

# 酸化グラフェンの原子状水素・原子状窒素処理による n 型グラフェン FET の低コスト創製

部家彰, 住友弘二, 新部正人

Low-cost fabrication of n-type graphene FETs by atomic hydrogen and atomic nitrogen treatment of graphene oxide

研究代表者 兵庫県立大学工学研究科 准教授 部家彰

Akira Heya

We have attempted to fabricate n-type graphene and field-effect transistors (FETs) by reduction and N doping of GO films using atomic hydrogen and atomic nitrogen produced by heated catalyst, named AHAN. First, assuming a floating graphene FET, we investigated the differences in reduction reactions between the suspended and supported regions by atomic hydrogen using SiO<sub>2</sub>/Si substrates with micro wells of  $\mu\text{m}$  order in diameter. It was found that differences between the suspended and supported regions and the effect of the underlying Ni film. We also examined whether the reduction reaction could be promoted using high-brilliance soft X-rays. It was found that the possibility of promoting N doping by introducing defects. Furthermore, the reduction of GO film also occurred with NH<sub>3</sub> gas, and the sheet resistance value indicated the possibility of N doping. The transistor characteristics of n-type graphene FET were not obtained. The possibility of fabricating n-type graphene FETs at low cost using the GO and AHAN processes was confirmed, although the gate dielectric needs to be optimized.

## 要旨

加熱金属線で生成した原子状水素・原子状窒素を用いてGO膜の還元・窒素ドーピングによるn型グラフェンおよび電界効果型トランジスタ(FET)の作製を試みた。まず、浮遊型グラフェンFETを想定し、直径数 $\mu\text{m}$ の微小井戸を有するSiO<sub>2</sub>/Si基板を用いて原子状水素による架橋部・支持部の還元反応の相違点を検討し、架橋部・支持部との差異や下地Ni膜の効果が確認された。また、高輝度軟X線照射による欠陥導入を利用した窒素ドーピングの促進の可能性が見出された。さらに、NH<sub>3</sub>ガスのみでもGO膜の還元が起こり、シート抵抗値から窒素ドーピングの可能性が示された。AHAN処理を用いてグラフェンFETを作製したが、還元によるドレイン電流の増加は確認されたものの、ゲート絶縁膜TiO<sub>2</sub>の絶縁性が低く、トランジスタ特性を確認することはできなかった。しかし、ゲート絶縁膜を最適化できれば、GOのAHAN処理によるn型グラフェンFETの低コスト作製が可能であると考えられる。

## 1. まえがき

大規模集積回路の発展は電界効果型トランジスタ(FET)の微細加工技術により達成されてきたが、微細加工限界を迎え、新原理デバイスや新材料の開発

が急務となっている。2004年に初めて作製された2次元材料のグラフェンは次世代の半導体材料として注目されたが、グラフェンFETは実用化に至っていない。グラフェンが「死の谷」を越えるためには、信頼性・再現性のあるグラフェンを低コストで大量生産する技術の開発が不可欠である。安価なグラファイトを酸化することで得られるGOは溶液に分散可能であり、スピコートによりGO薄膜を得ることができるため、低コスト化が期待できる。しかし、還元するためには1000℃の高温処理や有毒な還元試薬を用いなければならず、そのまま半導体プロセスに導入することが困難である。

我々はこれまでに加熱触媒体で水素ガスを接触分解することで生成した高密度原子状水素を試料表面に吹き付ける原子状水素アニール(Atomic Hydrogen Annealing: AHA)処理<sup>(1)</sup>を提案し、250℃の低温でGOを還元できることを明らかにしている<sup>(2)</sup>。原料ガスをNH<sub>3</sub>に替えると、原子状水素だけでなく原子状窒素(NもしくはNH)も生成できるため<sup>(3,4)</sup>、GOを原子状窒素処理することで、還元と窒素ドーピングを同時に実現できる可能性がある。

また、グラフェンFETでは下地基板の影響を受けやすく、移動度が低下するため、中空状態で使用することが望ましい<sup>(5)</sup>。そのため、基板として $\mu\text{m}$ オー

ダーの微細な穴が開いているマイクロウェル (MW) 基板上にGO膜を形成しその状態でのAHA処理の効果を検討する必要がある。

そこで、本研究ではスピコートによる大面積作製が可能な酸化グラフェン (GO) を出発原料として、原子状水素・原子状窒素 (Atomic Hydrogen and Atomic Nitrogen: AHAN) 処理により還元と窒素ドーピングを同時に実現する技術を開発する。創製した n 型グラフェン半導体膜を使用し、グラフェン FET を低コストで作製することを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 GO膜/MW基板, GO膜/石英基板の作製

GO片は天然グラファイト粉末 (アルドリッチ, 粉末サイズ 100  $\mu\text{m}$ ) をブローディ法にて作製した<sup>(2)</sup>。GO片をより分散させるために凍結融解処理を 20 回行った。

