

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26706014

研究課題名(和文) SiCをプラットフォームとする新規グラフェン成長手法の確立

研究課題名(英文) Development of new graphene production method based on SiC

研究代表者

乗松 航 (Norimatsu, Wataru)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30409669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、SiC基板上に作製した炭化物薄膜の熱分解により、様々な特徴を有するグラフェンを成長することを目的とした。その結果、まずSiC上炭化アルミニウム薄膜から作製したグラフェンは、アルミニウムがドーピングされていることを示唆する実験結果が得られた。SiC上炭化ホウ素薄膜由来のグラフェンでは、高濃度にホウ素がドーピングされ、スピングラス挙動が観察された。このように、炭化物熱分解によるグラフェン成長は、これまでにない新たな構造や物性を持つグラフェンを作製する手法として有効であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： In this research project, I aimed to grow graphene with various properties by thermal decomposition of the carbide thin film grown on the SiC substrate. For example, graphene grown from the aluminum carbide on SiC was suggested to be aluminum-doped. As another example, graphene grown from the boron carbide on SiC was characterized by heavy boron-doping and the spin glass behavior was observed. Thus, graphene grown by thermal decomposition of the carbide film is a promising technique to obtain graphene with the novel structures and properties.

研究分野：固体物理

キーワード：グラフェン

1. 研究開始当初の背景

厚さ1原子層の炭素物質であるグラフェンは、キャリア移動度が究極的に高いことから次世代半導体材料としての応用が期待されている。実際の応用のためには、絶縁性基板上に高品質のグラフェンを成長させる必要がある。申請者は研究開始当初までに、絶縁性基板であるSiC上にウェハースケールの単結晶グラフェンを成長し、その特徴を明らかにしてきた。デバイス化への展開に向けて、グラフェンと電極、および絶縁酸化層との相互作用を正しく理解し、接触抵抗や不純物によるエネルギーロスのない電極・絶縁層を得る必要がある。また、グラフェンのpn接合を作製することも必要である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて本研究では、SiCをプラットフォームとして、主に以下の3つのアプローチにより新規グラフェン成長手法を開発することを目的とした。

(1) SiC上炭化物層からのグラフェン・電極・酸化膜成長

SiC上に炭化アルミニウム層および炭化チタン層を形成し、それぞれをグラフェン化することにより、グラフェン/酸化アルミ膜・TiC電極を作製する。

(2) SiC上B₄C薄膜からのホウ素ドーピング型グラフェン

SiC上に炭化ホウ素薄膜を形成し、それを熱分解することにより、ホウ素がドーピングされてp型化したグラフェンを成長する。

(3) SiC上アモルファスカーボンのグラフェン化

SiC上にアモルファスカーボンを蒸着し、高温加熱してバッファー層を形成・水素化することでグラフェンを成長する。

3. 研究の方法

本研究では、SiC上に形成した炭化物薄膜の熱分解により様々な特徴を有するグラフェンを成長し、その特徴を明らかにすることが実験の主な流れである。そこで、高品質薄膜作製のために、まずはパルスレーザー堆積(PLD)装置を導入した。第1年目には、高真空チャンバーとNd:YAGレーザーによるPLDの基本構成要素を、2年目には基板加熱装置、3年目にはロードロックチャンバーを導入して完成させた。それに伴い、1年目には過去に行っていた真空蒸着法による薄膜作製と、PLDによる室温での薄膜蒸着を行った。2年目には、本格的に基板温度を変化させてPLDによる高品質炭化物薄膜形成を行い、3年目にはその実験のスループットを向上させ、研究目的の達成を目指した。具体的な実験手法を以下に記す。

