

〈一般研究課題〉 MEMS グラフェン共振器と CMOS 回路を集積化した
高感度質量センサの開発

助成研究者 豊橋技術科学大学 高橋 一浩



MEMS グラフェン共振器と CMOS 回路を集積化した 高感度質量センサの開発

高橋 一浩
(豊橋技術科学大学)

Development of highly sensitive mass sensor using MEMS graphene resonator integrated with CMOS circuits

Kazuhiro Takahashi
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

Recent research on a technique for transferring a CVD graphene on any substrate has been actively conducted. In this work, for the application of the resonator device of graphene, we proposed a dry transfer technique above a shallow trench with a simple and low temperature to form a freestanding CVD graphene. As a result, we succeeded cavity fabrication of edge-clamped drum structure by transferring CVD single-layer graphene, the cavity size was achieved to be maximum diameter of $8.5 \mu\text{m}$ and the minimum depth of 670 nm . We obtained Raman spectrum with $2\text{D} / \text{G}$ ratio of 1.88 and few D peak, which indicated that the edge-clamped drum structure of the high-quality single-layer graphene was achieved. Further, by observation of Raman spectrum, we experimentally demonstrated the usability of poly(methyl methacrylate) PMMA removal in liquid in the fabrication of edge-clamped drum structure using dry transfer with PMMA. To evaluate nano cavity length between freestanding graphene and Si substrate, we measured optical interference by microscope spectrometer. The peak position was found to be 450 and 550 nm , which was agreement with a gap length of 1050 nm . The suspended graphene was found above the nano cavity with diameter of $10 \mu\text{m}$. In addition, this transfer technique offers to integrate graphene with CMOS circuitry by post-CMOS processing because it has low temperature process. Therefore, we can fabricate freestanding single layer graphene with edge-clamped structure by using dry technique

and also open the possibility of mass production of CVD graphene transfer.

1. はじめに

グラフェンは、優れた機械的・電気的特性をもつことから、高周波スイッチや共振型センサなどのNEMS (Nano Electro Mechanical Systems : 微小電気機械システム) デバイスへの応用が期待されている[1]。例えば、グラフェンの自立構造を振動子とするNEMS発振器は、小型で周波数変調可能な高周波デバイスとして応用できる[2]。また、血液中に含まれる免疫グロブリンGなどの生体分子を抗原抗体反応によって捉え、分子吸着に伴う周波数変化を検出するグラフェン共振型バイオセンサが報告されている[3]。これらのグラフェン共振器デバイスは、シリコン半導体チップ上にMEMS技術を用いてグラフェンの架橋構造を集積化し、交流電気信号を印加することで生じるグラフェンの共振現象を利用している。また、現在報告されているグラフェンの架橋構造には、グラフェンを膜の両端で固定したブリッジ構造[4][5]やエッジを全て支えた円形のドラム構造[2][6]などがある。ドラム構造はブリッジ構造に比べ、共振駆動時のエネルギー変換効率を示すクオリティファクターが1桁以上高くできることが報告されている[7]。現在までに、ドラム構造のグラフェン共振器を製作する手法として、グラフェンを上部からエポキシ系レジストで支え、その後グラフェンの下部層を犠牲層エッチングにより除去する手法が提案されてきた[2][6]。しかし、犠牲層エッチングにより製作したグラフェン共振器では、エッチング液に入れた際にグラフェン下部に液体が流入し、デバイス構造が破壊するため、液中動作可能なバイオセンサの実現は困難である。また同時に、製作プロセスの複雑化を招いている。そこで本研究では、ナノキャビティをもつ任意基板上にグラフェン転写を行うことで、犠牲層エッチングを用いずに円形のドラム構造を実現できる簡易的な製作手法の確立を目指している。

