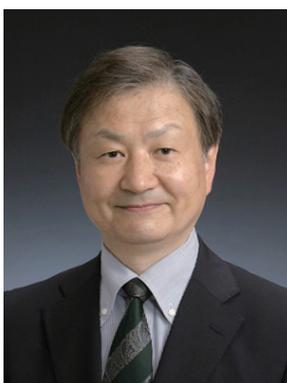


Si 基板上エピタキシャルグラフェンの形成と高分解能放射光光電子分光による評価

東北大学電気通信研究所 末光 眞希, 吹留 博一
日本原子力研究開発機構 寺岡 有殿



(左から) 東北大学電気通信研究所 末光 眞希, 吹留 博一, 日本原子力研究開発機構 寺岡 有殿



要旨

Si 基板上に形成した 3C-SiC 薄膜を高温アニールすることで、安価、大口径の Si 基板上に高品質グラフェンを再現性よく形成できるグラフェン・オン・シリコン (GOS) 技術を開発した。界面および積層関係のよく定義された GOS グラフェンは、従来の高価な SiC 基板上に形成したエピグラフェン (EG) と基本的に同一の界面・積層構造を有することが、文科省先端研究施設共用イノベーション創出事業、および、ナノテクノロジープラットフォーム事業による放射光・高分解能光電子分光法 (SR-XPS) の共用によって明らかにされた。また微量酸素の添加によってグラフェン化温度が従来より 200-300℃低減できることも SR-XPS 法によって確認された。



1. はじめに——SiC 上エピタキシャルグラフェン

当研究室では以前よりシリコン (Si) 表面の初期酸化過程に関する研究を行ってきた。この研究では、高温に置かれた基板表面での酸素と Si の表面反応において、表面に存在する酸素と Si の化学結合状態の変化を光電子分光

法で観察する必要がある。このような表面化学反応を調べる光電子分光では、光源に放射光 X 線を用いることで、通常の実験室 XPS 装置では得難い高分解能 XPS スペクトルを効率的に取得することが期待される。一方、原子力機構が大型放射光施設 SPring-8 の専用ビームラインに設置した表面化学実験ステーションでは、高温基板とガスとの表面反応を SR-XPS 法でリアルタイムその場観察できる実験環境が整備され、装置を外部ユーザーとの共用に供していた。そこで筆者らは、文科省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト事業、および、文科省先端研究施設共用イノベーション創出事業を活用することにより、当該装置を用いて Si(110) 表面の初期酸化過程を長年共同で研究してきた。この時に培った人脈および SR-XPS 実験技術は、その後、新素材グラフェン形成の表面反応研究に大いに活かされるところとなった。本稿では、文科省先端研究施設共用イノベーション創出事業とナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して行われたエピタキシャルグラフェン形成過程の解析と改善に関する成果を紹介する。

炭素原子が蜂の巣状に二次元に配列したグラフェンは、キャリア移動度が最大 $10^5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という、Si の 100 倍の値にも達する有望な次世代半導体材料である。グラフェン形成には数多くの方法が報告されているが、このうち最も工業的とされるのが、炭化ケイ素 (SiC) 基板表面

から Si 原子を昇華させることでグラフェンを形成するエピタキシャルグラフェン成長法 (EG 法) (図 1) である。SiC 基板を超高真空中で加熱すると表面がグラフェン化することについては、古くは 1975 年の A. J. van Bommel [1] らの報告に遡ることができる。EG 法については、これまでに 4H-SiC(0001) [2][3] あるいは 6H-SiC(0001) [4][5][6] バルク基板を用いたグラフェン形成について多くの報告がある。また、これら SiC 基板上に形成したグラフェンを用いたデバイスの報告数も近年増加している。

