

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656101

研究課題名(和文)独自の超平坦SiC表面上でのSi原子層エッチングによるグラフェンの低温形成

研究課題名(英文) Graphene growth on ultraflat SiC surfaces assisted by preferential etching of surface Si atoms

研究代表者

有馬 健太 (ARIMA, KENTA)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10324807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の電子材料であるグラフェンは、SiC表面上で容易に形成できるが、ピットが多いという欠点がある。これは、SiC表面上のC原子濃度が不足しているためである。本研究では、室温近傍でのプラズマ酸化とウェットエッチングを併用することで、熱プロセスに頼ることなく、超平坦SiC表面上のSi原子を原子層レベルで選択的に除去する手法を見出した。次に、この表面C原子濃度が高いSiC表面を真空中で加熱し、グラフェンを形成した。その結果、一連のプラズマ処理を行わなかった場合とは大きく異なり、500nm程度のテラス幅を持つSiC表面において、ピットがほとんど存在しないグラフェンを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Epitaxial graphene on silicon carbide (SiC) is obtained easily by heating a Si-face SiC(0001) surface in ultrahigh vacuum. However, this process produces a SiC surface with a pitted morphology, which degrades the quality of graphene on it. The pitted morphology originates from the rapid and random sublimation of Si from the terraces that are not covered by a buffer layer. Thus, a strategy to yield pit-free graphene is to form a homogeneous buffer layer on the entire SiC surface. We present a novel technique to form a carbon overlayer at the monolayer scale on an atomically flattened SiC(0001) Si-face substrate involving plasma oxidation at atmospheric pressure followed by HF etching, both of which are performed at near room temperature. We subsequently anneal the SiC surface with additional carbon atoms in vacuum to grow graphene. Its surface morphology exhibits few pits on terraces with widths of approximately 500 nm, in strong contrast to graphene grown on an initial SiC surface.

研究分野：半導体表面科学

キーワード：グラフェン シリコンカーバイド プラズマ処理 ウェットエッチング 超平坦表面

1. 研究開始当初の背景

グラフェンとは、単原子層の厚さを有する炭素 (C) 原子の二次元ネットワーク (シート) である。グラフェンはキャリア移動度が非常に高く、将来の超高性能電子デバイスにおけるチャンネル材料として期待を集める等、今日の科学技術において最も注目されている材料である。

グラフェンを形成する最も一般的な方法は、シリコンカーバイド (SiC) 結晶を加熱し、最表面の Si 原子を脱離 (昇華) させる熱分解法である。

しかし今日の SiC 表面上でのグラフェン形成は、1000°C を遥かに超える高温プロセスを二つ抱えている。一つは、水素 (H₂) ガス雰囲気中で 1500°C において SiC 表面を加熱する“H₂ エッチング”である。これは、基板となる SiC 表面の稚拙な研磨状態 (マイクロラフネス、傷等の微小欠陥) を改善するために行う。二つ目は、SiC 表面から Si 原子を脱離 (昇華) させるための“真空加熱”であり、1100°C 以上を必要とする。しかしこれらの高温プロセスでは、得られるグラフェンへの欠陥 (多層分の段差であるバンチングステップ、テラス上のピット) 導入や、プロセス装置の高コスト化が避けられず、低温化が求められている。

言い換えると、(1) 原子レベルで制御された SiC 平坦表面と、(2) 熱エネルギーに頼らない最表面 Si 単原子層の除去技術の二つが準備できれば、1000°C を下回る低温でのグラフェン形成が可能になり、バンチングステップやテラス上のピットに代表される構造欠陥を含まない、高品質のグラフェンが形成できると考え、研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、原子レベルで制御された独自の超平坦 SiC 表面を基板に用い、かつ熱プロセスのみに頼ることなく、SiC 表面上にヘリウム (He) をベースとした大気圧プラズマを援用することにより、バンチングステップやテラス上のピットを含まない高品質のグラフェンを形成することである。