グラフェンの成膜手法には、機械剥離法[8]やニッケルや銅箔上への化学気相成長法(CVD法)[9][10]、SiCへのエピタキシャル成長法[11]などが報告されているが、デバイス応用には高品質かつ大量生産可能で汎用性が高いという利点から、CVD法によるグラフェンが期待されている。ニッケルや銅箔上にCVD成長したグラフェンを半導体デバイスと組み合わせて使用するためには、任意基板へ転写する必要がある。現在、銅箔上へ成長したグラフェンを任意の基板へ転写する技術としては、水中で転写を行うウェット転写方式が主流である[12][13]。しかし、このようなウェット転写方式では、ナノキャビティをもつ基板上へ転写する際にキャビティ内に液体がトラップされ構造が破壊するため、目的とするキャビティ封止構造の形成はできない。そこで近年では、空気中で転写を行うドライ転写技術が提案されてきた[14][15]。ドライ転写技術には、熱剥離テープやpoly(methyl methacrylate) (PMMA)を用いるものが報告されているが、中でもPMMAを用いる手法は欠陥の少ない高品質なグラフェンを得られることから期待されている。本研究では、PMMAを用いたより簡易的なドライ転写法を用いることで、グラフェンによるキャビティ封止型ドラム構造の製作に成功した。提案する転写方法は、低温でシリコン酸化膜上に転写・洗浄工程が可能のため、CMOS集積回路上にポストプロセスによってグラフェン共振器を製作可能である。本稿では、ドライ転写技術および製作したキャビティ封止型ドラム構造の評価結果についてまとめる。

2. 犠牲層エッチングを用いたグラフェン共振器

図1に従来のウェット転写方式のプロセスフローを示す。まず銅箔にCVD成長したグラフェン上に、キャリア層としてPMMAをスピコートする。銅エッチング液により銅箔を除去したのち、PMMA/グラフェンは超純水中で洗浄する。転写対象となる任意基板を水中からPMMA/グラフェンと同時にすくいあげ、水の乾燥の際に生じる表面張力を利用して転写を行うことで、グラフェンと基板間の密着性を向上する。

図2にウェット転写方式によるグラフェン共振器構造の製作手法を示す。ウェット転写方式によるグラフェン可動構造の製作手法には主に2つの手法が提案されている。1つ目は、平坦な基板の上にグラフェン転写を行い、その後犠牲層エッチングを用いることでグラフェン下部の犠牲層を除去する手法である。この手法で製作したグラフェン共振器が現在最も多く報告されている。2つ目は、予め液体の貫通孔を形成した基板の上にグラフェン転写を行う手法である。この場合、グラフェン下部に共振駆動用電極を配置できない点が課題である。また、図3に犠牲層エッチングにより製作した多層グラフェン共振器構造の電子顕微鏡写真およびレーザードップラー振動計による共振特性評価結果を示す。グラフェンを支えるAu支持体の下部までエッチングされており、Au支持体の共振振動がグラフェン膜に伝搬していることがわかる。これは共振器特性に、グラフェンの共振点以外の共振ピークが出現することを意味しており、グラフェン固有の振動を利用した高感度質量検出が行うことが困難である。このようにAu支持体が犠牲層エッチングにより中空構造を形成する原因は、グラフェンの密着性の弱さにある。グラフェンは他の材料と弱いファンデルワールス力で密着しているため、犠牲層エッチングの際に犠牲層を除去するための薬液を流入すると、キャピラ

