

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01889

研究課題名（和文）半絶縁性SiC上ウェハスケールグラフェンはエレクトロニクス应用到最適なのか？

研究課題名（英文）Is wafer-scale graphene on the semi-insulating SiC the most appropriate for electronics applications?

研究代表者

乗松 航（Norimatsu, Wataru）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30409669

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、SiC熱分解法により成長したグラフェンのキャリア移動度に影響を与える因子とその寄与を明らかにするために研究を行った。得られた実験結果から、グラフェンの質については他の手法との顕著な差はない一方で、熱分解後のSiC基板における欠陥が移動度を低下させていることが示唆された。グラフェン/SiC界面構造の影響について、高圧水素によるインターカレーションを行い、インターカレーションの初期過程における微視的メカニズムを明らかにした。また、本研究で確立した大面積グラフェン転写技術を用いて、mmスケールのツイスト2層グラフェンの作製とその電子状態観測にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：基板や界面構造の原子レベルの構造が、グラフェンの移動度に影響を与える関係が明確になった。インターカレーションメカニズムについては、グラフェンと同じ六員環構造を持つバッファ層を水素が透過し、その後界面を拡散することが明らかになった。

社会的意義：グラフェンのエレクトロニクス応用のために、そのキャリア移動度をさらに向上する指針となる結果が得られた。これまでマイクロメートルスケールでしか得られていないツイスト2層グラフェンについて、ミリメートルサイズでの試料作製技術を確立し、そのバンド変調も明らかになったことで、ツイストロニクスの展開が広がると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we performed experiments in order to understand the factors and their contributions which affect the carrier mobility in graphene grown by thermal decomposition of SiC. From the experimental results, we found that the quality of graphene on SiC have no significant difference with the other graphene growth techniques, while the defects of the SiC surface seemed to degrade the mobility. On the effect of the graphene/SiC interface, we performed the hydrogen intercalation experiments under high-pressure H<sub>2</sub> condition, and revealed the microscopic mechanism in the initial stage of the intercalation. Based on the large-area graphene transfer technique, we also succeeded in the fabrication of the millimeter-scale twisted bilayer graphene and the observation of their electronic structure.

研究分野：表面構造物性

キーワード：グラフェン 表面 界面構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2010年のグラフェン研究者のノーベル賞以来、グラフェンがエレクトロニクス応用に真に使えるかどうかについて、盛んに研究が行われている。SiC熱分解法では、ウェハースケールの単一方位グラフェンを、絶縁性基板上に直接形成することができるという利点がある。特に、高周波トランジスタ応用として、情報通信デバイスへの利用が強く期待されている。一方、SiC熱分解グラフェンでは、半導体デバイスの性能指標の一つであるキャリア移動度がそれほど高くないことが知られている。典型的には、室温でキャリア濃度  $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$  において移動度は  $1000 \text{cm}^2/\text{Vs}$  程度である。そのため、その移動度を向上する必要がある。

### 2. 研究の目的

SiC熱分解グラフェンにおける移動度向上に向けて、それを妨げる要因を徹底的に探索することが本研究の目的である。そこで本研究では、移動度に影響を与える因子を、

グラフェン

SiC基板

グラフェン/基板界面

に分類し、それぞれの寄与について調べるとともに、移動度を向上する手法を見出すための研究を行った。

### 3. 研究の方法

SiC熱分解グラフェンの移動度に影響を与える因子を調べるため、それぞれ以下の手法で研究を行った。

グラフェンの問題

SiC熱分解グラフェンやCVD法により得られたグラフェンを、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に転写して電気抵抗測定およびHall効果測定を行い、比較することで、グラフェンの質に関する検証を行った。また、角度分解光電子分光測定による電子状態の観測についても検討した。

SiC基板の問題

CVDグラフェンをSiC基板上あるいはバッファ層/SiC上に転写し、上記と同様に比較して、SiC基板の影響について調べた。また、基板上に六方晶窒化ホウ素を貼り付け、SiC基板の寄与を遮蔽可能かどうかについて調べた。さらに、SiC熱分解時におけるSiC基板の表面付近の構造変化についても、移動度との関係という観点で検討した。

