測されている。1590 cm^{-1} 付近に観測されるピークは、G バンドと呼ばれ、炭素原子の sp^2 結合の伸縮運動に起因するもので、2700 cm^{-1} 付近のピークは 2D バンドと呼ばれるフォノンの二重共鳴に起因するものである。1360 cm^{-1} 付近に予想される、欠陥に起因する D バンドと呼ばれるピークが非常に小さいことから、炭素原子の結合を切らずに良質のグラフェン転写が実現されていることがわかる。520 cm^{-1} の強いピークは、Si 基板のフォノンに起因するものである。

G バンドと 2D バンドの詳細をそれぞれ図 4(b), (c) に示す。G バンドについては、領域 B のピークが領域 A のピークよりも強く、2D バンドはその逆になっている。このことに加えて、ピーク形状のこれまでの報告との比較から、領域 A は単層、領域 B は二層グラフェンと判断できる^[15]。CVD 成長時にグラフェンが独立にドメイン成長し、それらが重なった部分が領域 B と考えられる。

3.2 微細加工

電気伝導用測定用試料の写真を図 5 に示す。中央部の50 \times 50 μm^2 の領域にのみグラフェンが残り、他の領域は酸素プラズマエッチングにより除去できている。6 本の電極を作製したところ、A～D で記した電極で良好なオーミック電気伝導特性が得られた。しかしながら、残りの 2ヶ所は伝導が得られなかった。これは、PVA の除去が不完全で、グラフェンと電極間に絶縁体である PVA が残っていたためと考えられる。

