

レーザーアニーリング法によるフレキシブル基板上での グラフェントランジスタの作製

Fabrication of graphene field effect transistors on flexible substrates by laser annealing

2151007



研究代表者

大阪大学 産業科学研究所

助教

金井 康

[研究の目的]

形状が可変なフレキシブルな基板上にセンサや電子回路を作製し、人間に直接装着して生体情報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デバイスでは形状変化に強い有機半導体が使用されることが多いが、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ため、ウェアラブルデバイスへの応用が期待されている。しかしながら、そのようなデバイスでは、銅箔等に合成したグラフェンをフレキシブルな基板に転写する必要があり、直接フレキシブルな基盤に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に蒸着してレーザー照射するだけで、他に炭素源を使用せずに、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。

[研究の成果]

フレキシブルな基盤として厚さは $125\ \mu\text{m}$ 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 $1\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ 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 $30\ \text{nm}$ 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 $514.5\ \text{nm}$ 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 $2\ \mu\text{m}$ に絞り、 $10\ \text{mW} \sim 100\ \text{mW}$ 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 $2.1 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$ 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

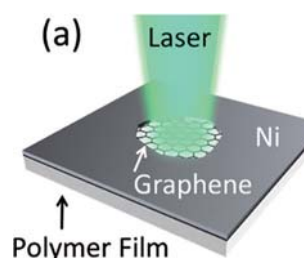


図 1 レーザーアニーリングによるグラフェン合成の模式図

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。

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 $3.3 \mu\text{m}$ 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 が凝集を起し、レーザーの照射点を中心に円形状に広がりエッジがクレーター状になったからであると考えられる。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たことが確認できた。

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' ピークの位置に対応している。つまり、PEN が変化、グラフェンが合成されたことを示している。この

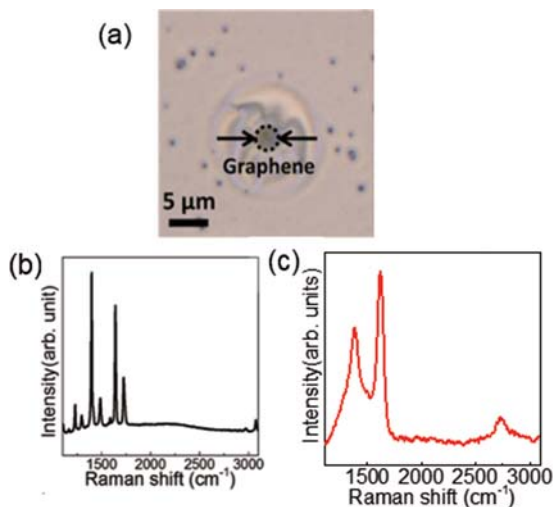


図 2 (a) レーザーアニーリング後の試料の光学顕微鏡写真。(b, c) レーザーアニーリング前後の試料のラマン分光測定。

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

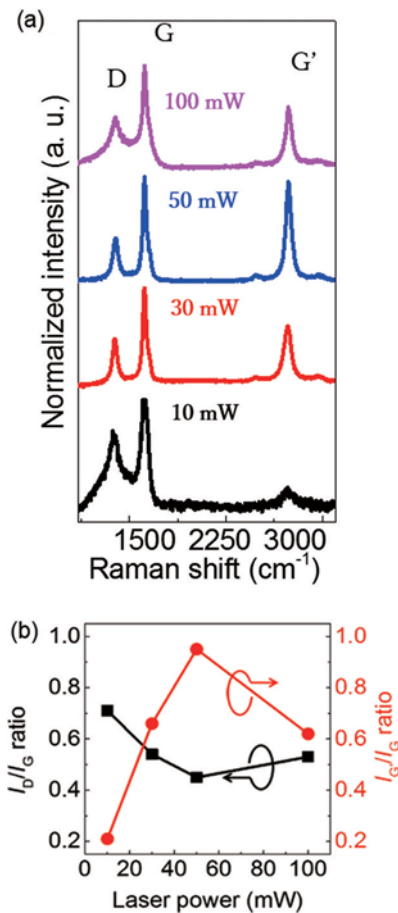


図 3 (a) レーザーの出力 10, 30, 50, 100 mW でのラマン分光。(b) I_D/I_G , $I_{G'}/I_G$ のレーザー出力依存性

ながら、100 mW 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膜質が下がることがわかる。

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。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。同様な結果はシリコン基板上にレーザー合成した場合にも見られる。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 FET の単プロセス作製を行った。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 mW ~ 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。残留した触媒金属である Ni をソース・ドレイン電極として 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、単プロセスでグラフェン 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 50 mW 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, 50 mW ではグラフェンに現れる両極性特性が確認された。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の結果と一致する。10 mW の場合は、レーザーの出力が弱いいため、Ni が残り、チャンネルが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、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絶縁チャンネルが途中で断線したと推察される。