$\text{SiO}_2$  (120 nm)/Si 基板に無数の微細な穴が開いているマイクロウェル (MW) 基板 (5×5×0.5 mm) と石英基板 (20×20×0.5 mm) を用いた。MW 基板には直径  $D=1, 2, 4, 8 \mu\text{m}$  の微小井戸が距離  $4D$  で六角形状に無数に配置されている。MW の深さは全て 1  $\mu\text{m}$  である。保護用のレジストをアセトンボイリング 10 min 間で取り除いた後、アルカリ性洗浄剤 (セミコクリーン 23, フルウチ化学株式会社製) で 10 min 間超音波洗浄した。さらに  $\text{SiO}_2$  表層を軽く除去するため、1 %HF 水溶液に 30 s 間浸けた。

MW 基板の場合、GO 粉末を純水に溶かし、0.006 mg/ml にした GO 分散液を用いた。GO を分散させるため、アンモニア水溶液を 50  $\mu\text{l}$  程度滴下した。希アンモニア水に分散した GO 分散液 100  $\mu\text{l}$  を数回に分けて 150  $^\circ\text{C}$  のホットプレート上の MW 基板に滴下した。1 回滴下するごとに 50 s 間乾燥させた。

また、石英基板の場合、0.16 mg/ml の GO 分散液 100  $\mu\text{l}$  を数回に分けて 150  $^\circ\text{C}$  のホットプレート上の石英基板に滴下した。さらに、AHAN 処理用として、1 mg/ml の GO 分散液を用いて GO 膜/石英基板を作製した。

### 2.2 GO膜の下地金属膜の作製

AHA および軟 X 線照射による GO 膜の変化において、下地金属膜 (Ni 膜) の効果について検討した。金属

膜として Ni 膜を真空蒸着法により堆積した。Ni 原料として純度 99 % の Ni 線 (直径 0.2 mm $\phi$ , 全長 150 mm, 質量 42.4 mg) を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コート W フィラメントバスケットにセットし、背圧  $5 \times 10^{-4}$  Pa まで真空引き後、印加電圧 5.3 V, 電流 30.0 A, 堆積速度は 5 nm/min, 基板ホルダ温度 25~50 $^\circ\text{C}$ , 蒸着時間 10 min の条件で一部の MW 基板上に Ni 膜を 50 nm 成膜した。MW 基板の場合、 $\text{SiO}_2$  膜, Ni 膜上 (支持部) だけではなく、空洞 (架橋部) の影響についても検討した。

### 2.3 GO膜/MW基板のAHA処理

AHA・AHAN 処理装置の概略図を図 1 に示す。SUS 製の真空槽, 真空排気装置 (ロータリーポンプ (RP), ターボ分子ポンプ (TMP)), 触媒体 (W メッシュ),  $\text{H}_2$  供給ラインで構成され、半導体用真空装置としては簡単な構造である。

まず、 $\text{H}_2$  ガスのみを用いた GO 膜/MW 基板の AHA 処理を行った。試料を AHA 処理装置にセットし、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下に真空引き後、 $\text{H}_2$  ガス (150 sccm) を導入し、メインバルブでガス圧を 30 Pa に調整した。その後、 $\text{H}_2$  を分解し原子状水素を生成するために、金属触媒 (W メッシュ, 55×55×0.03 mm $\phi$ , 50 mesh/inch) を通電加熱した。触媒体温度 ( $T_{\text{mesh}}$ ), メッシュと試料との距離 ( $D_{\text{ms}}$ ), それぞれ 1700  $^\circ\text{C}$ , 80 mm と固定