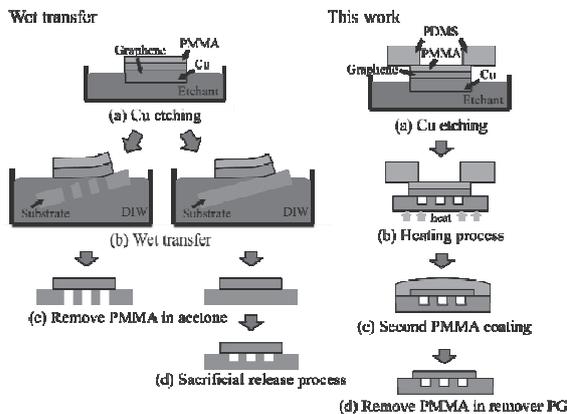


図1 従来のウェット転写法

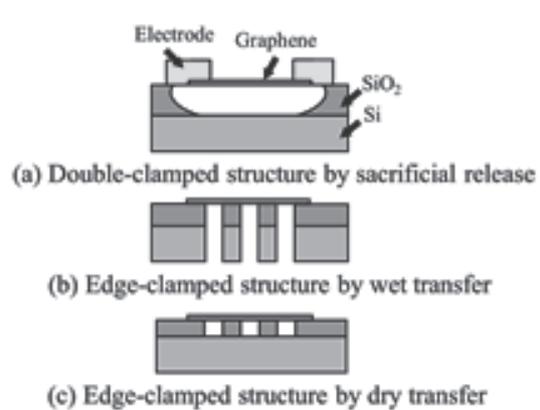


図2 ウェット転写法およびドライ転写法により製作したグラフェン共振器

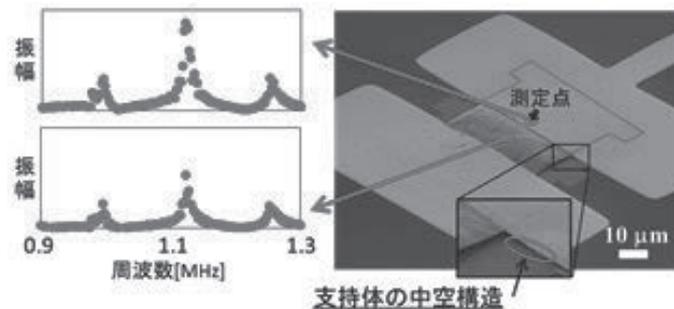


図3 犠牲層エッチングにより製作した多層グラフェン共振器と各測定点におけるレーザードップラー振動計による共振特性評価

リフォースにより極めてはやい速度でアンダーカットが進む。その結果、グラフェン下部層は全てエッチングされ、支持体の中空構造が形成される。この現象は、犠牲層エッチングにより製作するほとんどのグラフェン共振器で生じている [5][16][17]。したがって、このような支持体中空構造の課題の解決が求められている。

3. ドライ転写法を用いたグラフェン自立構造の作製プロセス

本研究では、グラフェンの支持体が理想的に基板に固定されている構造を実現することを目的に、犠牲層エッチングを用いずにグラフェン共振器構造の形成ができる簡易的なドライ転写技術を提案する。図4に、本研究で行ったCVD単層グラフェンのドライ転写プロセスを示す。まず、グラフェン/銅箔にPMMAを3.5 μm 程度の厚さでスピコートし、密着性向上のために180°Cのホットプレートで加熱する。Polydimethylsiloxane(PDMS)をPMMAの上部から自然圧着することでPMMA/グラフェン/銅箔を支持し、FeCl₂液により銅をエッチングする。完全に銅をエッチングした後、PDMSを用いてFeCl₂液からPDMS/PMMA/グラフェンを取り出し超純水で十分にリンスする。PDMS/PMMA/グラフェンを空气中で乾燥させ、グラフェン表面をIPAにより有機洗浄する。その後、予め反応性イオンエッチング(RIE)により形成したナノキャビティをもつ熱SiO₂/Si上に乾燥させたPDMS/PMMA/グラフェンを置き、基板をPMMAの転移温度以上である180°Cのホットプレートで12時間以上加熱する。この熱処理によりPMMAは可塑性を有するため、グラフェン/基板間の密着性は向上する。溶液中でグラフェンが基板から剥離しないようPMMAを2度塗りした後、5分間180°Cで加熱を行う。最後に60°Cの温リムーバPGでPMMAを除去し、転写は完了となる。

