

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340077

研究課題名(和文) シリコンカーバイド上の酸化シリコン膜とその上に形成する薄膜の構造解析

研究課題名(英文) Determination of surface structures on silicon oxynitride layer and other layers grown on crystals

研究代表者

水野 清義 (MIZUNO SEIGI)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：60229705

研究成果の概要(和文)：

シリコンカーバイド上の酸化シリコン膜やグラフェン膜、およびモリブデン上の酸化シリコン膜などの構造を低速電子回折法を用いて明らかにした。また、その表面上でのアルカリ金属吸着構造の解明や表面構造の再生法に取り組んだ。さらに、微小領域プローブ低速電子回折装置の開発を進め、グラフェン膜からの回折パターンの観察に成功した。その過程においては、電子線源となるタングステン針を、電界誘起ガスエッチング法により原子レベルで先鋭化するとともに、再現性良く広がり角の小さな電界放出電子線を取り出すことができるようになった。

研究成果の概要(英文)：

Surface structures of silicon oxynitride and graphene on SiC(0001) and silicate on Mo(112) were determined by means of low-energy electron diffraction (LEED). Behaviors of alkali-metal atoms on graphene surfaces were also studied, and some of their structures were determined. The development of LEED probing surface small region was attempted, and LEED patterns of graphene surfaces were obtained successfully. Furthermore, field-assisted gas etchings of tungsten tips under field-ion microscopic observation were examined, and atomically sharp tip apexes were achieved. Electron beams with small opening angles were obtained reproducibly from the tip.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：表面構造解析、低速電子回折、酸化シリコン膜、グラフェン、電界イオン顕微鏡、電界誘起ガスエッチング、電界放出

1. 研究開始当初の背景

SiCはワイドバンドギャップ(約3 eV)、高絶縁破壊電界強度(Siの10倍)、高熱伝導度(Siの5倍)などの特徴を持ち、シリコン

に比べて効率的に電力を利用可能なデバイスの材料として注目されている。しかし、デバイス作製にあたっては、SiC-酸化シリコン界面に不純物準位が存在しないことが重

要である。我々は、表面構造の原子レベル制御という観点からこの問題の解決に取り組んできた。その結果、SiC(0001)表面上にSi₄O₅N₃の組成を持つ非常に安定な超薄膜を作製することに成功した。この表面はSiC(0001)理想終端表面の上に、Si-Nの層を介して、Si-Oの単原子層がの周期で形成している。間にSi-Nの層が入っているおかげで単位格子中にダングリングボンドを全く含まず、大気中に1ヶ月以上放置しても安定である。このような界面構造をSiC-MOSデバイスに応用することができればSiC-酸化膜界面の欠陥密度低減に大きく貢献できると考えられる。ただし、酸化シリコン層は1層のみと薄いため、パワーデバイスなどのように高い電圧を印加する用途に使えるように工夫が必要である。

実際にデバイスへ応用するにあたっては、この表面の上に酸化シリコン層を成長させたり電極となる金属を蒸着したりする必要がある。その際、界面に不純物や欠陥準位が入ってしまうと性能に悪影響を与える。そのため、超高真空中で薄膜を作製し、その構造を原子レベルで解析する必要がある。

また、微傾斜SiC表面は凹凸が激しいので、STM観察には鋭い探針を用いる必要がある。我々は、電界イオン顕微鏡(FIM)観察時に酸素を導入することにより、真空中でSTM探針をエッチングし、原子レベルで先鋭化できることを見出した。先端の形状は円錐形であり、最上層は数原子のタングステンで終端されている。この電界誘起酸素エッチング法を用いて、STM探針を先鋭化し、安定した高い分解能を得ることを期待した。

2. 研究の目的

本研究では、シリコンカーバイド(SiC)表面上に形成した酸化シリコン超薄膜をテンプレートとして、その上に金属薄膜や単結晶酸化膜などを成長させ、その構造を定量低速電子回折構造解析と走査トンネル顕微鏡によって決定することを目的とした。また、微傾斜SiC基板を用いることにより、規則正しいナノステップ構造を形成させ、その上での酸化シリコン超薄膜および、さらにその上に成長させた金属薄膜や酸化膜の構造・物性を調べる。これにより、微傾斜SiC表面上に界面準位やドメイン境界のない良質な酸化膜を作製し、デバイス作製へ向けての基礎的構造・物性を明らかにすることを目的とした。