エピタキシャルグラフェンを用いることの大きなメリットの一つは、SiC 基板の面方位によって、グラフェンの構造及び電子物性を制御できることである。図 2 に 6H-SiC バルク基板の断面図を示す。上方の Si 面上のエピタキシャルグラフェンは、SiC との界面に位置する層 (第 0 層あるいは界面層) 内の C 原子のうち、1/3 が下地 SiC 基板の Si 原子と σ 結合を持ち、2/3 が互いに sp^2 結合している。真のグラフェンは第 2 番目の層から始まる。その積層構造は、上下に隣りあう 2 層のグラフェン層間において、半分の C 原子が垂直方向に重なっているような AB 積層 (Bernal 積層) 構造をとる。こうして単位胞内に層間相互作用の異なる二種類の C 原子が存在する結果、AB 積層のグラフェンはブリリュアン帯の K 点でバンドギャップが開いて半導体となる。一方、図 2 の下方に示される C 面上のグラフェンは、Si 面におけるような界面層が存在せず、また、その垂直方向の積層関係は不規則

な非 AB 積層となる。このようなグラフェンは層間相互作用が低く、各層が独立した単層グラフェンとしての性質を示すため、K 点でバンドギャップが開かない金属的な性質を示す。従って電流をしっかりと切る必要のあるロジックデバイス応用には Si 面上のエピタキシャルグラフェンが、また、高周波アナログ応用、あるいは THz を含むフォトニックデバイス応用には C 面上のグラフェンが有効である。



2. Si 基板上 SiC 薄膜を用いたエピタキシャルグラフェン——グラフェン・オン・シリコン (GOS) 技術

SiC 基板の真空中熱処理を用いたグラフェン形成法は機械的剥離法に比べて実際のプロセスへの適合性が高い。しかし SiC 基板には大口径基板の入手が困難、高価といった大きな欠点があり、これがグラフェンの工業化への大きなネックとなっていた。もし、大口径 Si 基板上に形成した SiC 薄膜を用いて、その最表面にエピタキシャルグラフェンを形成することができれば、その工学的インパクトは計り知れない。我々は Si 基板上に高品質 3C-SiC 薄膜をエピ成長させ、この SiC 薄膜を真空熱処理することで Si 基板表面にエピタキシャルグラフェンを形成するグラフェン・オン・シリコン (GOS) 技術の開発に世界に先

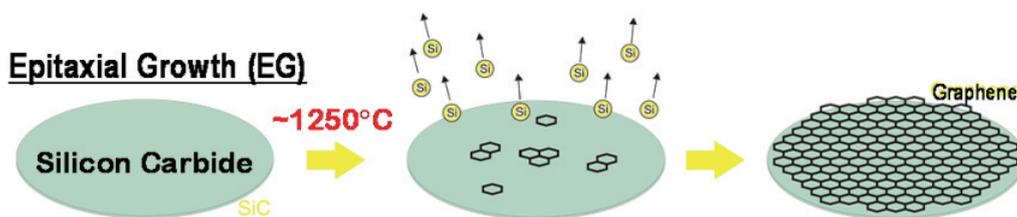


図 1 SiC 基板上のエピタキシャルグラフェン形成 (EG 法)

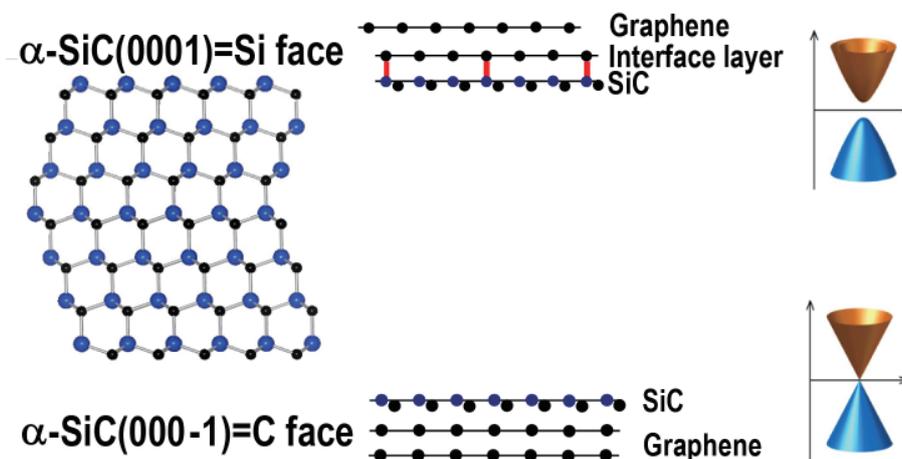


図 2 6H-SiC 断面図 (左) とその上のエピタキシャル・グラフェンの界面模式図。Si 面 (上側) と C 面 (下側) とで、形成グラフェンの界面構造と積層構造が異なる。