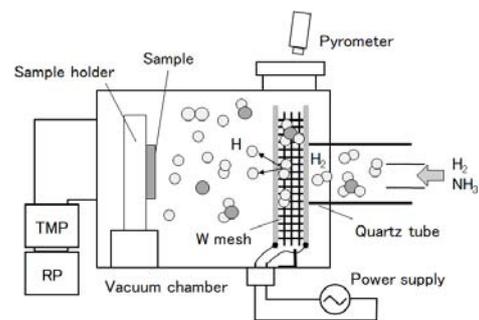


図 1 AHAN 処理装置の概略図

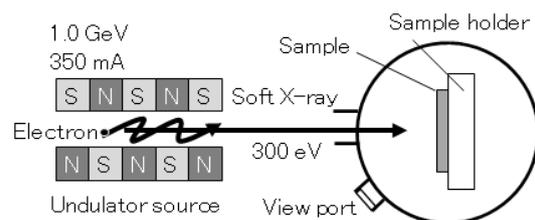


図 2 NewSUBARU (BL07A) の軟 X 線照射装置の概略図

し、処理時間 ( $t_{\text{AHAN}}$ ) を 10~300 min と変化させた。

## 2. 4 GO 膜/MW 基板への軟 X 線照射

無機非晶質半導体 (Si, Ge, SiGe) 膜において放射光を用いることで、熱結晶化閾値温度を 100 °C 程低減できることが報告されている<sup>6)</sup>。GO に軟 X 線照射した場合、還元反応が起こることが期待でき、また、軟 X 線照射後に AHAN 処理することで、還元反応・窒素ドーピングを促進することも期待できる。そこで、放射光施設 NewSUBARU の BL07A で GO 膜に軟 X 線照射を行った。BL07A のビームライン構成と試料の配置を図 2 に示す。BL07A の光源は 2.28 m のアンジュレータである。蓄積リングエネルギーは 1.0 GeV、蓄積リング電流は 350 mA である。アンジュレータの磁石間のギャップは 55.5 mm である。試料に照射する軟 X 線の光子エネルギーは 300 eV で、これは C 1s 軌道準位 (284.6 eV) の励起に対応する。なお、分光器を用いておらず、アンジュレータ光には 300 eV 以外の高次光も少し含まれる。試料ホルダの蛍光板で測定したビームサイズは 7.5×7.5 mm<sup>2</sup> であった。照射量は蓄積リング電流と照射時間 (時間) の積として表され、照射時間は 1 h のため、照射量は 350 mA h である。軟 X 線照射時の真空度は 5×10<sup>-5</sup> Pa である。SiO<sub>2</sub>/Si 基板にセラミックボンドで固定した K 型熱電対で測定した試料温度は照射時間 10 min で 150 °C、60 min で 210 °C であった。

## 2. 5 GO 膜/石英基板の AHAN 処理

ホットプレート上で 150°C に加熱された 10×10 mm<sup>2</sup> 角の石英基板に GO 膜を塗布し作製した GO 膜/石英基板に AHAN 処理を行った。ここでは NH<sub>3</sub> ガスと H<sub>2</sub> ガスの流量 (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>) を 0/120, 60/60, 100/20, 120/0 sccm とした。NH<sub>3</sub> / (NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>) 比は 0, 0.5, 0.83, 1 となる。W メッシュ温度 1700 °C、基板間距離 80 mm、処理時間 3600 s とした。

H<sub>2</sub> の場合、触媒体を加熱してもガス圧は変化しないが、NH<sub>3</sub> の場合、触媒体を加熱すると 30 Pa から 57 Pa に増加した。ガス圧の増加率は NH<sub>3</sub> / (NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>) 流量比 0, 0.5, 0.83, 1 で 1.00, 1.46, 1.85, 2.11 であり、NH<sub>3</sub> が NH<sub>2</sub> と H に分解した際に、チャンバ内のガス分子の総運動エネルギーが増加したためであると考えられる。

## 2. 6 GO 膜の表面分析と電気特性評価

GO 膜の特性はラマン分光法 (JASCO, NRS-4500) を用いて、Nd:YAG レーザ (波長 532 nm) を使用し、室温で評価した。ラマン分光測定領域は、面内で直径 1 μm、深さ数 μm である。試料表面の入射レーザーパワー 0.2 mW、測定時間 10~150 s、積算回数 2 回で行った。結合状態を明らかにするために X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。X 線源として Al モノクロ (1486.60 eV, 25 W, 15 kV, 分析径 100 μmφ) を用いた。

GO 膜/石英基板の電気特性 (シート抵抗) を 4 探針法により評価した。各探針間の距離は 1 mm であり、探針の位置を 15 回変えて測定した。

## 2. 7 グラフェン FET の作製

エタノール、セミコクリーン 23 を用いて洗浄した石英基板上にゲート電極として Ti アイランド (5×10 mm<sup>2</sup>) を SUS 製メタルマスクを用いて電子ビーム (EB) 蒸着法により作製した。EB 蒸着の原料として純度 99 %up の Ti 粒体 (直径 2~5 μm)、堆積速度は 0.2 nm/s、膜厚は 50 もしくは 100 nm である。ホットプレート上で 400 °C、20 min の条件で処理し、TiO<sub>x</sub> のゲート熱酸化膜を作製した。次に、0.16 mg/ml の GO 分散液 120 μl を数回に分けて滴下し、150 °C のホットプレート上で乾燥させた。その後、AHAN 処理を NH<sub>3</sub> 流量 120 sccm、ガス圧 30~57 Pa、W メッシュ温度 1700 °C、基板間距離 60 mm、処理時間 30 min の条件で行った。ソース・ドレイン電極として Au アイランド (7×8 mm<sup>2</sup>) を SUS 製メタルマスクを用いて真空蒸着により作製した。最後に、ゲート電極に電気測定用プローバを設置させるために TiO<sub>x</sub>/Ti ゲートアイランドの一部を Ar<sup>+</sup> エッチングし、Ti 表面酸化膜を除去した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 AHA による GO/MW 基板の変化

Ni/MW 基板上に作製した GO 膜の光学像を図 3 に示す。左上は試料の断面模式図である。5 mm 角の MW 基板では中央 (範囲 A) に GO が凝集しており、これは GO 分散液が基板中央に収縮しながら蒸発するためである。AHA 処理による変化を見るために、GO が