また、SiC表面を真空加熱することによって得られるグラフェンについてもその構造やドメイン境界および、その上でのアルカリ金属吸着などについて調べることを目的とした。さらに、九州大学先導物質化学研究所吾郷研との共同研究として、サファイア基板

上の単結晶遷移金属基板上に形成したグラフェンの構造についても研究をおこなった。特に、X線回折やラマン散乱では難しい、面内方向の回転の様子や基板金属との整合性を調べることを目的とした。

探針の先鋭化においては、電界誘起ガスエッチング法を用いてタングステン針の先端を原子レベルで先鋭化し、微傾斜基板の構造を調べるSTM探針とするとともに、針先端からの電界放出電子線を用いた、微小領域プローブ低速電子回折法の開発も目指した。

3. 研究の方法

(1) 微傾斜SiC(0001)表面上の酸化シリコン膜の構造解析と電子状態

シリコンカーバイド試料の表面は研磨時のひっかき傷などが多く残っており、そのままでは表面の研究に使えない。このため、1300°C以上の高温炉中で常圧の水素ガスを流してエッチングを行う。試料に微傾斜シリコンカーバイド(SiC)表面を用い、温度を1340°Cに保つと、規則正しいナノステップ構造が形成することを共同研究者である九州大学工学部の田中悟教授らが見出した。このような、20 nm程度の周期を持った規則正しいナノステップ構造の形成はSiCに特有で、それはSiCがポリタイプと呼ばれる様々な結晶構造を持つことと関係していると考えられている。どの層が終端面として表れているのか、低速電子回折による構造解析で明らかにする。また、酸化シリコン膜の電子状態をX線吸収・発光分光などで明らかにする。

(2) SiC(0001)上のグラフェン膜の構造解析とアルカリ金属吸着

SiC(0001)表面を真空中で1100°C以上に加熱すると、シリコン原子が蒸発することにより、表面にグラフェン膜ができる。その構造を低速電子回折法で明らかにする。また、その電子状態がアルカリ金属蒸着により変化することが報告されているので、その構造を明らかにする。

(3) 遷移金属単結晶薄膜上のグラフェン膜の構造

グラフェン膜の作製は九州大学先導物質化学研究所吾郷研で行う。基板となる遷移金属単結晶の種類や作製条件、および、グラフェン膜の作製条件を調節し、得られた表面の構造を低速電子回折で調べる。グラフェン膜は安定なので、一度大気にさらしても、そのまま超高真空装置に入れて処理をせずに測定が可能である。

(4) Mo(112)表面上の酸化シリコン膜の構造

解析

モリブデンは高融点金属であるため、そのクリーニングには基板を 2000°C 程度の高温にする必要がある。このため、通電加熱と電子銃過熱を併用できる新しい試料ホルダーを設計・製作する。クリーニングがうまくできたら、シリコンと酸素を適量吸着させ、シリコン膜を作製し、低速電子回折法でその構造を決定する。

(5) タングステン針の電界誘起ガスエッチングによる先鋭化と微小領域照射低速電子回折装置の開発

タングステン針の先鋭化は専用の電界イオン顕微鏡装置を用いて行う。電界イオン顕微鏡で針先のタングステン原子を観察しながら、エッチングガスを導入して先鋭化を行う。エッチングガスの種類や圧力を調整して、先鋭化を素早く、かつ、再現性良く行う条件を見出す。エッチング前後の針の形状変化を走査型透過電子顕微鏡を用いて観察する。また、針先からの電界放出パターンから電子線の開き角を測定するとともに、電流-電圧特性や安定度を評価する。

4. 研究成果

(1) 微傾斜 SiC(0001) 表面上の酸化シリコン膜の構造解析と電子状態

微傾斜シリコンカーバイド試料を 1300°C 以上の高温炉中で常圧の水素ガスを流してエッチングを行うと、規則正しいナノステップ構造が形成する。また、水素ガスエッチング後に同じ温度に保ったまま窒素ガスを流すと、大気中でも安定な酸化シリコン膜を形成させることができる。基板に微傾斜 6H-SiC(0001) 表面を用いた場合、図 1(a) のように ABCA**C***B** の 6 つの面が最上層になる可能性がある。このうち、A と A*、B と C*、C と B* 面はそれぞれ、積層欠陥からの距離が同

