

新しいナノエレクトロニクス材料 グラフェン

Graphene—Novel Material for Nanoelectronics

あらまし

グラフェンは層状物質グラファイト（黒鉛）の1層分のことで、炭素原子の六員環が連なって平面状になった理想的な2次元材料である。1層のグラフェンが発見されたのは最近のことで、同時に非常に優れた電氣的・熱的性質を持つことが明らかとなった。そのためグラフェンは、将来のエレクトロニクス材料として注目されている。富士通研究所は第一原理計算と呼ばれる実験に依存するパラメタを用いない手法で、数層までのグラフェンの電界下の電子状態や金属電極との界面の電子状態を解明した。またそれに基づいてトランジスタ特性を予測するとともに、数層のグラフェンが、現在最も高周波応答に優れているInP-HEMTを超える魅力的な高速・高周波トランジスタチャンネル材料となり得ることを示した。さらに実験的には、基板上へのグラフェンや、グラフェンとカーボンナノチューブの複合構造の合成に成功した。本稿では、グラフェンの応用を目指した、このような富士通研究所の理論的、実験的取組みについて紹介する。

Abstract

Graphene is a flat monolayer of carbon atoms with a two-dimensional honeycomb lattice, and many layers of it constitute graphite. One-layer graphene has been discovered recently and found to have excellent electrical and thermal properties, making it a promising material for future electronics. We performed first-principle calculations which do not use empirical parameters and elucidated the electronic states of graphene under an electric field. We also clarified the electronic states of graphene at the interface with an electrode. We further simulated electron transport in graphene and found that it can be a channel material for high-speed and high-frequency transistors with a performance better than InP-HEMT. Moreover, we succeeded in synthesizing graphene and a composite structure consisting of graphene and vertically-aligned carbon nanotubes on a substrate. In this paper, we describe our theoretical and experimental approaches aimed at future applications of graphene.



佐藤信太郎
(さとう しんたろう)

ナノエレクトロニクス研究センター 所属
現在、ナノカーボン材料、ナノ粒子の合成とその電子デバイス応用研究に従事。



原田直樹
(はらだ なおき)

ナノエレクトロニクス研究センター 所属
現在、ナノカーボン材料のシミュレーションによる研究と電子デバイス応用研究に従事。



近藤大雄
(こんどう だいゆう)

ナノエレクトロニクス研究センター 所属
現在、ナノカーボン材料の合成とその電子デバイス応用研究に従事。



大淵真理
(おおふち まり)

ナノエレクトロニクス研究センター 所属
現在、ナノカーボン材料のシミュレーションによる応用研究に従事。

まえがき

炭素という元素を知らない人は恐らくいないであろう。生物を構成する有機物など、この世の中のあるゆる物に含まれている。炭素は面白い元素で、炭素原子だけから成る物質でもその結合の仕方によって様々な異なる形態、性質になる。図-1に示すように、ダイヤモンドと鉛筆の芯の材料となるグラファイトはともに炭素から成るが、その性質は全く異なる。グラファイトは層状の材料であり、その1層分のことをグラフェンと呼ぶ。グラフェンは図-1のように炭素原子の六員環が連なった構造を持ち、原子1層分の厚みしか持たない理想的な2次元材料である。

なお、このグラフェンを丸めると、ナノテクノロジーの材料として有名なカーボンナノチューブ(CNT)になる。

グラフェンは存在するが1層では不安定なため単離は不可能、というのが少し前までの定説であった。しかし、2004年に英国マンチェスター大学のグループが単離に成功し、その電気的特性を明らかにした⁽¹⁾。グラフェン内の電子は、質量がないディラックフェルミオンとして振る舞い、半整数量子ホール効果を示す^{(2),(3)}など物理的に非常に興味深く、その単離以来非常に多くの研究がなされてきている。その一方、デバイス応用という観点からも、グラフェンは非常に魅力的な物質である。理由はその高い移動度で、理論的には $2\,000\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁽⁴⁾が予測され、実験的にも最高 $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁽⁵⁾という結果が得られている。シリコン中電子の移動度は高々