凝集した部分ではなく、その周りの層数の少ないGOを選んで分析した。

AHA ( $t_{\text{AHA}}=10$  min) 前後のGO/(Ni)/MW基板のXPSスペクトルを図4に示す。XPSの分析径は $100\ \mu\text{m}\phi$ のため、MW基板の支持部と架橋部上のGO膜のどちらの情報も含んでいる。C 1s スペクトルは、C-C (284.6 eV), C-OH (285.5 eV), C-O-C (286.6 eV), C=O (287.5 eV), O=C-OH (288.9 eV)の5つにピークから構成される<sup>(7)</sup>。AHA処理前後の各結合のピーク面積比を表1に示す。AHA処理後、C-O-C結合のピークが減少した。一方、C-OH結合のピーク面積比は3から12に増加した。これらの結果は、C-O-C結合のO原子がAHA処理中に原子状水素と反応してC-OH結合を形成していることを示唆している。

AHA処理前後のGO/(Ni)/MW基板のC 1sおよびO 1s XPSスペクトルの変化を図5(a), (b)にそれぞれ示す。O 1s スペクトルは、O=C-OH (531.0 eV), C=O (532.5

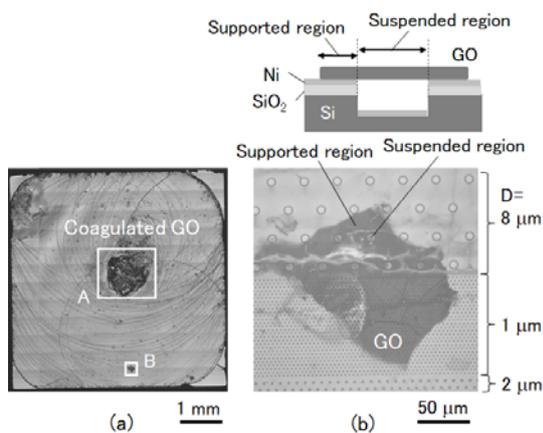


図3 Ni/MW基板上に作製したGO膜の光学像  
(a) 試料全体, (b) Bの拡大部 (GO)

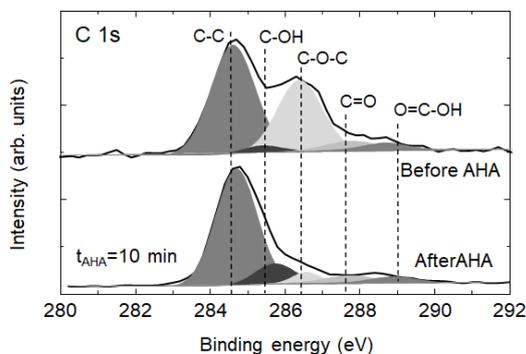


図4 AHA前後のGO/MW基板のC 1s XPSスペクトル( $t_{\text{AHA}}=10$  min)

eV), C-OH (533.6 eV)の3つにピークから構成される<sup>(7)</sup>。AHA処理によりGO/MW基板のO=C-OHのピークが減少したが、GO/Ni/MW基板では増加した。

以上の結果から、AHA処理によるGO膜の還元における下地材の影響(SiO<sub>2</sub>膜とNi膜との違い)について検討する。GO/MW基板と同様に、AHA処理後はC-Oのピークが減少し、AHA処理によりGO膜の還元されたことが確認された。しかし、下地Ni膜なしの方がAHA処理による還元が進んでおり、O 1sピークでは半値幅(FWHM)が増加していた。これは、原子状水素がNi膜に取り込まれるなどして、実効的なGO膜表面の原子状水素密度が減少したためであると考えられる。

次に、ラマン分光法によるGO膜の評価結果について述べる。AHA処理前後のGO/MW基板のラマンスペクトルの一例を図6に示す。図6(a)は未処理のGO膜の基板依存性(高配向性熱分解グラファイト(HOPG)も参考のため示す)、図6(b)はAHA処理前後のラマンスペクトルである。グラフェンのラマンスペクトルではグラフェン(炭素六員環)ネットワークの振動に起因するGバンド(1575 cm<sup>-1</sup>), 欠陥構造・エッジ構造に起因するDバンド(1350 cm<sup>-1</sup>), 2Dバンド(2700 cm<sup>-1</sup>)などが観測される。また、GOではグラフェンに起因するこれらのバンドピークがブロード

表1 GO/MW基板のAHA前後のC 1s XPSスペクトルにおける化学結合のピーク面積比 ( $t_{\text{AHA}}=10$  min)

| Bond   | Before AHA (%) | After AHA (%) |
|--------|----------------|---------------|
| C-C    | 54             | 74            |
| C-OH   | 3              | 12            |
| C-O-C  | 35             | 4             |
| C=O    | 5              | 6             |
| O=C-OH | 3              | 4             |