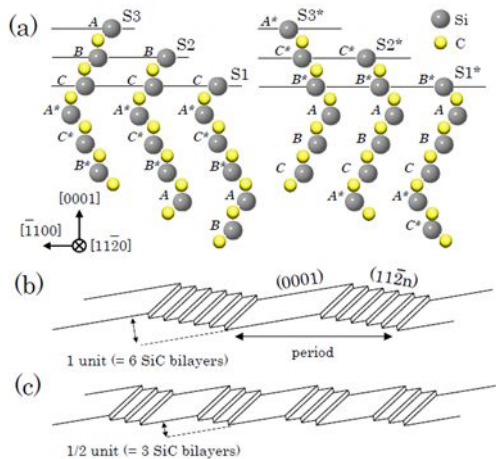


図 1. 6H-SiC(0001) 表面の終端とナノステップ構造。

じなので、お互いに等価であるが方位が 180 度回転している。A, B, C 間にはわずかながら表面エネルギーの差が生じる。高温炉中での水素エッチング時に注意深く温度を制御することにより、特定の面のみが周期的に現れるナノステップ構造を形成させることができる。本研究では、実験的に A, B, C のどの面が現れているのかを低速電子回折 (LEED) と走査トンネル顕微鏡を用いて調べた。その結果、A 面の上に酸化シリコン膜が形成することが明らかになった。

シリコンカーバイド表面に形成した酸化シリコン膜は単位格子中にダングリングボンドが一つもなく、大気中でも安定であることがわかっている。また、その構造は我々の以前の研究で明らかとなっている。この酸化シリコン膜の電子状態を X 線吸収および発光分光によって調べた結果、図 2 に示すように、最上層の酸化シリコン層のバンドギャップは 8.3 eV と、バルクの酸化シリコンと同程度であることがわかった。また、その下の窒化シリコン層のバンドギャップは 6.3 eV で、いずれも第一原理計算で得られた結果とよく一致した。

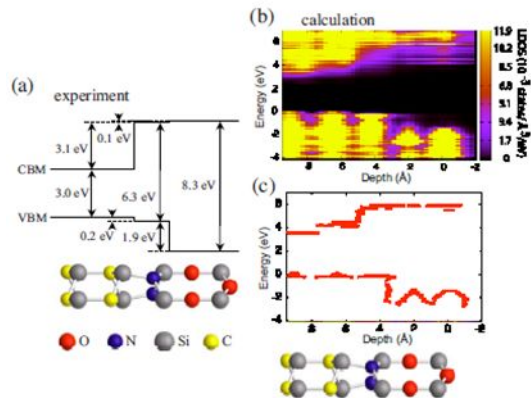


図 2. SiC 上の酸化シリコン膜のバンド構造。

(2) SiC(0001) 上のグラフェン膜の構造解析とアルカリ金属吸着

SiC(0001) 試料を真空中で 1400°C に加熱すると 3 層のグラフェン膜を優先的に成長させることができた。このグラフェン膜は 3 回回転対称の LEED パターンを示し、微傾斜していない基板の真空加熱と比較して容易に質の高いグラフェン膜を生じさせることができた。また、この表面にカリウム原子を低温 (80 K) で蒸着すると (2x2) の LEED パターンが観察された。この表面を 100°C 以上に加熱するとカリウムは脱離してしまうことがオージェ電子分光の測定で明らかになった。さらに、低温で観察された (2x2) 構造の定量 LEED 法で解析したところ、カリウム原子が最上層のグラフェン膜の上に吸着し、吸着サイ

トは hollow site であることを決定できた。得られた構造パラメータからカリウムの原子半径を求めたところ、おおよそ金属結合半径に一致し、カリウムはグラフェンと強い相互作用はせずに吸着していることがわかった。

SiC(0001) 試料の真空加熱により 2 層のグラフェン膜を優先的に成長させ、その構造を低速電子顕微鏡 (LEEM) を用いて明らかにした。図 3(a) に明視野像を示す。大部分は 2 層グラフェンであることがわかる。図 3(b), (d) は (1 0) ビーム、(c), (e) は (0 1) ビームを用いた暗視野像であり。(b) と (c)、(d) と (e) はそれぞれコントラストが反転していることがわかる。これは 2 層のグラフェンが 3 回回転対称であり、図 3(f) のように、グラフェンの積層が AC と AB の 2 種類あることに起因する。このコントラストの変化を、LEED I-V 解析により決定することができた。また、AB、AC 積層ドメインの境界に中間領域が存在することを見出し、その構造モデルを提案した。