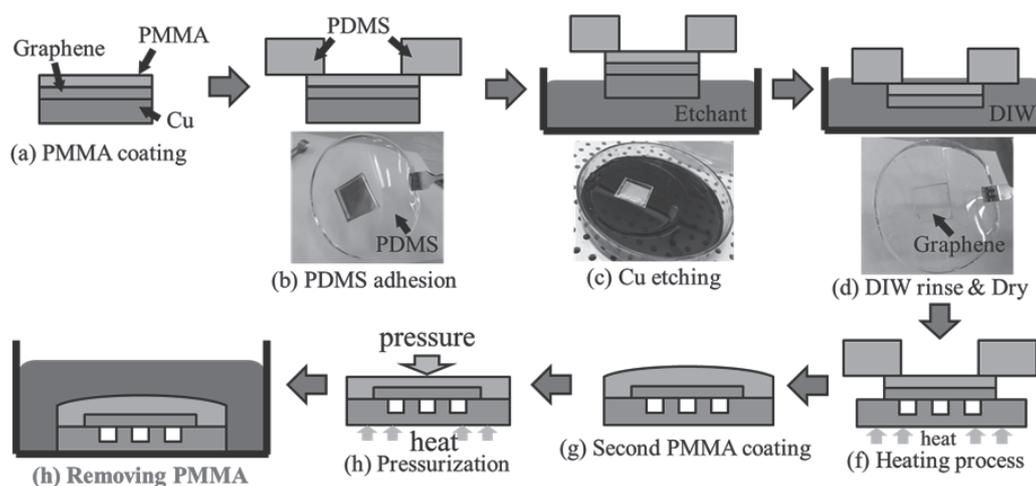


図4 低温ドライ転写法による架橋グラフェンの製作プロセス

る。

図5にドライ転写法により製作したグラフェンによるキャビティ封止型ドラム構造の電子顕微鏡写真を示す。グラフェン膜の自立構造が確認でき、キャビティ封止構造の製作に成功していることが示された。今回の実験ではキャビティサイズは最大直径8.5 μm を達成した。また、従来のPMMAを用いたドライ転写法は、350°C以上で水素/アルゴンガスを用いた高温アニールによってPMMAを除去していたが、本研究では、有機溶剤によるPMMA除去を試みた。その結果、グラフェンに

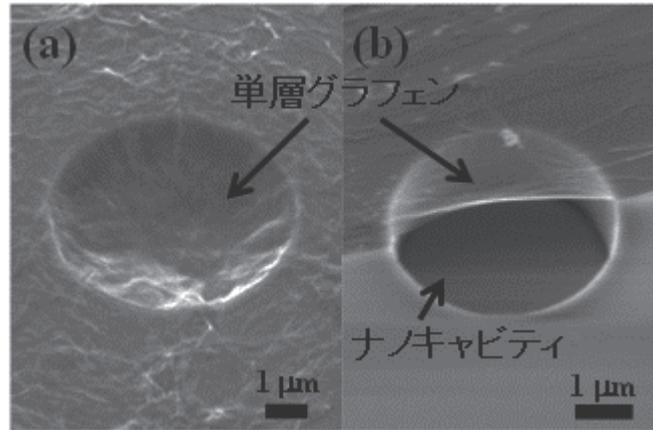


図5 低温ドライ転写法による単層グラフェンの自立構造

よるキャビティ封止構造が形成でき、簡易かつ低温でドライ転写に成功した。今回の結果より、グラフェンは一般的な気体や液体に対して不透過性を示すことから、液体でのPMMA除去はキャビティ封止構造の形成においても有効であることが実証できたといえる。また、低温でシリコン酸化膜上に転写可能な提案手法は集積回路上に後工程でグラフェンの架橋構造が形成できるプロセスである。図6に、ドライ転写法による架橋グラフェン上のラマンスペクトル測定結果を示す。2D/G比は1.88を示し、Dピークはほとんどみられていないことから、高品質な単層グラフェンの自立構