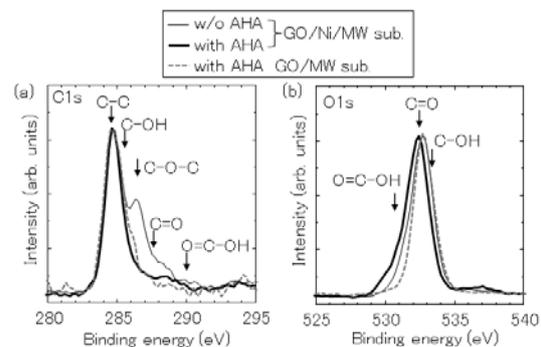


図5 GO/(Ni)/MW基板のXPSスペクトル(AHA処理の有無)(a) C 1s, (b) O 1s

化する。これは炭素六員環ネットワークの振動状態が酸化により増加するためである。つまり、還元が進めば、GOのラマンピークの半値幅 (FWHM) は減少する。また、D ピーク強度 ( $I_D$ ) と G ピーク強度 ( $I_G$ ) の比 ( $I_D/I_G$ ) はグラフェンの結晶性や欠陥密度を反映しており、一般に  $I_D/I_G$  比が小さい方が結晶性は良く、低欠陥密度の還元型 GO (r-GO) とされる。

未処理の GO/MW 基板のラマンスペクトルから、架橋部における G および D バンドのピーク位置は、支持部において約  $5\text{cm}^{-1}$  高かった。また、D および G の両ピークは、AHA 処理後の架橋部と支持部で異なる FWHM を示し、架橋部と支持部で還元反応に差がある

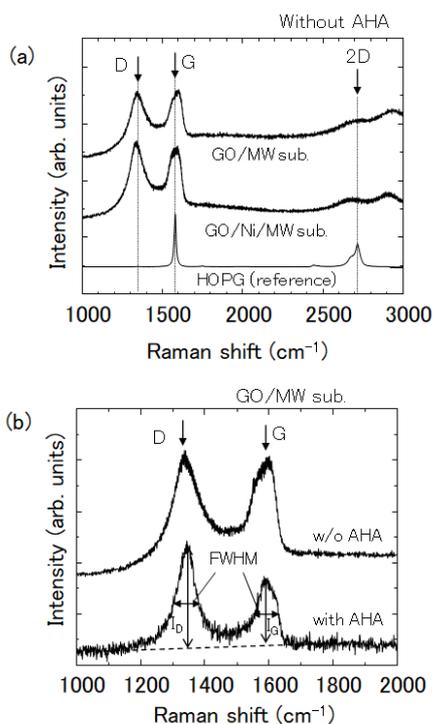


図6 GO膜のラマンスペクトルの一例

(a) 未処理 GO, (b) AHA 処理前後の GO/MW 基板

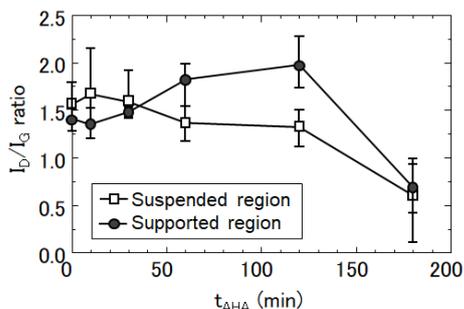


図7 GOの架橋部と支持部の  $I_D/I_G$  比の処理時間依存性

ことが示された。

次に、D ピークと G ピークの強度比 ( $I_D/I_G$  比) の処理時間依存性を図7に示す。架橋部、支持部ともに、30 min までは  $I_D/I_G$  比に大きな差は見られなかった。しかし、30~120 min の範囲では、架橋部と支持部の  $I_D/I_G$  比は異なる傾向を示した。架橋部では、 $I_D/I_G$  が減少した。これは、C-O-C および O=C-OH の官能基が除去されたことにより、炭素原子の配列の規則性が回復したことを示す。一方、支持部では、還元時に欠陥が発生し、 $I_D/I_G$  比が増加した。この欠陥の発生は、GO フレークと  $\text{SiO}_2$  下地層との相互作用の影響に関係すると考えられる。 $t_{\text{AHA}}$  が 180 min の場合、両領域の  $I_D/I_G$  比は 0.7 まで減少した。300 min では、GO に起因するシグナルが検出されず、原子状水素によるエッチングが進行していることが示唆された。支持部では、しわの発生や相互作用のばらつきが効果で、処理時間依存性を複雑にしていると考えられる。一方、架橋部では、AHA 処理時間が長くなると、架橋部では欠陥が連続的に減少した。

### 3. 2 軟X線照射による GO/MW 基板の変化

未処理、AHA 処理、軟X線照射、AHA 処理後に軟X線照射、軟X線照射後にAHA処理したGO/MW基板のC 1s スペクトルと架橋部・支持部のGOのラマンスペクトルを図8に示す。また、C 1s スペクトルから得た各結合のピーク面積率とC-O/C-C化学結合のピーク面積率を図9に示す。軟X線照射でもC-O関連のピークは減少し、還元が起こっていたが、軟X線

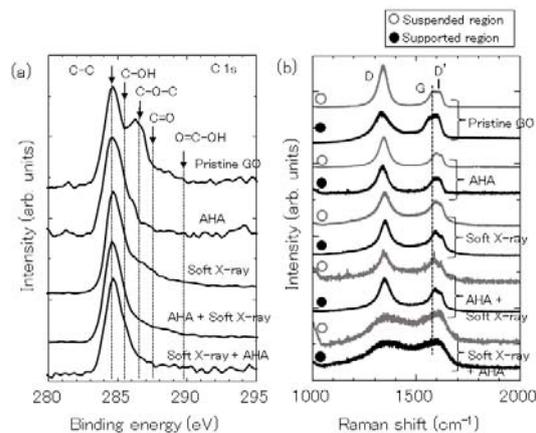


図8 AHA・軟X線照射したGO膜のC 1s XPS スペクトル(a)とラマンスペクトル(b)