駆けて成功し、これまでこのGOS技術を用いたグラフェン応用研究を行ってきた [7][8][9][10][11][12][13][14]. GOS技術はグラフェン製造の工業化にとって大きな意味を持つものと期待される。

SiC薄膜の低温・高品質化を図るため、我々は原料ガスとして従来のシラン+プロパン系に代わり、有機シランであるモノメチルシラン(MMS)(純度99.999%)を単一ソースとして用い、かつ、この原料ガスを $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Paという分子流領域の低压で基板に照射するガスソース分子線エピタキシ(MMS-GSMBE)法を採用した。装置の詳細は他の文献 [15] に記されているのでそちらを参照されたい。試料基板にはボロン(B)をドーピングしたp型Siウェハを使用し、これを通電加熱して使用する。我々がこれまでに低温化3C-SiC製膜法として開発した一連の技術としては、(1) 従来より250℃低い低温化バッファ層形成技術 [16], (2) 従来より200℃低い低温化エピ技術 [17], (3) 100nm以下の膜厚で単ドメインを実現した極薄単ドメイン成長技術 [15]——がある。MMSガスソースMBE

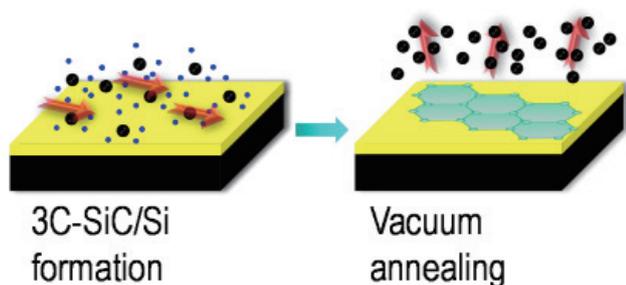


図3 グラフェン・オン・シリコン(GOS)法の原理図。

法によって低温化されるのは、有機シラン中に存在するSi-H結合の結合エネルギーが他のC-H, Si-C結合に比べて小さく、このためにSi-H結合の切断を起点として低温で解離吸着が起きること、また、低压で製膜が行われるため、低温のために活性が低下した表面反応であっても、十分ガス供給に追従できるためと考えている [18]. こうしてMMS-GSMBE法により形成された3C-SiC薄膜を、超高真空中にて1250℃程度で高温アニールすると、SiC薄膜のSi原子が優先脱離し、残ったC原子からグラフェンが形成される(図3)。

3. 高分解能放射光光電子分光(SR-XPS)によるGOSグラフェン評価

こうしてSi基板上にエピ成長させたSiC薄膜を超高真空中1250℃で30分程度加熱すると、表面からSi原子が昇華し、残ったC原子によってグラフェンが形成される。アニール後の試料を高分解能SR-XPS法を用いて詳細に調べた [19]. SR-XPS測定は日本原子力研究開発機構と共同で、SPring-8のBL23SUを用いて行った。図4はGOSグラフェン(a)と6H-SiCバルク基板上EGを比較したものである。両スペクトル共に、SiC基板ピークに加え、グラフェン起因の sp^2 結合C原子からのGピーク、そしてSi面特有のバッファ層からのS1, S2ピークが明瞭に観測される。このように両SiC結晶上のグラフェンがきわめて類似した界面構造をとるのは、両SiC結晶の積層関係が極めて類似している(同図(c))ことから容易に理解される。