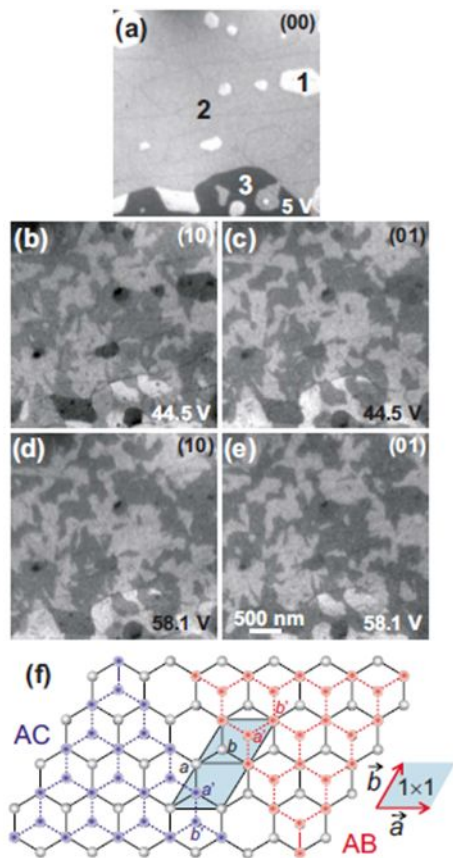


図 3. SiC 上のグラフェンの低速電子顕微鏡像とその構造モデル。

(3) 遷移金属単結晶薄膜上のグラフェン膜の構造

グラフェンの作製法として大気圧 CVD 法は比較的安価に大面積化することが可能であることなどから注目されているが、基板金属

が多結晶であるとグラフェンは小さなドメインの集まりとなり、十分な電子移動度などの特性が得られない。そこで、共同研究者である九州大学先端物質化学研究所の吾郷らは、単結晶サファイア基板上に単結晶遷移金属を成長させ、その上にグラフェンを成長させる手法の開発に取り組んでいる。我々はその表面の構造を低速電子回折により調べた。

図 4(b), (c) はそれぞれ、900°C, 1000°C でコバルト薄膜上にグラフェンを CVD 成長させたときの LEED パターンである。900°C の成長では回折スポットとともに円弧状のストリークが現れている。スポットは Co(111) 表面に、ストリークはグラフェンに帰属され、図 4(f) に示すようにいろいろな方向を向いたグラフェンのドメインが存在していることを示している。これに対して 1000°C の成長では 6 つの回折スポットしか現れておらず、図 4(g) のようにグラフェンが Co(111) と同じ方位にそろっていることを示している。また、グラフェンの存在は図 4(e) の回折スポット強度の低エネルギー側での著しい増大で確認することができる。このように、大気圧 CVD でグラフェンを成長させるときの温度が、方位のそろったグラフェンを作製する上で重要であることを示すことができた。

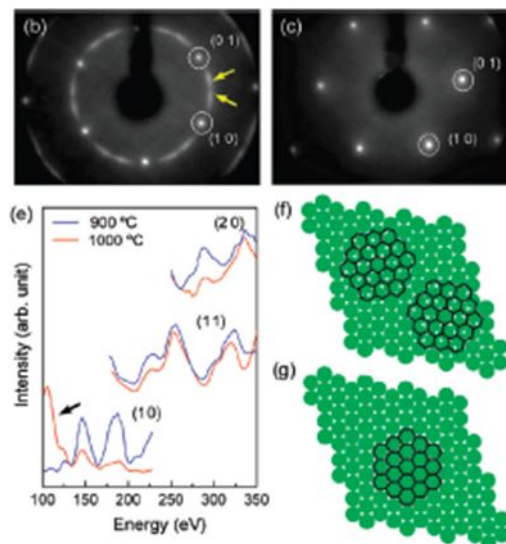


図 4. コバルト薄膜上のグラフェンの LEED パターン、強度変化、構造モデル。

また、遷移金属薄膜として Cu(111) および Cu(100) 表面を用意して、その上でのグラフェンの成長を調べたところ、図 5 に示すように、Cu(111) 上では金属薄膜と同じ方位にグラフェンが成長するのに対し、Cu(100) 上では回転した 2 つのドメインが成長することが明らかとなった。またこれに伴い、Cu(111) 上のグラフェンのドメインサイズは大きいものに対して、Cu(100) 上のグラフェンのドメインは小さくなってしまふことがわかった。