3. 研究の方法

試料として、n 型 4H-SiC(0001) ウエハを用いた。本研究では、触媒金属を援用したフッ酸 (HF) 水溶液中での独自の研磨プロセスにより、SiC 表面の平坦化を図った。走査型プローブ顕微鏡による観察結果から、ステップ高さは単バイレイヤーに相当する 0.25nm であることが分かった。また、原子像の観察結果より、単純な 1×1 構造の形成が確認された。本報告では、この試料を初期表面と呼ぶことにする。

次に、初期表面に対して湿式洗浄 (王水、硫酸・過酸化水素水洗浄 他) を施し、大気圧プラズマ装置に導入した。試料導入後、装置内をドライポンプにて真空引き (約 5 Pa)

し、ヘリウム (He) ガスを大気圧まで充填した。そして、室温の試料台に置かれた試料と電極との間に 150MHz (40W) の電力を投入することにより、プラズマを生成し、SiC 表面に照射した。得られた SiC 表面の評価には、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) や原子間力顕微鏡、ラマン分光法を用いた。

4. 研究成果

XPS 測定の結果、初期表面を He ベースのプラズマに 5 分間曝すと、厚さ 15nm 程度の SiO₂ 膜が形成されることが分かった。生成されたプラズマの発光分光測定を行ったところ、He ラジカルに関する発光ピーク以外に、酸素原子 (O) や OH ラジカルに由来するピークが検出された。これらの酸化種は、装置内の真空引きの際に残留した、酸素 (O₂) ガスもしくは水蒸気に起因すると考えられる。

比較のために、O₂ ガス中での熱酸化 (1000°C、90 分) を用いて、同程度の膜厚の SiO₂ 膜を形成した。これら二つの試料 (熱酸化及びプラズマ酸化を行った試料) を HF 水溶液に浸漬し、SiO₂ 膜を剥離した後に再度、XPS 測定を行った。そこで得られた Si2p 及び C1s スペクトルを図 1 に示す。酸化プロセスを施す前の初期表面 (図 1(a) 及び 1(b)) 上では、Si2p と C1s の両方で、SiC バルクからのメインピークの高エネルギー側に、小さいピークが観測されている。これらはそれぞれ、OH 化された最表面の Si 原子及び、表面の吸着不純物を表すと考えられる。また、この表面を熱酸化し、その酸化膜を除去した場合 (図 1(c) 及び 1(d))、Si2p 及び C1s 共に、酸化前と大きな変化が無い。そのため、表面状態は熱酸化前と同等であると考えるのが妥当である。次に、初期表面にプラズマ酸化を施し、その後に HF 浸漬を行った時の結果を図 1(e) 及び 1(f) に示す。Si2p (図 1(e)) については、図 1(a) と大きな違いが見られない一方で、C1s (図 1(f)) については、SiC バルクピークの高エネルギー側に、大きな第二のピークが現れていることが分かる。これは、SiC 表面の C 原子濃度が高まったことを表す。ここで、図 1 で示した C1s スペクトルに関して、SiC バルク及び、高エネルギー側の表面 C 原子からのピーク面積の比を取ることで、表面 C 原子層の厚さを見積もることが出来る。C 原子層がグラッシーカーボンであると仮定すると、図 1(e) や 1(f) で示される SiC 表面の 50×50µm² 領域内において、約 95% の領域で C 原子層の厚さが 0.5~1.5 モノレイヤーであることが分かった。このような表面 C 原子層は、初期表面 (図 1(a) と 1(b)) や熱酸化後 (図 1(c) と 1(d)) には現れず、またプラズマ装置内からの有機汚染の堆積で無いことも確認している。これらの結果から、プラズマ酸化を施すことによって、SiO₂/SiC 界面にモノレイヤーレベルの C 原子が偏析することが分かった。酸化手法 (熱酸化及びプラズマ酸化) に依存