照射はAHA処理と比べてC-Oピークの減少率は小さかった。また、図には示していないが、O 1sのFWHMは増加しており、これは軟X線照射による炭素六員環構造へのダメージを示唆している。さらに、軟X線照射後にAHA処理したGO/MW基板のラマンスペクトルはG、Dピークがブロード化しておりAHA処理後に軟X線照射、軟X線照射後にAHA処理したGO/MW基板という処理の順序で得られるr-GO膜の特性が変化することが示唆された。軟X線照射により形成された欠陥がその後のAHA処理時の原子状水素によるエッチングを促進し、GOの2次元構造が破壊されたと考えられる。このことから、軟X線照射により欠陥を導入することで、その後のAHAN処理により窒素原子が導入される可能性があることが期待できる。

### 3.3 GO/石英基板のAHAN処理による変化

AHAN処理によりGOの還元と窒素ドーピングが可能かを検討した。石英基板に作製したGO膜のXPSワイドスペクトルのNH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)流量比依存性を図10(a)に示す。ANA処理前でもN 1sのピークが確認されたが、これはGO片の分散を促進させるために添加したアンモニア水がGO膜に残留しているためであると考

えられる。AHAN処理後はN 1sのピークが消失しており、窒素ドーピングはXPSワイドスペクトルから確認できなかった。

C 1sとO 1sのピーク強度比(O/C比)のNH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)流量比依存性を図10(b)に示す。未処理に比べH<sub>2</sub>のみで処理すると還元が起きているにも関わらず、O/C比は増加した。これは、GO膜自体は還元しているが、処理後、XPS測定前に大気解放した際に大気中の酸素や水分を吸着しやすくなっているためであ

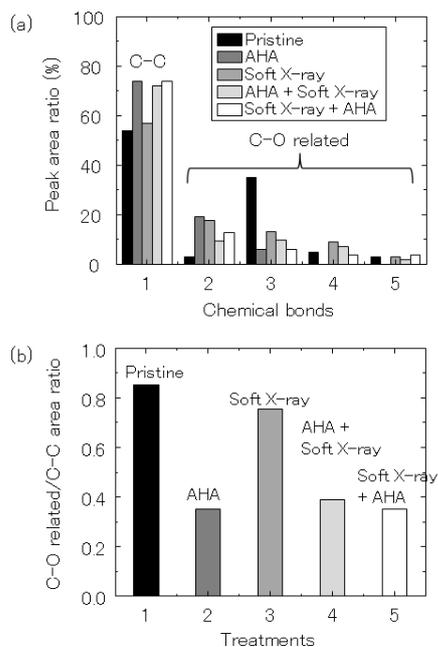


図9 C 1s スペクトルから得た各結合のピーク面積率(a)とC-O関連/C-C化学結合のピーク面積率(b)

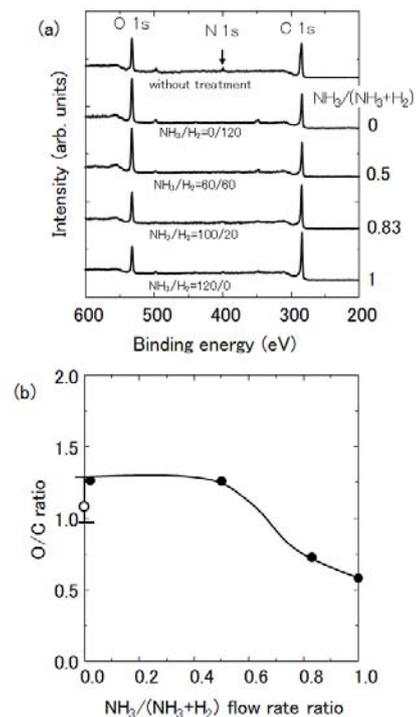


図10 AHAN処理したGO膜/石英基板のXPSワイドスペクトル (a)、O/Cピーク強度比(b)のNH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)流量比依存性

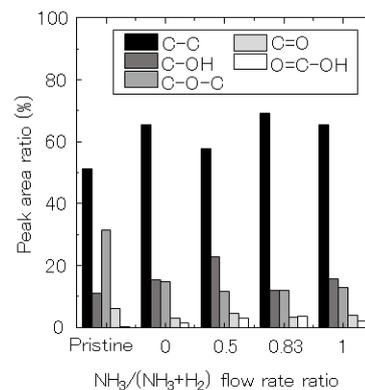


図11 AHAN処理したGO/石英基板の各結合ピーク面積率のNH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)流量比依存性