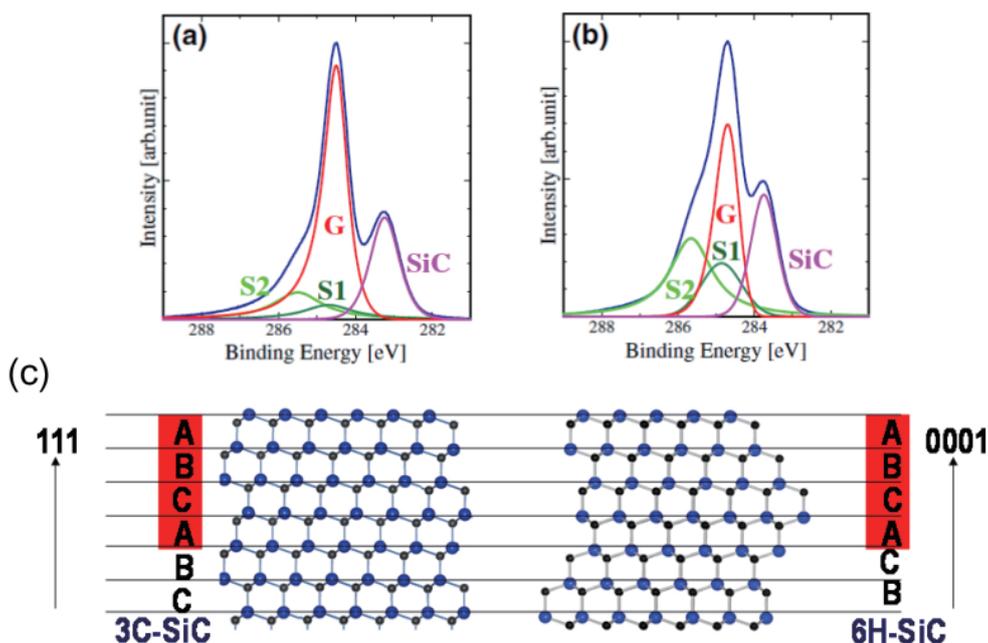
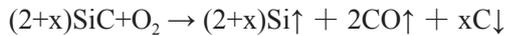


図4 高分解能C 1s SR-XPS. 励起光エネルギーは650eV.
(a) 3C-SiC(111)/Si(111)上のGOSグラフェン, (b) 6H-SiC(0001)バルク基板上EG, (c) 両結晶の断面構造模式図。



4. 酸素添加による GOS グラフェン化温度の低減

グラフェンの工業化を考えると、1250℃という処理温度はまだ高すぎる。そこで我々は SiC/O₂ 系の相図が、高温低圧領域においては



なる反応を通して Si の除去と炭素堆積をもたらすことに注目し、グラフェンの低温形成を試みた [20]。図 5 は 1000℃、3.5 時間アニール後の 3C-SiC(111) 試料表面からの C1s SR-XPS を、(a) 酸素添加なしと (b) 酸素添加あり、で比較したものである。(a) においてグラフェン起因の sp² ピークがすでに観察されるのは、測定前の「その場」クリーニングに用いた 1200℃フラッシュアニール時に若干グラフェンが形成されたものである。図 5 (b) から、酸素添加により、1000℃という低温で有意にグラフェン化が促進されていることが見て取れる。



5. まとめ

モノメチルシランガスソース MBE 法によって Si 基板上に 3C-SiC 薄膜を低温形成し、これを超高真空中にて高温加熱することで、Si 基板上に方位のよく定義されたエピタキシャルグラフェンを製膜する方法を紹介した。放射光を用いた光電子分光 (SR-PES) 法は、こうして形成されたグラフェン及びグラフェン/SiC 界面構造に関する最も信頼できる情報を提供できる評価法である。また基板加熱を行いながら「その場」でグラフェン形成過程をトレースできる原子力機構ビームライン BL23SU での SR-XPS 法の特長を活かし、酸素添加による低温グラフェン化を明瞭に実証することができた。