グラフェン/基板界面の問題

グラフェン/SiC界面にはバッファ層と呼ばれる層が存在することが知られている。バッファ層のフォノンにより、グラフェン中の電子が散乱されることが、移動度低下の原因の一つとして知られている。そこで、従来より界面改質に用いられる水素インターカレーション法を改良し、より高圧かつ低温でのインターカレーションを行う装置を開発した。それにより、インターカレーションの微視的メカニズムを解明し、グラフェン中のキャリア散乱中心となる欠陥について評価した。

これらを総合的に行うことで、グラフェンの移動度向上を妨げる要因を特定することを目指した。

### 4. 研究成果

実験研究を進めるに先立ち、SiC熱分解グラフェンの大面積での転写技術の確立を行った。同技術についてすでに先駆的な研究成果を出していた米国マサチューセッツ工科大学 Prof. J. Kim グループに修士課程学生を派遣し、転写技術を習得した。その結果、 $5 \times 5 \text{mm}^2$ サイズのSiC熱分解グラフェンを高品質で転写する技術を確立した。

この転写技術を用いて、SiC熱分解グラフェン(EG)を $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に転写した(t-EG on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )。また、CVD法により得られたグラフェンについても、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に転写した(t-CVDG on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )。比較対象用に、両手法により得られたグラフェン試料を、SiC上あるいはバッファ層/SiC上にも転写した(t-EG on BL, t-EG on SiC, t-CVDG on BL)。これらの試料に対してHall効果測定を行った。図1には、これら試料における(a)キャリア濃度および(b)移動度の温度依存性を示している。EGは電子伝導を示すのに対して、全ての転写グラフェン試料は正孔伝

導を示した。また、図(a)から、全ての試料においてキャリア濃度は温度に依存しないことがわかった。続いて移動度については、図(b)から、EG は温度上昇に伴い低下するのに対し、転写試料ではほとんど温度依存しないことがわかった。これは、散乱源がフォノンではないことを示唆している。また、t-EG は t-CVDG と比較して移動度が低いことが示唆される。ここで、詳細は後述するものの、グラフェンの移動度  $\mu$  はキャリア濃度  $n$  に依存して  $\mu \propto 1/n$  の関係を持つ。t-EG は移動度が  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  オーダーであり、t-CVDG は  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  オーダーであるため、観測された移動度の差は主にキャリア濃度の差によって説明できる。すなわち、t-EG と t-CVDG において、グラフェンの質に顕著な差はないことが結論される。

また、EG および CVDG のいずれにおいても、SiO<sub>2</sub>/Si 基板、SiC 基板、バッファ層/SiC の異なる基板に転写した際に、一部に例外はあるものの顕著な移動度の差は見られないことがわかった。これは、SiC 基板が移動度に及ぼす影響は大きくないことを示唆している。

ここで、実験を進める過程で、SiC の熱分解プロセスにおける問題が重要である可能性が浮上した。すなわち、熱分解後の SiC 基板の表面付近において Si 欠損が生じ、移動度に影響を及ぼす可能性がある。そこで、Ar 中で作製した高移動度グラフェンと、真空中で作製した低移動度グラフェンについて、深さ方向の Si/C 組成比分布を、TOF-SIMS 分析により調べた。その結果、低移動度グラフェンのほうが、表面付近の Si 欠損が多いことがわかった。これは、Si 欠損が移動度低下の原因になる可能性を示唆しており、今後より詳細を明らかにする必要がある。

続いて、界面構造に関して、高圧かつ低温で水素インターカレーション処理を行うことのできる装置を準備し、実験を行った。その結果、水素処理における圧力を増加させることで、グラフェンが高品質化することがわかった。図 2 に、600 度、各圧力で水素インターカレーション処理を施した試料のラマンスペクトルを示す。図からわかるように、圧力の増加に伴い、グラフェンの欠陥量を表す D バンドのピーク強度が減少している。また、2D バンド強度は増加しており、圧力増加とともにバッファ層のグラフェン化がより進行したことが理解される。600 度では、5.5atm で水素インターカレーション処理を行った試料の質が最も高かった。この試料を用いて Hall 効果測定を行ったところ、室温で正孔濃度  $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度  $1200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度であり、我々のこれまでの水素インターカレーション試料で最も高い室温移動度が得られた。