ると考えられる。O/C 比は  $\text{NH}_3/(\text{NH}_3+\text{H}_2)$  流量比が増加すると減少する傾向を示した。本実験では AHAN 処理後、一旦大気開放して XPS 測定を行っているため、大気開放時に吸着する C, O 原子の影響を含んだ XPS スペクトルとなる。そのため、明確なことは言えないが、 $\text{H}_2$  ガスに比べ、 $\text{NH}_3$  ガスは GO 膜の還元力が高い、もしくは、r-GO 膜へ  $\text{O}_2$  の再吸着を抑制する効果があることが示唆された。AHAN 処理した GO/石英基板の C 1s スペクトルを波形分離し、各結合ピーク面積率を見積もった結果を図 11 に示す。 $\text{NH}_3$  ガスのみでも C-O-C のピーク面積は  $\text{H}_2$  と同様に減少し、その他の  $\text{NH}_3/(\text{NH}_3+\text{H}_2)$  流量比でも差異は見られなかった。

各条件で作製した GO 膜のシート抵抗の平均値と標準偏差をエラーバーで示したグラフを図 12 に示す。AHA 処理によりシート抵抗は  $10^5 \Omega$  まで減少した。r-GO のシート抵抗は、これまでの結果<sup>(2)</sup>に比べて 3 桁ほど高い値であり、GO 膜の均一性の向上や AHA 処理条件の最適化が必要であることを示している。また、 $\text{NH}_3$  ガスを用いることで、さらにシート抵抗が減少していることは、N 源の r-GO のネットワークへの取り込みによるキャリア増加が起こったことが期待できる。AHAN 処理後に N 1s のピークは観測されなかったが、XPS の検出限界は 0.1 at.% 程度であり、キャリア密度の変化よりも十分大きいため、XPS 測定では AHAN 処理後に N のピークは観測されなかったことと矛盾しないと考えられる。

### 3. 4 グラフェン FET の特性

作製したグラフェン FET (チャンネル長 2 mm, チャンネル幅 8 mm) の光学写真と断面概略図を図 13 に示す。グラフェン FET の  $I_d-V_{ds}$  特性,  $I_d-V_{gs}$  特性を図 14

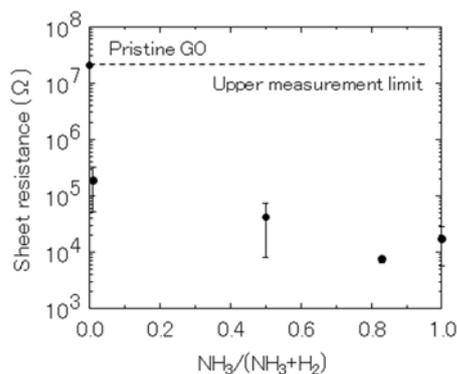


図 12 AHAN 処理による GO 膜のシート抵抗の変化

に示す。AHAN 処理なしの FET の  $I_d$  は小さいが、AHAN 処理後、 $I_d$  は増加した。 $V_{gs}=0$  V では原点を通り、直線状の特性を示した。これは、AHAN 処理により GO が還元されたことを示している。 $V_{gs}=2$  V では  $I_d$  が負の方向にシフトした。また、 $I_d-V_{gs}$  特性を見ると、 $I_d$  は  $V_{gs}$  により変化したが、これは  $V_{gs}$  による r-GO のキャリア密度の変化ではなく、ゲート絶縁膜の  $\text{TiO}_x$  の絶縁性が低く、Ti 電極へのリーク電流であると考えられる。このリーク電流を抑制するには、 $\text{TiO}_x$  膜の作製条件の最適化を行うか、絶縁性の高い  $\text{AlO}_x$  に

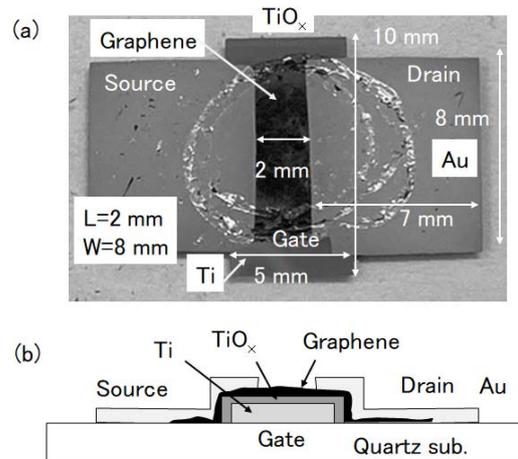


図 13 AHAN 処理を用いて作製したグラフェン FET (チャンネル長 2 mm, チャンネル幅 8 mm) の光学写真(a)と断面概略図(b)