$1000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、グラフェン中の電子の移動度はその100倍以上、ということになる。このことは、グラフェンをチャネル材料として利用すると、非常に高速、低消費電力のトランジスタが実現できることを示唆しており、微細化による性能向上の限界が指摘されているLSIの将来のチャネル材料としての期待も大きい。グラフェンは更に、高い電流密度耐性、熱伝導性を有し、配線・放熱材料としても期待されている。またこのような炭素材料は、電子デバイスに使われている希少金属の使用量を減らすことができること、低消費電力化ができることなど、「グリーンエレクトロニクス」の材料としても有望である。

さて、グラフェン中の電子の高い移動度はその電子状態に由来したものであるから、グラフェンを丸めた構造を持つCNTも同様に高い移動度を持つ。しかし、グラフェンがCNTとは別の意味で注目されている原因はその2次元性である。現在の半導体プロセスは基本的に薄膜の加工が中心となっており、同様の薄膜材料であるグラフェンは半導体プロセスとの親和性が非常に高い。これがCNTにはない利点であり、同様の特性にもかかわらずグラフェンが注目される理由の一つである。

上記のように優れた性質を持つグラフェンであるが、そのトランジスタチャネル応用のためにはまだ解決しなければいけない点が多い。一つは、ナノスケールデバイスで重要な電界や界面のグラフェンの電子状態に及ぼす影響はまだ解明されていない点が多いということである。このような状況において、

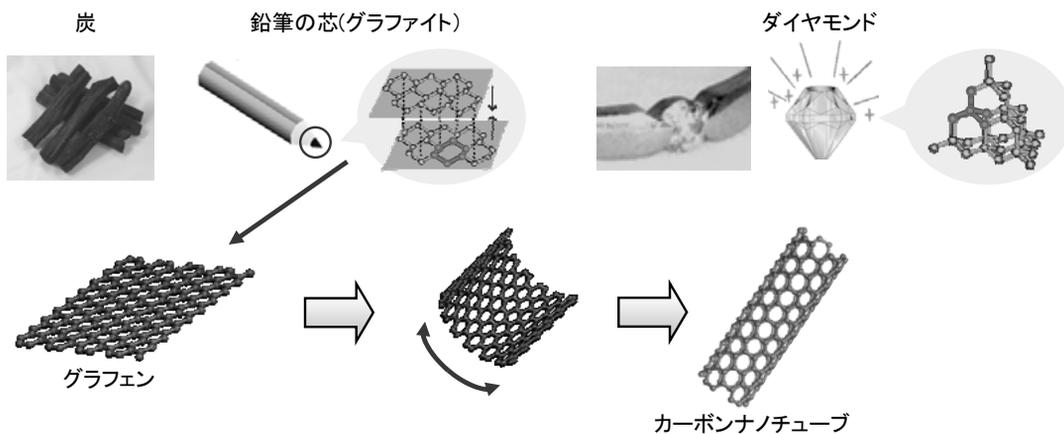


図-1 炭素から成る様々な物質
Fig.1-Various materials made from carbon.

電子や原子を目に見える形に表したり、それらの性質を予測したりすることができる計算機シミュレーションは非常に有用である。著者らは、実験に先駆け、シミュレーション技術を用いてグラフェンの研究を行った。第一原理計算と呼ばれる実験に依存するパラメータを用いない手法で、数層までのグラフェンの電界下の電子状態や金属電極との界面の電子状態を解明した。さらにそれに基づいてトランジスタ特性までを予測し、数層のグラフェンが、現在最も高周波応答に優れているInP-HEMTを超える魅力的な高速・高周波トランジスタ用チャネル材料となり得ることを示した⁶⁾

実験的にも最近著者らは、グラフェンを利用したトランジスタ作製やグラフェンの合成に取り組んでいる。とくに現時点では、グラフェンを一様に基板上に合成する技術は世界的にも確立されていない。

本稿では、著者らが取り組んでいるシミュレーションによるグラフェンの電子状態、電子輸送特性の解明や、グラフェン合成技術について、その一端を紹介する。

第一原理計算によるグラフェンの電子状態

先にも述べたように、第一原理計算では実験に依存するパラメータを必要とせず、量子力学の原理から現実と同じように計算機の中で電子や原子の状態を作り出す。そのため、グラフェンに自由に電界をかけたり、きれいな金属電極に接合させたりすることが可能である。