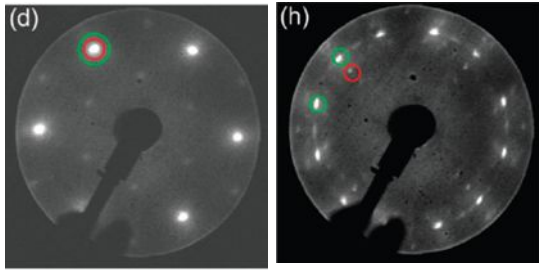


図 5. Cu(111)および Cu(100)上のグラフェンの LEED パターン。

(4) Mo(112)表面上の酸化シリコン膜の構造解析

モリブデンの表面は触媒のテンプレートなどとして用いられており、特に Mo(112) 表面上の酸化シリコン膜は結晶性が高いとして注目されていた。有力な構造モデルが2つ提案されていたが、回折法を用いた構造決定はまだ行われていなかった。そのため、我々は低速電子回折法を用いて構造解析を試み、図 6 のような構造であることを決定した。この表面は Mo(112) 理想終端表面に酸素原子を介して酸化シリコンのネットワークが規則的に出来上がっており、単位格子中にダングリングボンドが存在しない。このため、大気中にさらしても、再び超高真空中に導入して、何の処理もせずに鮮明な低速電子回折パターンが得られることを確認した。SiC(0001) 上の酸化シリコンの構造ともよく似ているが、単位格子の若干の違いにより、Mo(112) 上の酸化シリコンネットワークは少し波打っていることがわかった。

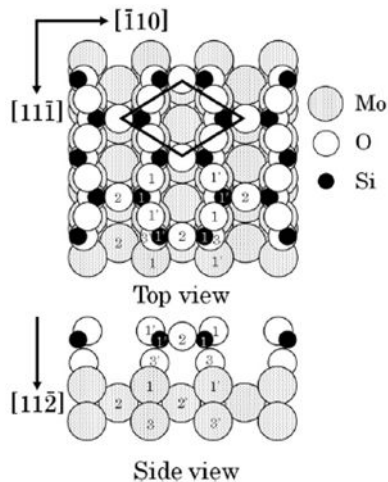


図 6. LEED により決定した Mo(112)上の酸化シリコン膜の構造モデル。

(5) タングステン針の電界誘起ガスエッチングによる先鋭化と微小領域照射低速電子回折装置の開発

微小領域をプローブする探針および電子源

として、タングステン針の先端を原子レベルで先鋭化する実験に取り組んだ。我々は、電界イオン顕微鏡の観察時に酸素を導入することにより、針先周辺からの電界蒸発を誘起し先鋭化することを見出した。実際に、どのように先鋭化しているのかを明らかにするため、エッチング前後の針の形状を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。その結果、図 7(a), (e) に示すように、エッチング前は半球状であった針先端が、エッチング後は円錐状になったことを確認した。また、エッチング前後の針先端の曲率半径は 18 nm から 1.8 nm に先鋭化しており、これは電界イオン顕微鏡像の結果ともよく一致した。エッチング前後の電界放出パターンも図 7(d) の 4 点から (h) の 1 点へと変化しており、先鋭化によって電界放出する場所が針先端のみに限定されたことがわかった。

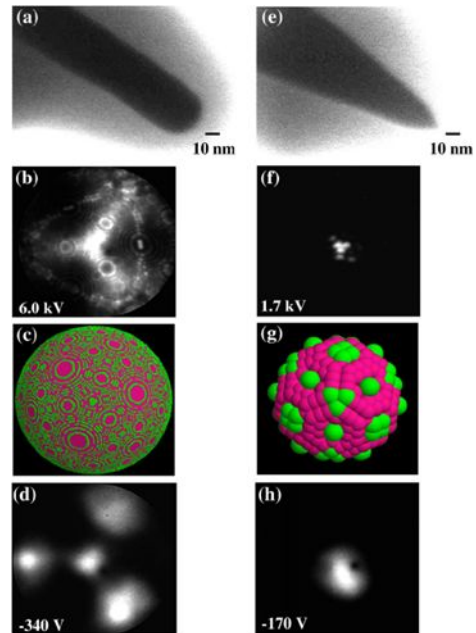


図 7. 電界誘起酸素エッチング前後の STEM 像、FIM 像、ボール模型、電界電子放出電子パターン。

さらに、酸素の代わりに水分子を用いることで、エッチングの進行が非常に早くなることを見出した。これにより、大きな土台の上にナノ突起を作製できるようになった。このような針からの電界放出電子線は、レンズ効果により広がり角が小さくなることが期待できる。実際に広がり角が 5 度以下の安定した電子線を取り出すことができるようになった。