また、本実験で用いた独自の装置により、水素インターカレーション処理を秒単位で制御することができるようになった。その結果、水素インターカレーション初期における微視的メカニズムを解明することができた。具体的には、基板表面におけるステップではなく、テラス上のランダムな位置で水素が界面に侵入し、そこから広がることでインターカレーションが進行する。また、界面での水素は、テラス上では容易に拡散できる一方で、ステップをまたいだ拡散は極端に困難であることがわかった。水素インターカレーションでは、界面における Si を全て水素が終端する必要があり、水素欠損は散乱中心となることから移動度を低下させる。すなわち、高圧での処理に加えて、SiC 基板表面構造を制御することで、移動度のさらなる向上が可能であることを示唆する結果が得られた。

以上の結果から、それぞれのグラフェン試料における移動度とキャリア濃度の関係を図 3 に示す。図中、赤線はグラフェンのフォノンによる室温での移動度の限界値を示している。t-EG を赤い+、t-CVDG を緑の+、高圧水素インターカレーション試料を青い+で示している。これらの結果は概ね  $\mu \propto 1/n$  の直線（青い太線）上に載っている一方で、高圧水素インターカレーション処理によって移動度が向上する結果が得られた。

得られた結果をまとめると、グラフェンの質に関しては、他の手法との顕著な差はない。SiC 基板については、熱分解後の表面付近における Si 欠損が移動度を低下させていることを示