今回は、まず1層から4層までのグラフェンシート上の電子状態がゲート電界である垂直電界にどのように依存するかを調べた。グラフェン1層の「質量を持たない特徴的な直線のバンド構造」は、層数および垂直電界に依存して変化し、電子の走行特性が劣化していくことが容易に予測される。また、場合により、半金属であったグラフェンはバンドギャップを形成する。図-2に示すように、このバンドギャップは、2層の場合だけ垂直電界に比例して大きくなり、そのほかの層数では変化しないことが分かった。

つぎに、垂直電界下における金属電極との接合について調べた。4層までのグラフェン薄膜について、チタン電極との接合構造の垂直電界下での第一原理電子状態計算を行った。3層の場合の結果を図-3に示す。グラフェンと金属電極の界面における原子配置は、エネルギーが最低になるように最適化する。

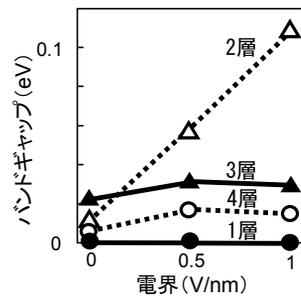


図-2 垂直電界印加時の様々な層数のグラフェンのバンドギャップ
Fig.2-Bandgaps of various layers of graphene under vertical electric field.

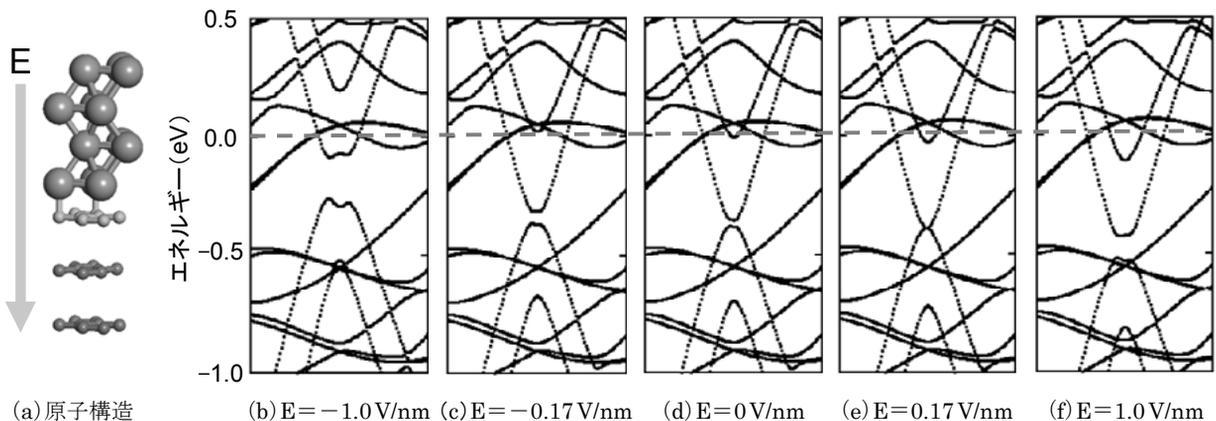


図-3 3層の場合のグラフェンとチタン電極の原子構造モデルと、界面に垂直に様々な電界Eをかけたときのフェルミ面付近の電子のエネルギーバンド
Fig.3-Atomic structure of three-layer graphene with Ti contact and energy band structures near the Fermi level in various conditions of vertical electric fields.

まず電界をかけない場合、チタン電極に接するグラフェン層の電子が形成するエネルギーバンドは3 eV程度エネルギーが下がり、電子がドーピングされた状態になることが分かった。例えばグラフェンが3層の場合、電子伝導を担うフェルミ準位近傍には1層少ない2層グラフェン単体に類似のバンド構造が現れる。この場合単体とは異なり、電界をかけないときでもわずかにバンドギャップを持つ。電界をかけていくことでいったんバンドギャップは消え、さらに大きく電界をかけると再びバンドギャップが開いていく。また、逆向きの電界ではバンドギャップが単調に、より大きく開くことが分かった。