3.3 低温電気伝導測定

基板に印加するゲート電圧 (V_G) を変化させながら、

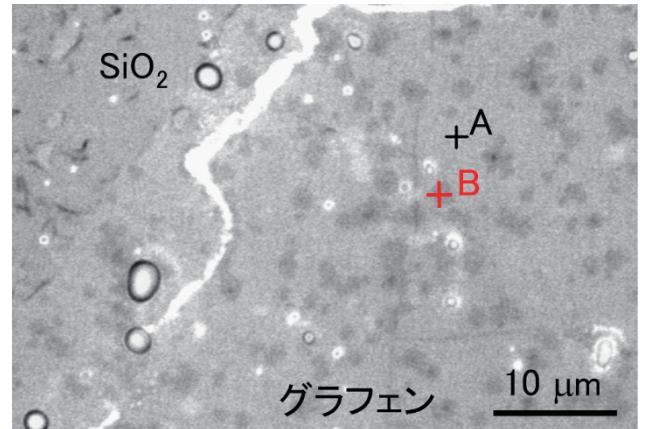


図 3 基板へ転写後の光学顕微鏡像
A : 一様な領域（単層）、B : 濃い斑点状の領域（二層）

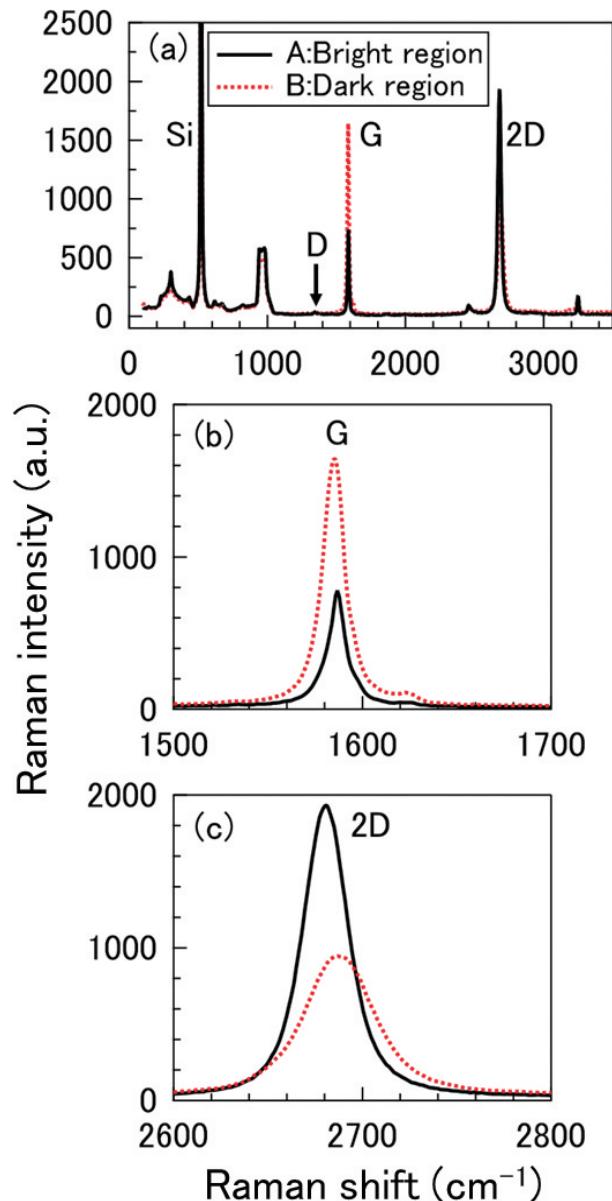


図 4 ラマンスペクトルの測定結果
(a) 全体, (b) G バンド付近, (c) 2D バンド付近

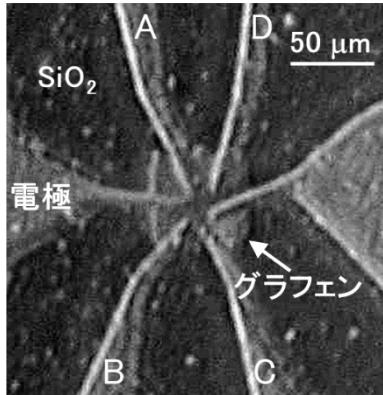


図5 微細加工後の光学顕微鏡像

A～Dの4ヶ所の電極を使い、キャリア濃度と移動度を求めた結果をそれぞれ図6(a), (b)に示す。 SiO_2 膜が絶縁破壊しないように、ゲートリーク電流を5 nA以下に制限した。その制限下でゲート電圧を-25 V～+30 Vの範囲で印加できた。磁場に対するホール電圧の増大方向から、キャリアは正孔であることがわかっている。ゲート電圧を正方向に増大させると正孔濃度が減少しており、ゲート電圧による濃度制御が実現できていることがわかる〔図6(a)〕。

破線は、90 nm厚の SiO_2 を誘電体(比誘電率3.9)にもつコンデンサを仮定した時のキャリア濃度である。 $V_G < 0$ では電子濃度、 $V_G > 0$ では正孔濃度に対応し、傾きはキャパシタンスに対応する。これと比較すると、測定されたゲート電圧に対する正孔濃度の変化、つまりキャパシタンスは小さく、濃度の変化範囲も $1.25 \times 10^{16} \sim 2.20 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ と狭い。また、 $V_G > 10 \text{ V}$ では濃度がほとんど変化しておらず、 V_G を増大させたときに予想される正孔系から電子系への移り変わりも観測されていない。これらに加えて、ゲート電圧を増大させる時と減少させる時で、正孔濃度にヒステリシスが観測されている。

これらの原因として、 SiO_2 とグラフェンの界面に存在する不純物や、グラフェン表面の吸着物による電子トラップ/リリースが考えられる^[16]。ゲート電界によって不純物や吸着物に電子が取り込まれるまたはそれらから電子が放出されることにより、電界がスクリーニングされ正孔濃度の変化が妨げられる。キャパシタンスが小さい理由としては、これらに加えて、 SiO_2 表面とグラフェンの間に隙間ができる可能性が考えられる。参考として、比誘電率が1の200 nmの隙間を仮定すると、 SiO_2 との合成キャパシタンスから予想される正孔濃度の傾きは点線となる。

測定から求まった移動度〔図6(b)〕は $0.14 \sim 0.08 \text{ m}^2/\text{Vs}$ であり、従来低温において報告されている $1.0 \text{ m}^2/\text{Vs}$ 程度に比べて低い^[17]。この原因についても、不純物や吸着物および密着性の悪さに伴うグラフェン膜のゆがみによる乱れたポテンシャルが、キャリア(今回の場合は正孔)の非弾性散乱を増大させ、移動度を低下させていると考えられる。現在のところ、強磁場においても量子化伝導は観測