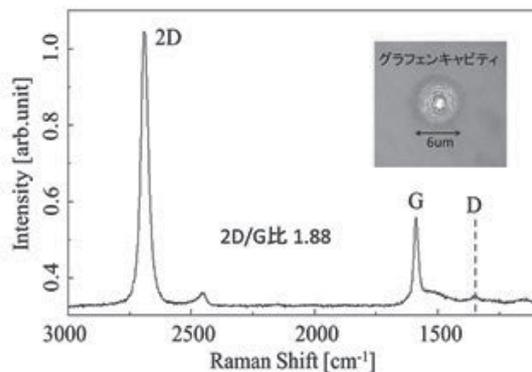


図6 転写後グラフェンのラマンスペクトル測定結果

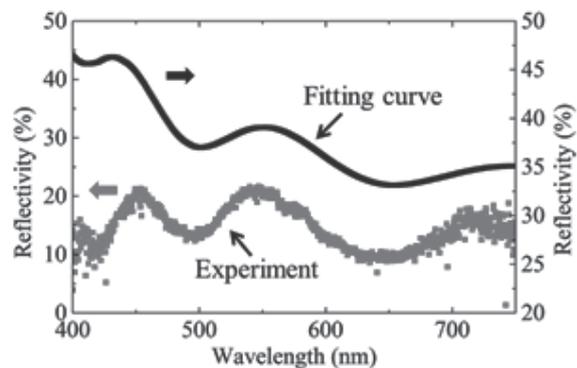


図7 架橋グラフェンの反射スペクトル

造製作に成功したといえる。

グラフェンの自立膜により封止されたキャビティの深さを測定する目的で、キャビティ内で発生する光干渉特性を顕微分光測定により評価を行った。測定には100倍の対物レンズを使用してコア径200 μmの光ファイバを分光器に接続して測定を行ったため、観察エリアは直径2 μmとなっている。図7にグラフェン自立膜中央からの反射スペクトルを示す。可視領域において450、550 nmに干渉ピークが観察されており、この干渉波形はグラフェンとシリコン基板との間のキャビティによって決まる。キャビティ長をフィッティングパラメータとして、光干渉解析を行ったところ、キャビティ長1050 nmでよい一致が見られた。したがって、シリコン酸化膜の膜厚とほぼ同じキャビティが形成されている結果が得られた。

グラフェン上に分子を修飾する手法として、 π 結合によりグラフェン表面へ吸着可能な架橋剤を使用して、タンパク質抗体の修飾実験を行った。グラフェン上への吸着を確認するため、蛍光色素

(FITC)を標識した牛血清アルブミン(BSA)抗体を架橋剤と修飾処理を行った。図8にBSA抗体をグラフェン上に修飾した後の蛍光顕微鏡画像を示す。グラフェンが転写されている領域では蛍光が観察されており、欠陥箇所では蛍光が確認されなかったことから、グラフェン上への分子の修飾に成功していると考えられる。この修飾方法を用いて自立構造を有するグラフェン膜上へBSA抗体の修飾を行い、膜の形状変化を干渉測定により評価した。抗体修飾前後の反射スペクトルより、抗体修飾後はキャビティ長が200 nm程度増加していることが示された。これは、自立膜上に分子が吸着すると、分子同士が静電的に反発し、膜にストレスとして伝わることにより変化したモデル通りの結果である。以上より、グラフェンの自立膜上へ吸着した分子の応答変化を取得することに成