このように、第一原理シミュレーションでは未知の電子や原子のミクロな世界を目に見える形で表したり、予測したりできる。さらにこれらの結果を用いてシミュレーションを進めることで、実験と比較可能なトランジスタ特性などを導き出すことも可能であり、つぎの章ではこれについて説明する。

電子輸送現象のシミュレーション

現実的な散乱体が存在する条件下でのグラフェン内の電子輸送現象を解明するため、不純物散乱、光学フォノン散乱、音響フォノン散乱を仮定したモンテカルロシミュレーションを行った。1層のグラフェンは半金属になるため、キャリア数制御が難しいことが知られているが、上で示したように、垂直

電界を加え2層グラフェンでは有限のエネルギーギャップが発生する。そこで、1層および2層グラフェンの両者における輸送特性を比較し、これらの材料をFETチャネルとした際の性能予測を行った。

計算手法としては散乱過程にモンテカルロ法を適用し、バンド構造には第一原理計算によって得た結果をテーブル化して取り入れた。図-4は、室温、一様水平電界中での1層および2層グラフェン中の電子速度の時間応答の解析結果を示す。1層グラフェンでは顕著な速度オーバーシュート現象が現れ、電界強度50 kV/cmのとき、最大速度 7.6×10^7 cm/sに達している。バンド構造に起因し、高電界でも高い飽和速度が保たれることが分かる。図-4 (b) の2層グラフェンでは1 V/nmの垂直電界がかかっており、このときのバンドギャップは0.16 eVである。ギャップの出現に伴いバンドに曲がりが生じるため、電子は有限の有効質量を持つことを反映し、飽和速度は1層グラフェンの60%程度に減少するものの、シリコン半導体の 1×10^7 cm/sを上回る 2.6×10^7 cm/sの値が得られている。シミュレーション結果からグラフェンチャネルFETの走行時間を見積もったものが図-5である。ここでチャネル電界は一様(50 kV/cm)であると仮定し、平均速度とチャネル長から走行時間を求めた。比較のため、現在最も高周波応答に優れているInP-HEMTの実験値も示す。1層グラフェンの場合チャネル長65 nm

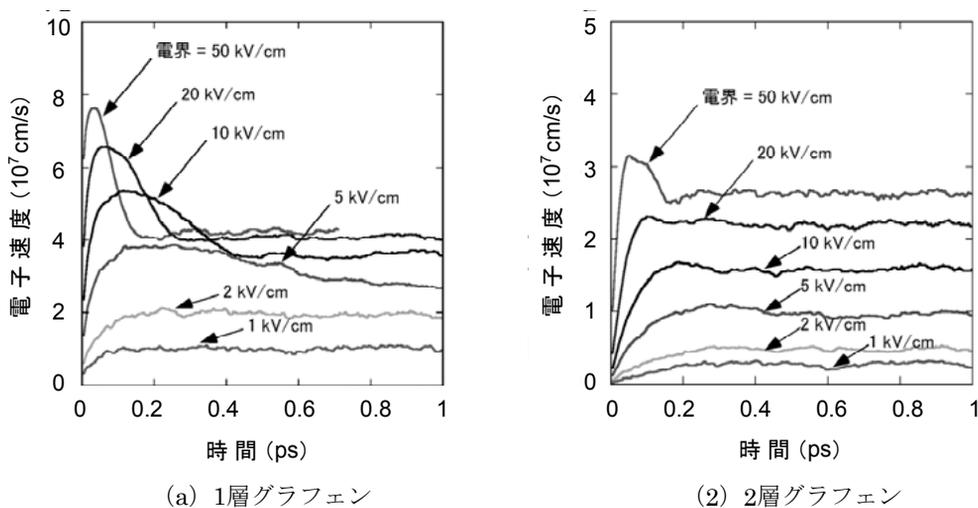


図-4 一様水平電界印加時の1層および2層グラフェンチャネル中の電子速度の時間応答 (2層グラフェンには1 V/nmの垂直電界が印加)

Fig.4-Electron velocity in a monolayer graphene channel and a bilayer graphene channel, as a function of the time elapsed after the application of a horizontal electric field. The bilayer graphene is under a vertical electric field of 1 V/nm.