最後に、最適化された 50 mW のレーザー強度の下で、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サンプルを用意し、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 $I_{\text{sd}}-V_{\text{sd}}$ カーブを示している。凹方向にまげを加えたところ、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

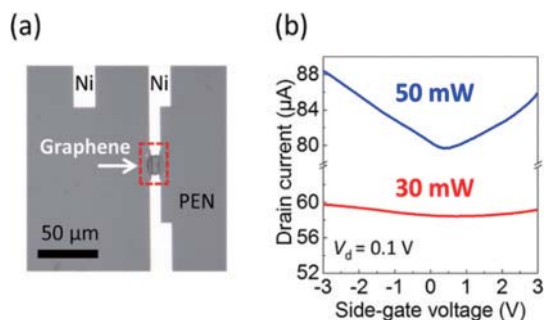


図 4 (a) レーザーアニーリングにより作製したグラフェン FET の光学顕微鏡写真。(b) 作製した試料のゲート電圧特性

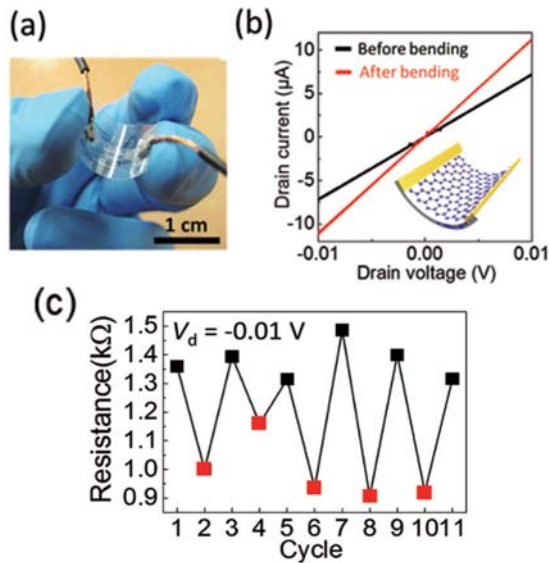


図5 (a) 歪特性を評価する試料の光学顕微鏡写真。(b) 平らな状態と凹方向に曲げたときのI-V特性。(c) 曲げを繰り返しときの抵抗変化の様子

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、電流のパスが増大し、その結果抵抗値が減少したと推察される。

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、元の状態に戻り、再現していることがわかる。フラットな状態での抵抗値は平均値で1.4 kΩなのに対して、凹方向に曲げた状態では平均で0.98 kΩ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意味している。

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、 $I_{\text{sd}}-V_{\text{sd}}$ 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。

[今後の研究の方向, 課題]

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。レーザーのパワーをより詳細に変化させて、移動度を評するとともに、合成時の温度等の条件を変化させることでより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。

[成果の発表, 論文等]

- Y. Ishibashi, Y. Kanai, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto: "Laser annealing technique for graphene synthesis on polymer and its application for strain sensor", The 19th SANKEN International Symposium Osaka 2015-12
- 石橋祐輔, 金井康, 大野恭秀, 前橋兼三, 井上恒一, 松本和彦: 「ポリマーフィルム上のグラフェン直接合成とフレキシブルデバイス応用」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋 2015-09
- Y. Ishibashi, Y. Kanai, T. Ono, Ohno, K. Maehashi, K. Inoue and K. Matsumoto: "Direct Graphene Synthesis on Polymer Films and its Application to Flexible Devices", 73rd Device Research Conference Ohio, USA, 2015-06
- 石橋祐輔, 金井康, 大野恭秀, 前橋兼三, 井上恒一, 松本和彦: 「プラスチックフレキシブル基板上でのグラフェン直接合成」, 第62回応用物理学会春季学術講演会 東京 2015-03