謝辞

本研究における放射光実験は、財団法人高輝度光科学研究センターの許可を得て、独立行政法人日本原子力研究開発機構が提供する施設供用制度のもと、文部科学省の先端研究施設共用イノベーション創出事業として行われ、ナノテクノロジープラットフォーム事業としても継続している。実験は大型放射光施設 SPring-8 の原子力機構ビームライン BL23SU の表面化学実験ステーションで行われた。



参考文献

- [1] A. J. van Bommel et al., Surf. Sci., 48, 463 (1975)
- [2] C. Riedl et al., Phys. Rev., B76, 245406 (2007)
- [3] C. Faugeras et al., Appl. Phys. Lett., 92, 11914 (2008)
- [4] E. Rolling et al., J. Phys. Chem. Solids., 67, 2172 (2006)
- [5] P. Mallet et al., Phys. Rev., B76, 041403 (2007)
- [6] H. Hibino et al., Phys. Rev., B77, 075413 (2008)
- [7] M. Suemitsu et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 311-313 (2009).
- [8] Y. Miyamoto et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. 7, 107-109 (2009).
- [9] H. Fukidome et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 01AH03 (2010).
- [10] S. Abe, et al., Nanoscale Res Lett, 5, 1888 (2010).
- [11] M. Suemitsu et al., J. Phys. D: Appl. Phys., 43 374012 (2010).
- [12] H. Fukidome, et al., Appl. Phys. Express, 4, 115104-1 (2011).
- [13] H. Fukidome, et al., J. Mater. Chem., 21, 17242 (2011)

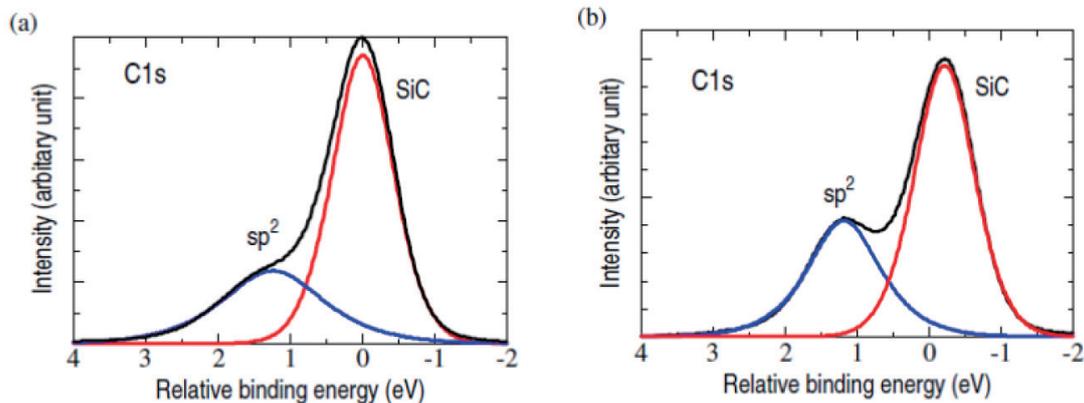


図 5 3C-SiC(111) 面 1000℃アニールにおけるグラフェン化過程の C1s SR-XPS 観察 [20].
(a) 酸素添加なし, (b) 酸素添加あり。

[14]H. Fukidome, et al., Appl. Phys. Lett., **101**, 041605-1, (2012)
[15]H. Nakazawa et al., J. Appl. Phys., **93**, 5282 (2003)
[16]H. Nakazawa et al., Appl. Phys. Lett., **79**, 755 (2001)
[17]H. Nakazawa, Materials Science Forum, 338-342, 269 (2000)
[18]Y. Narita, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L40 (2007)

[19]R. Takahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 070103.
[20]K. Imaizumi et al. Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 070105.

(東北大学電気通信研究所教授 末光 真希)



【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

日本原子力研究開発機構

☎ 0791-58-2640

E-mail nanopla-office@ml.jaea.go.jp

ホームページ

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/nanopla/>