

審査の結果の要旨

氏名 松前 貴司

本論文は、トランジスタの高速化に期待の大きいグラフェンに関し、特製劣化要因が少なく大面積化が期待できる転写手法を提案したものである。論文の独自性は、転写中にグラフェンを保持する材料として **polymethylglutarimide (PMGI)** を使用することで転写後の有機残渣を低減できることを示した点、また折れなく従来手法よりも大面積なグラフェンを転写のためサポート基板への接合を用いる新規転写手法を初めて提案した点にある。

実験では、転写に使用する材料としてリソグラフィ用のレジストから転写後の残渣が少なくなる材料を検討している。結果として、従来材料である **Polymethyl methacrylate (PMMA)** よりも **PMGI** を使用することで転写したグラフェン表面に発生する残渣を低減できることを以下のように示した。1) X線光電子分光により **C 1s** の範囲において、**PMMA** を用いて転写した際に残渣に由来するピーク比は **55 %** となったが、**PMGI** を用いた際には **4 %** と残渣が低減できた。2) **PMMA** と **PMGI** を用いて転写したグラフェンの自乗平均面粗さがそれぞれ **6.8 nm** と **4.2 nm** となり、**PMGI** にて残渣の低減できて平坦なグラフェンが得られた。3) ラマン分光法による転写膜の分析により、**PMMA** と **PMGI** にて転写した場合 **D/G** 比がそれぞれ **0.27** と **0.26** と欠陥は同程度となることが分かった。さらに残渣が低減できた理由を特定し次のようになった。1) **PMGI** は脂肪族のレジストであるためグラフェンと π - π 相互作用を持たなかった。2) **PMGI** は比較的分子量が低く、溶剤により除去しやすい。3) **PMGI** はプロセス中に酸性の銅エッチング液と反応しにくいことを示した。また本手法は従来の転写プロセスから材料を変更するのみであるので高い汎用性が見込める。

また従来手法における転写膜に折れ、転写できるグラフェンの大きさの制限が樹脂膜による保持ではグラフェンごと折れ曲がることに着目して、サポート基板へ接合して転写する新規手法を提案している。従来手法の樹脂膜による保持にて転写されたグラフェンには光学顕微鏡にて数 μm ~数十 μm の折れが見られたが、提案手法であるサポート基板への接合を用いた手法によって転写されたグラフェンに折れは見られなかった。またサポート基板による保持によりグラフェン試料が大型化しても折れ曲らないため、**1 inch²**のサイズのグラフェンの転写が可能となった。さらに従来手法ではプロセス中に試料を直接保持で

きなかったためグラフェンを基板に乗せるプロセスのハンドリングが困難であったが、グラフェンをサポート基板に接合することでグラフェン試料を直接保持できるようになりハンドリングが容易であるプロセスとなった点も特筆できる成果である。

加えてサポート基板への接合のために熱圧着と常温接合の手法の開発を行い、これら手法を用いた際の転写膜を評価し比較している。熱圧着手法の開発として残渣の少ない転写が可能である PMGI 層同士の接合条件を最適化し、最適化された条件において接合面積は 98%、接合強度は 4.9 J/m^2 が得られた。この条件において PMGI が接合界面を超えて相互拡散しており、また PMGI 層が圧縮されることにより高い強度が得られていることが分かった。さらに常温接合手法として、中間層を用いた表面活性化手法を用いて 95 % の接合面積と 2.0 J/m^2 の接合強度が得られることが分かった。また接合メカニズムは Si スパッタ層同士の接合界面にて Fe 層が、Si/PMGI 間にて C=O と N-H と Si の化学結合が結合を促進していることが分かった。これら熱圧着・常温接合を用いて転写したグラフェンを比較し、常温接合の使用により残渣と結晶欠陥の少ない転写が可能であることを以下のように示した。1) X 線光電子分光による分析により C 1s における残渣由来のピーク比は熱圧着の場合の 31 %、常温接合の場合 8 % となることを示した。2) 転写したグラフェンの自乗平均面粗さが熱圧着の場合 5.3 nm、常温接合の場合 2.4 nm となることを示した。熱圧着の際に残渣の増大により転写膜が粗くなったが、常温接合では残渣が低減され、かつ接合折れがないために平坦なグラフェンが得られた。3) ラマン分光法により熱圧着と常温接合を用いて転写したグラフェンの D/G 比はそれぞれ 0.33 と 0.27 となり、常温接合を用いた場合に樹脂膜を用いた際と同程度の結晶欠陥となることを示した。これらより常温接合を用いることによりレジスト残渣が低減できており、かつ折れがなく特性の高いグラフェンを大面積で転写できるため、トランジスタ製造への応用が期待できる。

なお、以上のプロセスは新規のアイデアに基づくものであり、将来の産業界への貢献も大きいと期待できることから、特許化の検討を進めている。

以上のように、本論文では、転写手法のための材料に求められる条件を明らかにしながら PMGI がそれを満たすことを示し、さらにこれまでの手法では困難であった折れの解消とウェハサイズのグラフェンの転写を常温接合を用いてサポート基板に接合すること実現したものである。したがってその研究の独創性は極めて大きく、また、工学の発展に寄与するところは多大であると判定された。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。