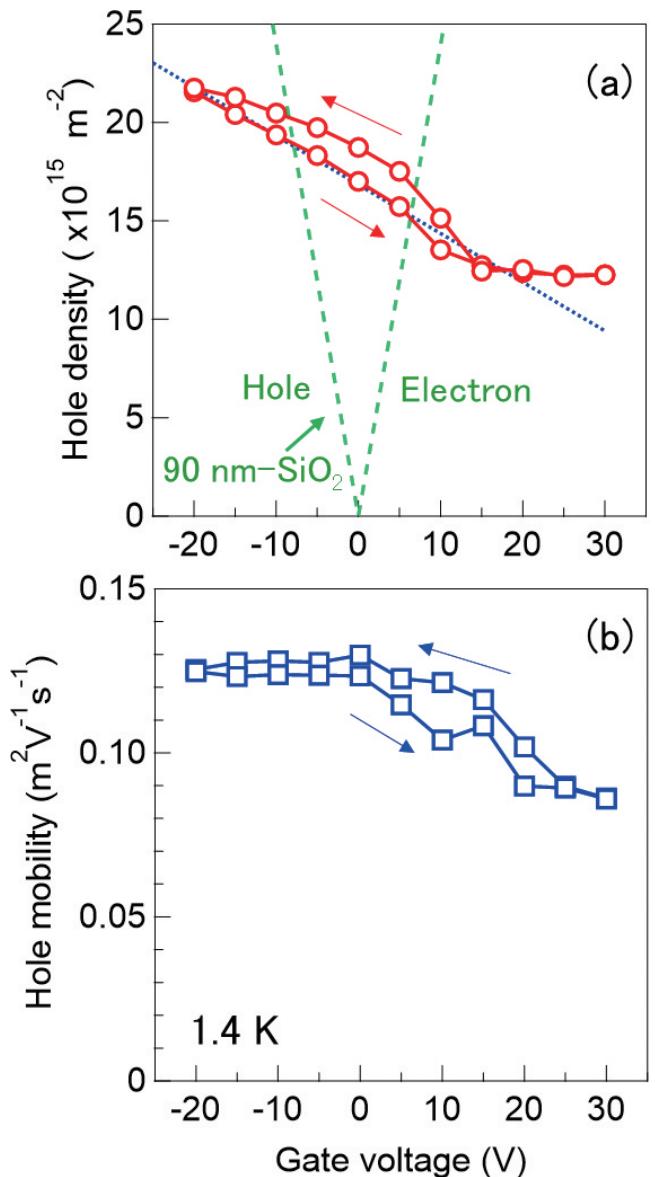


図6 電気伝導測定結果

(a) ゲート電圧に対する正孔濃度、(b) 正孔移動度

されておらず、非弾性散乱の影響が大きいことがわかる。

今回の実験では、転写自体の実現と微細加工後の電気伝導の実現に重点を置いて行ったことから、転写前の基板表面処理や転写条件の最適化は行っていない。今後諸条件の最適化を行うことで、電気伝導性が良くゲート変調領域の広いグラフェンの実現が期待される。

4.まとめ

市販水転写シートと家庭用ラミネーターを用いて SiO_2/Si 基板へのグラフェン転写を行った。非常に簡素な設備で行った転写であるにもかかわらず、ミリメートルスケールの大面積転写が実現できた。転写後、マイクロメートルスケールに微細加工を施した試料について電気伝導およ

び、制御範囲は限られるが、ゲートによるキャリア濃度の変調が実現できた。今後の条件最適化により、より高品質のグラフェン転写が期待でき、集積グラフェンデバイスへの発展やグラフェン研究の裾野の拡大が期待される。

参考文献

- [1] 例として、守谷、竹山、笹川、町田、日本物理学会誌 **77**, 627-631 (2022).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science **306**, 666-669 (2004).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197-200 (2005).
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109-162 (2009) and references therein.
- [5] A. Geim, Science **324**, 1530-1534 (2009).
- [6] X. Du, W. Jiang, Y. Zhang, J. Qiu, Y. Zhao, Q. Tan, S. Qi, G. Ye, W. Zhang, and N. Liu, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 56361-56371 (2020).
- [7] M. Asad, S. Majdi, A. Vorobiev, K. Jeppson, J. Isberg and J. Stake, IEEE Electron Device Lett. **43**, 300-303 (2022).
- [8] D. H. Shin, Y.-j. Kim, S.-K. Lee, S. Bae, S. Ahn, Appl. Surf. Sci. **612**, 155695-1-5 (2023).
- [9] G.-L. Tan, D. Tang, X.-M. Wang, X.-T. Yin, ACS Appl. Nano Mater. **5**, 12300-12319 (2022) and references therein.
- [10] C. K. Chua and M. Pumera, Chem. Soc. Rev. **43**, 291-312 (2014) and references therein.
- [11] R. Kitaura, Y. Miyata, R. Xiang, J. Hone, J. Kong, R. S. Ruoff, and S. Maruyama, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 121013-1-13 (2015) and references therein.
- [12] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Hibino, Appl. Phys. Express **3**, 075102-1-3 (2010).
- [13] A. Shivayogimath, P. R. Whelan, D. M.A. Mackenzie, B. Luo, D. Huang, D. Luo, M. Wang, L. Gammelgaard, H. Shi, R. S. Ruoff, P. Bøggild, and T. J. Booth, Chem. Mater. **31**, 2381-2336 (2019).
- [14] 鈴木, 福岡工業大学研究所所報 **2**, 7-11 (2020).
- [15] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, Nano Lett. **7**, 238-242 (2007).
- [16] K. Suzuki, Y. Harada, F. Maeda, K. Onomitsu, T. Yamaguchi, and K. Muraki, Appl. Phys. Express **4** 125702-1-3.
- [17] Z. Jiang, Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Solid State Commun. **143**, 14-19 (2007).