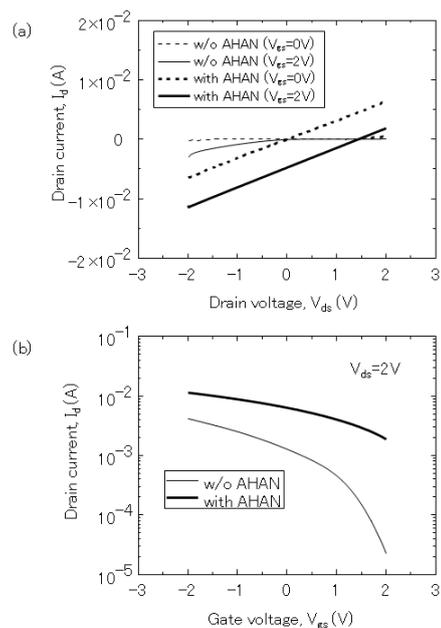


図 14 グラフェン FET の特性の AHAN 処理の有無による変化 (a)  $I_d-V_{ds}$  特性, (b)  $I_d-V_{gs}$  特性

変更することが必要であると考えられる。また、GOの還元・窒素ドーピングにおいて下地のTiO<sub>x</sub>やAlO<sub>x</sub>が還元されたり、絶縁性が劣化する可能性があるため、金属酸化膜に対するAHA処理の効果についても検討した。詳細は発表論文[2, 3]を参照されたい。

## 5. まとめ

加熱金属線で生成した原子状水素・原子状窒素を用いてGO膜の還元・窒素ドーピングによるn型グラフェンの作製を試みた。MW基板上的GO膜のAHA処理では架橋部・支持部との差異や下地Ni膜の効果が見られた。また、軟X線照射による炭素六員環ネットワークの部分的破壊とAHANを組み合わせることで、n型グラフェンを作製できる可能性を見いだせた。さらに、NH<sub>3</sub>ガスでもGO膜の還元が起こり、シート抵抗値から窒素ドーピングの可能性が示された。AHAN処理を用いてグラフェンFETを作製したが、還元によるI<sub>d</sub>の増加は確認されたものの、TiO<sub>x</sub>の絶縁性が低く、トランジスタ特性を確認することができなかった。今後、ゲート絶縁膜の最適化が必要であるが、GOのAHAN処理によるn型グラフェンFETの低コスト作製の可能性を見出すことができた。

## 発表論文

- [1] Effects of underlayer on the reduction of graphene oxide through atomic hydrogen annealing and soft X-ray irradiation, A. Heya, A. Fujibuchi, M. Hirata, K. Kanda, Y. Matsuo, J. Inamoto, and K. Sumitomo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62** (2023) SC1028.
- [2] Surface Cleaning and Modification of Oxide Films by Atomic Hydrogen Annealing, A. Heya, K. Sumitomo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **35** (2022) 351.
- [3] Surface Treatment of Aluminum Oxide Using Atomic Hydrogen Generated by Catalytic Reaction on Heated Tungsten, R. Yamasaki, A. Heya, N. Matsuo, K. Sumitomo, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **21** (2023) 46.

## 口頭発表, 受賞等

- (1) 平田 将大, 藤淵 暁昇, 部家 彰, 住友 弘二, 原子状水素による酸化グラフェン還元における下地

の効果, 第19回Cat-CVD研究会, 2022年7月14-15日, 産総研九州センター, 鳥栖市

- (2) 部家 彰, 住友 弘二, 原子状水素アニールによる表面清浄化と金属の自然酸化膜と熱酸化膜の還元, 第19回Cat-CVD研究会, 2022年7月14日, 産総研九州センター, 鳥栖市

- (3) A. Heya, A. Fujibuchi, M. Hirata, and K. Sumitomo, Effect of Underlayer on Reduction of Graphene Oxide by Atomic Hydrogen Annealing, SSDM2022, B-6-05, 2022.9.28, Makuhari Messe hybrid meeting, Makuhari

- (4) 平田 将大, 藤淵 暁昇, 部家 彰, 住友 弘二, 原子状水素アニールによる酸化グラフェン還元の下地効果と処理時間依存性, 薄膜材料デバイス研究会第19回研究集会, 2022年11月17日, 龍谷大学響都ホール校友会館, 京都市

- (5) 藤本 健汰, 部家 彰, 住友 弘二, 加熱触媒体により生成したラジカルを用いた酸化グラフェンの表面処理, 薄膜材料デバイス研究会第19回研究集会, 2022年11月17日, 龍谷大学響都ホール校友会館, 京都市

- (6) 部家 彰, 住友 弘二, 原子状水素アニールによる半導体と金属の自然酸化膜と熱酸化膜の還元, 薄膜材料デバイス研究会第19回研究集会, 2022年11月18日, 龍谷大学響都ホール校友会館, 京都市

## 参考文献

- (1) A. Heya, A. Masuda, and H. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 2143.
- (2) A. Heya and N. Matsuo, *Thin Solid Films*, **625** (2017) 93.
- (3) A. Izumi and H. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1371.
- (4) H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, T. Morimoto, M. Yamawaki, A. Masuda, and H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 5315.
- (5) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Comm.*, **46** (2008) 351.
- (6) A. Heya, K. Kanda, K. Toko, T. Sadoh, S. Amano, N. Matsuo, S. Miyamoto, M. Miyao, T. Mochizuki, *Thin Solid Films*, **534** (2013) 334.
- (7) G. Zhao, D. Shao, C. Chen, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 183114.