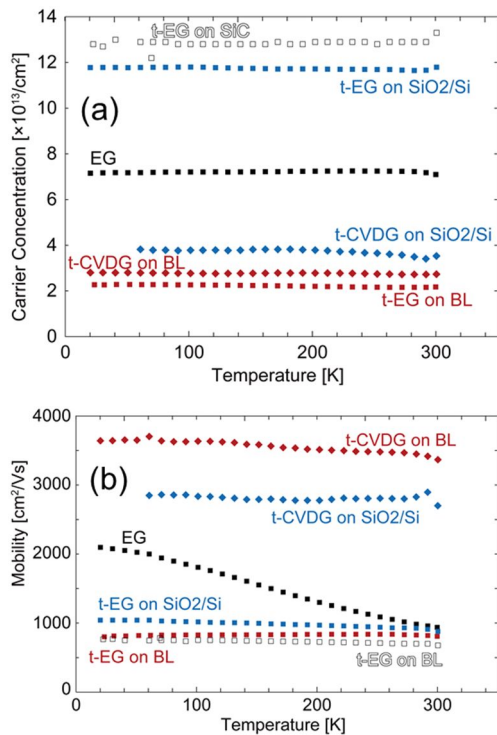


図 1 各グラフェン試料における(a)キャリア濃度および(b)移動度の温度依存性。

これは、Si 欠損が多いことがわかった。これは、Si 欠損が移動度低下の原因になる可能性を示唆しており、今後より詳細を明らかにする必要がある。

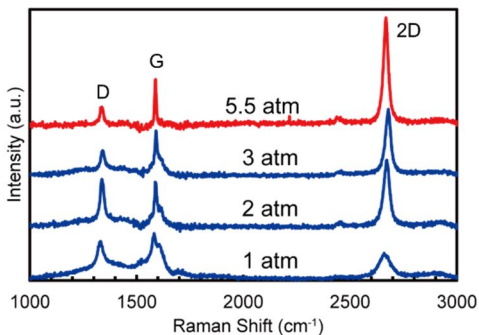


図 2 600 度、各圧力で水素インターカレーション処理を行った試料のラマンスペクトル。

唆する結果が得られた。水素インターカレーションにより界面の悪影響を除去し、高圧水素での処理によって移動度が向上することがわかった。

また、当初想定していなかった成果として、大面積グラフェン転写技術の確立により、ミリメートルスケールのツイスト2層グラフェンの作製とその電子状態観測に成功した。2層のグラフェンをわずかに回転させて積層したツイスト2層グラフェンでは、魔法角と呼ばれる回転角 1.1 度の場合に、超伝導転移が生じることが 2018 年に報告され、注目を集めている。従来は、 $\mu\text{m}$  スケールの転写グラフェン試料を用いた実験が行われていたが、本研究では、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$  の SiC 熱分解グラフェンを、別の  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  の SiC 熱分解グラフェン上に転写することで、ミリメートルスケールのツイスト 2 層グラフェンを作製することに成功した。また、その電子状態を角度分解光電子分光法により調べ、明瞭なバンド変調が生じることを明らかにした。