した、このような表面 C 原子の振る舞いの違いは、酸化プロセス中の温度に起因する可能性が高い。即ち、通常の SiC 表面の熱酸化では、表面近傍の C 原子は CO 分子として気相中に放出される。しかし、室温近傍で SiC 表面の酸化が進行するプラズマ酸化の場合、気相中に脱離できない CO 分子が SiO₂/SiC 界面に蓄積されると考えられる。近接した複数の CO 分子は、さらなる重合反応により C クラスタを形成するとの報告もある。図 1(f)で示した C1s スペクトルの表面 C 原子に関して、その化学結合状態 (C-C, C-O, C-H 他) は現時点では不明確であり、調査が必要である。プラズマ照射時の SiC 表面の酸化現象は、当初の意図に反して起こったものであるが、ウェットエッチングと組み合わせることによって、結果的には、SiC 表面近傍の Si 原子層を選択的に除去できることが分かった。

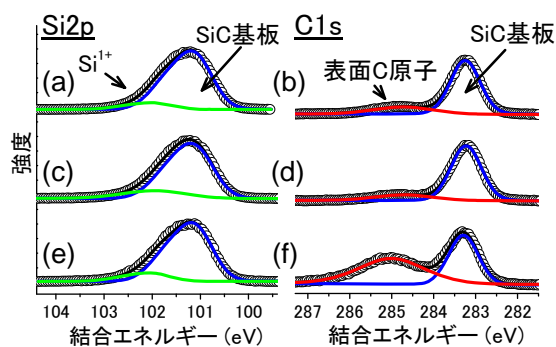


図 1. Si2p と C1s の XPS スペクトル測定結果。(a)と(b): 初期 SiC 表面、(c)と(d): 熱酸化後に HF 浸漬を行った試料、(e)と(f): プラズマ酸化後に HF 浸漬を行った試料。

次に、初期 SiC 表面と、プラズマ照射後に HF 浸漬を行った SiC 表面の二種類を超高真空中で加熱 (1100°C、30 分) し、グラフェン形成を試みた。図 2 は、得られた表面を原子間力顕微鏡により観察した結果である。初期表面を直接アニールした場合には、十 nm オーダーの径を持つ深いピットが多く観察されている (図 2(a)及び 2(b))。これは、900°C 以上の温度領域で、SiC 表面上の緩衝層に覆われていないテラス部から、Si 原子が不均一に多く昇華したためであると予想される。それに対して、プラズマ酸化と HF 浸漬により C 原子層を堆積した表面を加熱した場合には、約 500nm の幅を持つ各テラスにおいて、ピット密度が顕著に低減している (図 2 (c)及び 2(d))。これは、堆積した C 原子により、加熱中に緩衝層が表面全域で形成されたためであると予想している。図 2(c)及び 2(d)の表面上でラマン測定を行ったところ、取得したスペクトルにグラフェンの形成を示す明瞭な G 及び 2D ピークが得られた。またそれらを解析することにより、本表面上では単層及び二

層のグラフェンが混在していることが分かった。

但し、図 2 で見られる表面のステップ端の多くは、0.50 nm の高さを有していた。これは、二つのバイレイヤーが重なったステップバンチングが進行していることを表す。図 2 では、前述した 1500°C 程度での“H₂エッチング”の際に見られるような、nm オーダーの激しいステップバンチングは進行していない。しかし、バンチングステップ上を覆うグラフェンには、構造欠陥が多く含まれることが知られているため、今後はさらなるグラフェン形成温度の低温化を図る必要がある。また、プラズマ照射条件を精密に制御することによって、層数がより均一化された高品質グラフェンの形成を目指す予定である。

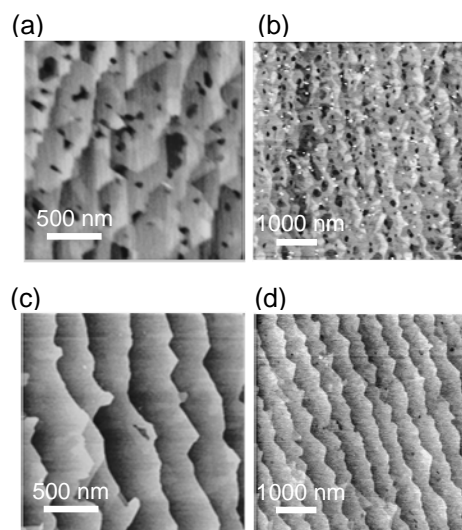


図 2. 典型的な AFM 画像。(a)と(b): 初期 SiC 表面を用いた場合。(c)と(d): プラズマ酸化後に HF 浸漬を行った SiC 表面を用いた場合。どちらの試料の場合も、超高真空中で 1100°C、30 分の加熱処理を行った。