以下、2層グラフェンでHEMTと同等、25 nm以下でサブ0.1 psの動作が期待でき、高速・高周波トランジスタ用のナノチャネル材料として魅力的であることが分かった。

グラフェンの基板上への形成

グラフェンは前述したようにトランジスタのチャネル材料として有力であるほか、電流密度耐性の高さや熱伝導率の高さから、配線材料、放熱材料としての期待も大きい。その一方、まえがきでも述べたように、グラフェンの基板上合成技術はまだ確立されていない。実際、グラフェンの様々な性質は、グラファイトの結晶からテープによって剥がして基板に貼り付けたグラフェンを用いて測定している、というのが現状である。基板上のグラフェン合成法の一つとして、SiC基板を高温でアニールすることにより、表面のSi原子を昇華させてグラフェンを形成するというものがあるが⁹⁾ 基板が高価なSiC基板に限定されることから、必ずしも汎用性があるとは言えない。ここでは、著者らの基板上グラフェン合成への取組みに関し、簡単に紹介する。

最近著者らは、基板上にCNTを化学気相成長

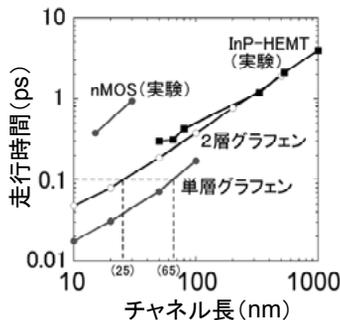
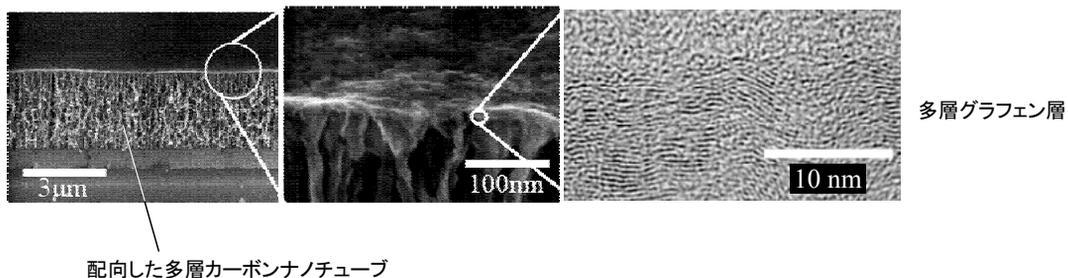


図-5 グラフェンチャネルFETの電子走行時間
Fig.5-Electron transit time of graphene channel FETs.



配向した多層カーボンナノチューブ

図-6 ナノカーボン複合構造体の電子顕微鏡像
Fig.6-Electron micrographs of nano-carbon composite structure.

(CVD) 法により合成する実験を行っている過程で、図-6に示すような、配向したCNTの束の上に薄膜が乗っているような構造を見出した⁸⁾ 薄膜部分を更に透過型電子顕微鏡で分析すると、それが数十層のグラフェン層であり、さらにCNTにただ乗っているだけではなく、微視的に見ても結合されていることが明らかとなった。このような構造の発見は世界で初めてである。本構造は基板上に窒化チタンとコバルトの積層膜を堆積し、アセチレンを原料とする熱CVD法 (基板温度510°C) により得られた。その形成メカニズムは現在以下のように考えている。触媒膜付の基板が熱せられたとき、触媒膜はまず薄膜状態のまま原料ガスを分解し、触媒膜上にグラフェン層が形成される。その後、コバルト膜はあるタイミングで微粒化し、その微粒から下方方向にCNTが成長する。このようなメカニズムが事実だとすると、コバルト膜が薄いときほど微粒化のタイミングが早くなり、したがってグラフェン層が薄くなることが予想される。実験結果はこの予想どおりであり、コバルト層の厚みによりグラフェン層の厚みを制御できることが分かった。

CNTは、線状の1次元構造のため、チューブの軸に対して垂直な2次元方向には電気伝導性や熱伝導性がほとんどないが、グラフェンは2次元方向の電気伝導性や熱伝導性を持っている。したがって、今回発見した新規ナノカーボン複合構造体は、縦から横へ、あるいは横から縦へというように、あらゆる方向に電気、熱を伝えることができ、様々な応用が期待される。