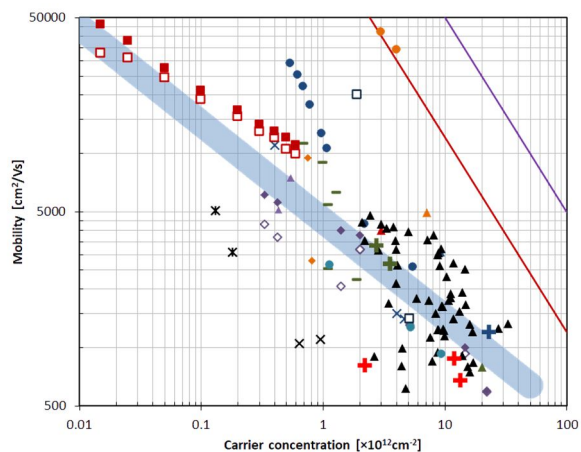


図 3 これまでに得られている SiC 熱分解グラフェンにおける移動度とキャリア濃度の関係。赤+, 緑+, 青+はそれぞれ、t-EG、t-CVDG、高圧水素インターカレーションの結果を示す。それ以外のプロットは、過去の報告より得られたもの。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Norimatsu Wataru, Matsuda Keita, Terasawa Tomo-o, Takata Nao, Masumori Atsushi, Ito Keita, Oda Koji, Ito Takahiro, Endo Akira, Funahashi Ryoji, Kusunoki Michiko	4. 巻 31
2. 論文標題 Controlled growth of boron-doped epitaxial graphene by thermal decomposition of a B4C thin film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 145711 ~ 145711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab62cf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Wei, Yamashita Seiji, Kumazawa Takeshi, Ozeki Fumihito, Hyuga Hideki, Norimatsu Wataru, Kita Hideki	4. 巻 45
2. 論文標題 A study on formation mechanisms of relief structure formed in situ on the surface of ceramics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 23143 ~ 23148
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.08.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saito Yuika, Tokiwa Kenshiro, Kondo Takahiro, Bao Jianfeng, Terasawa Tomo-o, Norimatsu Wataru, Kusunoki Michiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Longitudinal strain of epitaxial graphene monolayers on SiC substrates evaluated by z-polarization Raman microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065314 ~ 065314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5099430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imaeda Hirotaka, Koyama Takeshi, Kishida Hideo, Kawahara Kenji, Ago Hiroki, Sakakibara Ryotaro, Norimatsu Wataru, Terasawa Tomo-o, Bao Jianfeng, Kusunoki Michiko	4. 巻 122
2. 論文標題 Acceleration of Photocarrier Relaxation in Graphene Achieved by Epitaxial Growth:Ultrafast Photoluminescence Decay of Monolayer Graphene on SiC	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	6. 最初と最後の頁 19273-19279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b06845	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 楠 美智子, 増田 由穂, 山本 悠太, 乗松 航	4. 巻 53
2. 論文標題 エピタキシャルグラフェンと電子顕微鏡	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 乗松 航	4. 巻 61
2. 論文標題 エピタキシャルグラフェンの構造と物性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 35-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.61.35	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Kensuke, Koishi Tomonari, Bao Jianfeng, Norimatsu Wataru, Kusunoki Michiko, Kishida Hideo, Koyama Takeshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Photoluminescence Enhancement Exceeding 10-Fold from Graphene via an Additional Layer: Photoluminescence from Monolayer and Bilayer Graphene Epitaxially Grown on SiC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11014 ~ 11022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c00380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 乗松航
2. 発表標題 グラフェン/SiC系における構造制御と電子状態
3. 学会等名 第12回九大2D物質研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤京樹、榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、林直樹、伊藤孝寛、乗松航
2. 発表標題 エピタキシャルグラフェンの電子状態に与える界面の影響
3. 学会等名 第18回日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榊原涼太郎、乗松航
2. 発表標題 SiC上グラフェンにおける高圧水素インターカレーションとそのメカニズム
3. 学会等名 第18回日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 乗松航
2. 発表標題 SiC上エピタキシャルグラフェンの成長と構造・物性制御
3. 学会等名 グラフェン・酸化グラフェン合同シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Growth of functional epitaxial graphene
3. 学会等名 Joint 5th International Symposium on Frontiers in Materials Science and 3rd International Symposium on Nano-materials, Technology and Applications(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Growth of epitaxial graphene by thermal decomposition of carbides
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Functional epitaxial graphene grown by thermal decomposition of carbide materials
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Functional epitaxial graphene grown by thermal decomposition of carbides
3. 学会等名 International Symposium on Epi-Graphene 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiju Sato, Ryotaro Sakakibara, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Naoki Hayashi, Takahiro Ito, and Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Electronic states of graphene transferred onto the buffer layer on SiC
3. 学会等名 International Symposium on Epi-Graphene 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Quasi-free-standing graphene formed under high-pressure hydrogen
3. 学会等名 International Symposium on Epi-Graphene 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiju Sato, Ryotaro Sakakibara, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Naoki Hayashi, Takahiro Ito, and Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Electronic states of epitaxial graphene and CVD graphene transferred onto the buffer layer
3. 学会等名 第1回低次元物質科学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryotaro Sakakibara and Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Quasi-freestanding epitaxial graphene obtained under high-pressure hydrogen
3. 学会等名 第1回低次元物質科学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Interface engineering of epitaxial graphene
3. 学会等名 1st Tianjin International Symposium on Epitaxial Graphene (TISEG-1) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu
2. 発表標題 Interface engineering of epitaxial graphene on SiC
3. 学会等名 6th International Symposium on Graphene Devices (ISGD-6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu, Tomo-o Terasawa, Yutaro Ouchi, Takahiro Ito, and Michiko Kusunoki
2. 発表標題 Ni intercalation between graphene and silicon carbide
3. 学会等名 Graphene Week 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、乗松航
2. 発表標題 SiC上グラフェンの移動度に及ぼす界面の影響
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki
2. 発表標題 Electronic properties of epitaxial graphene and its application
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 乗松航
2. 発表標題 エピタキシャルグラフェン研究の10年
3. 学会等名 第3回早稲田大学凝縮系物質科学研究所シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 乗松航
2. 発表標題 SiC上エピタキシャル炭化物からのグラフェン成長
3. 学会等名 第11回九大2D物質研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺澤知潮、保田諭、林直輝、乗松航、伊藤孝寛、町田真一、矢野雅大、斉木幸一郎、朝岡秀人
2. 発表標題 Hex-Au(100)再構成表面上でのグラフェンの電子バンド構造の変調
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤京樹、榊原涼太郎、河原憲治、吾郷浩樹、林直輝、伊藤孝寛、乗松航
2. 発表標題 SiC上グラフェンの電子物性に対する界面の影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水一矢、林直輝、伊藤孝寛、乗松航
2. 発表標題 4H-SiC(000-1)上TaC薄膜のグラフェン化
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Michiko Kusunoki, and Wataru Norimatsu	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Jenny Stanford Publishing	5. 総ページ数 33
3. 書名 Physics and Chemistry of Graphene -Graphene to Nanographene-	

1. 著者名 Wataru Norimatsu, Tomo-o Terasawa, Keita Matsuda, Jianfeng Bao, and Michiko Kusunoki	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley Scrivener Publishing	5. 総ページ数 47
3. 書名 Handbook of Graphene, vol. 1: Growth, Synthesis, and Functionalization	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------