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 3 件)

- ① Naoki Saito, Daichi Mori, Akito Imafuku, Keisuke Nishitani, Hiroki Sakane, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Mizuho Morita and Kenta Arima
“Aggregation of Carbon Atoms at SiO₂/SiC(0001) Interface by Plasma Oxidation toward Formation of Pit-free Graphene”
Carbon, 査読有, 80 巻, 440-445 頁 (2014).
DOI : 10.1016/j.carbon.2014.08.083
- ② 有馬健太
“超精密加工後の半導体表面の原子構造観察”

精密工学会誌、査読無、80 巻、452-456 頁
(2014).

DOI : 10.2493/jjspe.80.452

- ③ Naoki Saito, Daichi Mori, Akito Imafuku, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Mizuho Morita, and Kenta Arima
“Behaviors of Carbon Atoms during Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) Surfaces near Room Temperature”
ECS Transactions、査読無、64 巻、23-28 頁 (2014).
DOI : 10.1149/06417.0023ecst

[学会発表] (計 6 件)

- ① Daichi Mori et al.
“Formation of Graphene with Reduced Pits on SiC(0001) Assisted by Plasma Oxidation and Wet Etching”
The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、平成 26 年 11 月 6 日、島根県松江市島根県立産業交流会館
- ② Kenta Arima et al.
“Accumulation of C Atoms at SiO₂/SiC Interface by Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) at Room Temperature: Toward Formation of Pit-Free Graphene”
2014 MRS Spring Meeting & Exhibit、平成 26 年 4 月 24 日、サンフランシスコ (米国)
- ③ Kenta Arima et al.
“Behaviors of Carbon Atoms during Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) Surfaces near Room Temperature”
226th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico、平成 26 年 10 月 6 日、カンクン (メキシコ)
- ④ Kenta Arima et al.
“Combination of Plasma Oxidation and Wet Etching to Create Monolayer-scale C Source for Pit-free Graphene on SiC Surfaces”
Collaborative Conference on 3D&Materials Research 2014、平成 26 年 6 月 8 日、仁川 (韓国)
- ⑤ K. Arima et al.
“Low temperature growth of graphene on 4H-SiC(0001) flattened by catalyst- assisted etching in HF solution”
24th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society held jointly with 29th European Conference on Surface Science、平成 24 年 9 月 4 日、エジンバラ (英国)
- ⑥ N. Saito et al.
“Epitaxial Graphene Growth on Atomically Flattened SiC Assisted by Plasma Oxidation

at 1000 °C”

8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、平成 24 年 12 月 10 日、大阪府吹田市大阪大学

[図書] (計 2 件)

- ① 大阪大学グローバル COE プログラム他編、大阪大学出版会、「超精密加工と表面科学 ～原子レベルの生産技術～」、2014 年、379 頁 (うち、17 頁分を有馬健太が分担執筆)
- ② 日本表面科学会編、共立出版、現代表面科学シリーズ「6. 問題と解説で学ぶ表面科学」、2013 年、208 頁 (うち、1 頁分を有馬健太が分担執筆)

[その他]

ホームページ等

http://www-pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp/kenta_arima/index.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

有馬 健太 (ARIMA, Kenta)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 1 0 3 2 4 8 0 7

(2)研究分担者

()

研究者番号 :

(3)連携研究者

佐野 泰久 (SANO, Yasuhisa)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 4 0 2 5 2 5 9 8

(4)研究協力者

齋藤 直樹 (SAITO, Naoki)
森 大地 (MORI, Daichi)