得られた電子源を用いて、微小領域プローブ低速電子回折装置の開発を試みた。その結果、SiC(0001) 表面上に真空加熱で形成させた数層グラフェン膜からの回折パターンを観察することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Domain Structure and Boundary in Single-Layer Graphene Grown on Cu(111) and Cu(100) Films, Yui Ogawa, Baoshan Hu, Carlo M. Orofeo, Masaharu Tsuji, Ken-ichi Ikeda, Seigi Mizuno, Hiroki Hibino and Hiroki Ago: Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 219-226. 査読有
- ② Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD, Baoshan Hu, Hiroki Ago, Yoshito Ito, Kenji Kawahara, Masaharu Tsuji, Eisuke Magome, Kazushi Sumitani, Noriaki Mizuta, Ken-ichi Ikeda, Seigi Mizuno: Carbon 50 (2012) 57-65. 査読有.
- ③ Fabrication of <110> oriented tungsten nano-tips by field-assisted water etching, Jo Onoda and Seigi Mizuno: Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8427-8432. 査読有
- ④ Surface structure determination of silica single layer on Mo(112) by LEED, Tetsuhiro Kinoshita and Seigi Mizuno: Surf. Sci. 605 (2011) 1209-1213. 査読有
- ⑤ Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire, Hiroki Ago, Yoshito Ito, Noriaki Mizuta, Kazuma Yoshida, Baoshan Hu, Carlo M. Orofeo, Masaharu Tsuji, Ken-ichi Ikeda, and Seigi Mizuno: ACS Nano 4 (2010) 7407-7414. 査読有
- ⑥ LEED analysis of graphite films on vicinal 6H-SiC(0001) surface, Kenjiro Hayashi, Seigi Mizuno and Satoru Tanaka: J. Novel Carbon Resource Sciences 2 (2010) 17-20. 査読有
- ⑦ Re-investigation of the Bi-induced Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surfaces by low-energy electron diffraction, Takuya Kuzumaki, Tetsuroh Shirasawa, Seigi Mizuno, Nobuo Ueno, Hiroshi Tochiara, Kazuyuki Sakamoto: Surf. Sci. 604 (2010) 1044-1048. 査読有
- ⑧ STEM observation of tungsten tips sharpened by field-assisted oxygen etching, Jo Onoda, Seigi Mizuno and Hiroki Ago: Surf. Sci. 604 (2010) 1094-1099. 査読有
- ⑨ Structure determination of the Cu(001)-c(4x4)-Sn by low-energy electron diffraction, H. Yoshida, A. Okamoto, S. Mizuno and H. Tochiara: Surf. Sci. 604 (2010) 534-539. 査読有
- ⑩ Stacking domains of epitaxial few-layer graphene on SiC(0001), H. Hibino, S.

Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase and H. Yamaguchi: Phys. Rev. B 80 (2009) 085406-1-6. 査読有

- ⑪ Stable surface termination on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces, K. Hayashi, K. Morita, S. Mizuno, H. Tochiara and S. Tanaka: Surf. Sci. 603 (2009) 566-570. 査読有

[学会発表] (計 51 件)

- ① Fabrication of <110> oriented tungsten nano-tips by field-assisted water etching, Jo Onoda, Seigi Mizuno, 10th International Conference on the Structure of Surfaces (2011.8.1-5) City University of Hong Kong
- ② Structure Determination of Silica Layer on Mo(112) by LEED, T. Kinoshita and S. Mizuno, 10th International Conference on the Structure of Surfaces (2011.8.1-5) City University of Hong Kong
- ③ Growth and Structure of Ultra-thin Zinc Film on Rh(100), D. Kato, J. Yuhara, T. Matsui and S. Mizuno, ICMAT11-A-3688, International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2011.6.26-7.1, Singapore
- ④ Surface Electron Microscopy of Epitaxial Graphene, H. Hibino, H. Kageshima, S. Tanabe, M. Nagase, S. Mizuno, and S. Tanaka, The Second International Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene, Amelia Island, USA, Sept. 14-17, 2010

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: グラフェン薄膜の製造方法およびグラフェン薄膜

発明者: 吾郷浩樹、伊藤由人、田中伊豆美、水野清義、辻正治

種類: 特許

番号: 特願 2010-045930 号

出願年月日: 平成 22 年 3 月 2 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 清義 (MIZUNO SEIGI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号: 60229705

(2) 研究分担者

田中 悟 (TANAKA SATORU)

九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80281640