上記の複合構造体は非常に有用と思われるが、グラフェンをトランジスタのチャネルとして用いる場合には、必ずしもCNT部分は必要ない。実際著者らはグラフェンのみの形成にも成功している。その

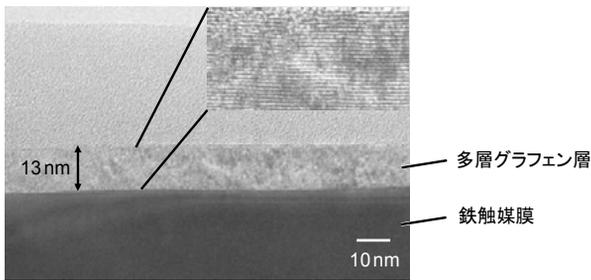


図-7 鉄触媒膜を利用して基板上に形成された多層グラフェンの断面透過電子顕微鏡像

Fig.7-Cross-sectional transmission electron micrographs of multi-layer graphene formed on substrate with iron catalyst film.

一例として、鉄触媒を利用して基板上に形成したグラフェンの断面透過電子顕微鏡像を図-7に示す。金属触媒上のグラフェン形成は、表面物理の分野でかなり以前から行われているが⁹⁾ ニッケル単結晶を用意して超高真空化で表面クリーニングする必要があるなど、必ずしも実用性があるとは言いがたい。著者らの手法では、鉄触媒膜はごく一般的なスパッタ法で基板に堆積しており汎用性が高い。

このような触媒を用いる方法は、触媒膜がグラフェンと基板の間に残るためトランジスタ応用を考えると必ずしも最適なものではない。しかし、酸処理で触媒を除去することが可能なため、別の基板にグラフェンを転写してトランジスタを作製することは可能である。最近ほかの研究機関からそのような報告がなされており¹⁰⁾ 著者らのグループでも試作に成功している。ただし、グラフェンに皺^{しわ}がよりやすいなど、将来の応用展開を睨むと転写法はベストな方法であるとは言いがたい。基板上に直接グラフェンを形成する方法の開発が待たれており、著者らも現在そのような取組みを進めている。

む す び

最近注目されているグラフェンに関し、富士通研究所のシミュレーション、実験の両面からの取組みについて紹介した。グラフェンが非常に有望な材料であることは間違いないが、トランジスタのチャネル材料として考えたときには、そのままではバンドギャップがなく、トランジスタのオン・オフ比が取れないという問題が指摘されている。しかし、本稿で紹介した垂直電場の印加や、グラフェンのリボン

化によるバンドギャップの形成など、すでに多くの処方せんが提案されており、将来的には解決可能であろう。富士通研究所としては、グラフェンやCNTを利用した、「グリーン」なカーボンエレクトロニクスの近い将来の実現を目指し、研究開発を進めていきたい。

参考文献

- (1) K. S. Novoselov et al. : Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, Vol.306, p.666-669 (2004).
- (2) K. S. Novoselov et al. : Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Vol.438, p.197-200 (2005).
- (3) Y. Zhang et al. : Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, Vol.438, p.201-204 (2005).
- (4) E. H. Hwang et al. : Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* Vol.98, p.186806-1-186806-4 (2007).
- (5) K. I. Bolotina et al. : Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* Vol.146, p.351-355 (2008).
- (6) N. Harada et al. : Performance Estimation of Graphene Field-Effect Transistors Using Semiclassical Monte Carlo Simulation. *Appl. Phys. Express*, Vol.1, p.024002-1-024002-3 (2008).
- (7) W. Norimatsu and M. Kusunoki : Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001). *Chem. Phys. Lett.* Vol.468, p.52-56 (2009).
- (8) D. Kondo et al. : Self-organization of Novel Carbon Composite Structure : Graphene Multi-Layers Combined Perpendicularly with Aligned Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Express*, Vol.1, p.074003-1-074003-3 (2008).
- (9) Y. Gamo et al. : Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni (111). *Surf. Sci.* Vol.374, p.61-64 (1997).
- (10) K. Kim et al. : Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, Vol.457, p.706-710 (2009).