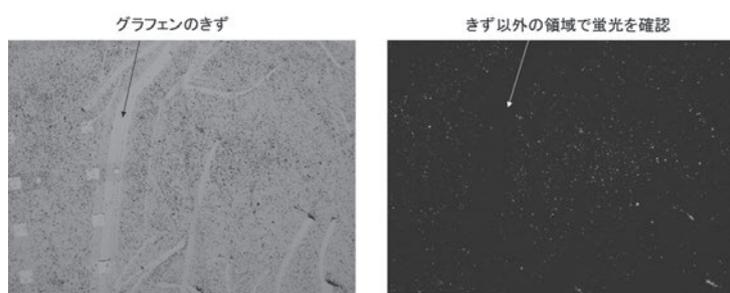


図8 架橋剤を利用したグラフェン上へのタンパク質抗体修飾

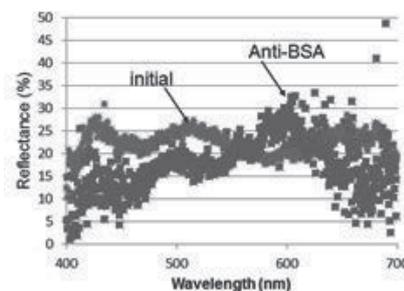


図9 架橋グラフェン上への分子修飾によるスペクトルシフト

功した。

4. まとめ

本研究では、CVD単層グラフェンのNEMSデバイス応用に向けた製作手法の提案を行い、CMOS集積回路上にグラフェンの架橋構造を形成可能な手法として、従来より簡易かつ低温でのドライ転写に成功した。PMMAを用いたドライ転写において、液体でのPMMA除去は有効であることが実証された。また今回のドライ転写により、犠牲層エッチングを用いずにグラフェンの支持体が理想的に基板に固定されている構造を実現できた。その結果、キャビティサイズは最大直径8.5 μm のキャビティ封止型ドラム構造を達成した。また、ラマンスペクトル測定結果よから、2D/G比は1.88を示し、Dピークはほとんどないため、高品質な単層グラフェンドラム構造の製作に成功したといえる。さらに、架橋剤を使用してグラフェン自立膜上に抗体分子を修飾し、分子吸着によるグラフェン膜の構造変化が観測された。これはグラフェンの自立構造上で分子の吸着を検出可能であることを示唆する結果である。

参考文献

- [1] Andre C. Ferrari, et al., Science and technology roadmap for graphene related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, 7, 4598 (2015)
- [2] C.Chen, et al., Graphene mechanical oscillators with tunable frequency, *Nature Nanotech* 8, pp.923-927 (2013)
- [3] Alexander, et al., Optoelectromechanical Multimodal Biosensor with Graphene Active Region, *Nano Lett*, 14, pp.5641-5649 (2014)

- [4] Arend M. van der Zande, et al., Large-Scale Arrays of Single-Layer Graphene Resonators, *Nano Lett.*, 10, pp4869-4873 (2010)
- [5] A. Eichler, et al., Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene, *Nature Nanotech* 6, 339-342(2011)
- [6] L.Sunwoo, et al., Electrically integrated SU-8 clamped graphene drum resonators for strain engineering, *Appl. Phys. Lett.*102, 153101 (2013)
- [7] Robert A. Barton, et al., High, Size-Dependent Quality Factor in an Array of Graphene Mechanical Resonators, *Nano let*, 11, pp. 1232-1236 (2011)
- [8] P. Blake and E. W. Hill, et al., Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 063124 (2007)
- [9] Keun Soo Kim, et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457, pp. 706-710 (2009)
- [10] Xuesong Li, et al., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, 324, 1312 (2009)
- [11] Peter Sutter, Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene, *Nature Materials*, 8, pp. 171-172 (2009)
- [12] A. Pirkle, et al., The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 122108 (2011)
- [13] Xuesong Li, et al., Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes, *Nano Lett.*, 9, pp. 4359-4363 (2009)
- [14] Joshua D. Caldwell, et al., Technique for the Dry Transfer of Epitaxial Graphene onto Arbitrary Substrates, *ACS Nano*, 4, pp. 1108-1114 (2010)
- [15] J. W. Suk, et al., Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates, *ACS Nano*, 5, pp. 6916 – 6924 (2011)
- [16] Singh, V. et al., Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene NEMS resonators, *Nanotech* 21, 165204(2010)
- [17] C. Chen, et al., Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout, *Nature nanotech*, 4, pp. 861-867 (2009)