(1) SiC上炭化物層からのグラフェン・電極・酸化膜成長

まず、SiC単結晶上に高品質な炭化アルミニウムおよび炭化チタンの薄膜を形成した。

その後、それを真空中、あるいはアルゴン雰囲気中で加熱分解することでグラフェン化した。

(2) SiC上B₄C薄膜からのホウ素ドーピング型グラフェン

同様に、SiC基板上に炭化ホウ素薄膜を作製し、その熱分解によるグラフェン化を行った。得られたグラフェンに対し、Hall効果測定を行ってその特徴を調べた。

(3) SiC上アモルファスカーボンのグラフェン化

SiC基板上にアモルファスカーボンの極薄膜(厚さ1nm程度)を蒸着し、それを真空加熱することでグラフェン化を目指した。

4. 研究成果

まず、SiC上にPLD法により炭化アルミニウム薄膜を成長した。具体的には、基板温度を1200℃として成長させ、反射高速電子回折(RHEED)測定および原子間力顕微鏡(AFM)観察により、結晶性の高い平滑な炭化アルミニウム薄膜が、SiC基板上にエピタキシャル成長することがわかった。その方位関係は、[11-20]Al₄C₃//[11-20]SiCおよび(0001)Al₄C₃//(000-1)SiCであった。透過型電子顕微鏡観察により、膜厚27nmの炭化アルミニウム薄膜を真空中1450℃で加熱したところ、炭化アルミニウムは全て分解し、約20層のグラフェンが形成された。この試料のHall効果測定の結果、正孔伝導を示し、正孔濃度は4.4×10¹⁴cm⁻²、移動度は7.3cm²/Vsであった。一般的なSiC上グラフェンは電子伝導を示すことから、以上の結果は、アルミニウムがドーピングされた正孔伝導グラフェンが形成されたことを示唆している。実際、X線光電子分光測定の結果、グラフェン中にアルミニウムの存在が計測された。当初目的としていた、グラフェン/酸化アルミニウム構造は得られなかったが、これまでにほとんど報告のないアルミニウムドーピンググラフェンを作製することができた。

続いて、SiC上への炭化チタン薄膜形成とグラフェン化を行った結果を記す。炭化チタン薄膜自体は、基板温度500℃での蒸着を行うことでSiC上にエピタキシャル成長が可能であったが、グラフェン化時における均一性が問題であった。すなわち、グラフェン成長時に加熱を行うため、その際に炭化チタンが表面で拡散し、凝集してしまった。そこで、拡散を最低限に抑制するために、グラフェン化時の昇温速度を250℃/分で加熱することで、凝集を抑制して大面積グラフェンが可能になった。また、炭化チタンを部分的に蒸着し、グラフェンと接合させることで、炭化チタンをグラフェンデバイスの電極として利用する試みを目指した。しかしながら、実際には接触抵抗の低減は見られなかった。これは、作製したグラフェンが数mmサイズであり、グラフェン中の抵抗と比べて接触抵抗が十分に小さかったためと考えられる。

また、同様に SiC 上に炭化ホウ素薄膜を形成してグラフェン化を行った。Hall 効果測定の結果から、グラフェンは正孔伝導を示した。興味深いことに、グラフェン化時の雰囲気制御することによって、正孔濃度が $1.6 \times 10^{14} \sim 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で変化する試料が得られた。移動度は約 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。高濃度にホウ素がドーピングされていることから、超伝導の出現を期待して、低温での電気抵抗測定および磁化測定を行った。電気抵抗測定の結果から、10 mK 以上では超伝導転移は見られなかった。一方、磁化測定を行った結果、110 K 付近でスピングラス転移と見られる挙動が観測された。この現象は、通常のグラフェンでは観察されないことから、ドーピングされたホウ素が局所的なスピンフラストレーションを起こしていることによると示唆される。また、局所的に炭化ホウ素薄膜を堆積してグラフェン化することで、ノンドーピンググラフェンとホウ素ドーピンググラフェンによるグラフェン pn 接合の作製を行った。現在、その電気伝導と電子構造を調べているところである。

続いて、SiC 上に蒸着したアモルファスカーボンのグラフェン化の結果について述べる。厚さ 1 nm 程度のアモルファスカーボンを真空蒸着し、真空中での熱処理によるグラフェン化を行った。その結果、通常の SiC 熱分解グラフェンと比べると品質は劣るものの、1200 以上の温度での加熱により、結晶性が向上することがわかった。これは、これまでより低温でのグラフェン化が可能であることを示唆している。

研究の過程で得られた知見を基にして、基板との相互作用を持たないグラフェンの作製を行った。具体的には、グラフェンの負の熱膨張を利用して、SiC 上グラフェンを 900 から -196 (液体窒素温度) に急冷することで、界面での原子間結合を物理的に切断した。その結果、基板由来の歪み効果を持たず、温度上昇に伴う移動度低下のない、均一な単層グラフェンが得られることがわかった。この結果は、2016 年 11 月に Physical Review Letters 誌に掲載され (主な発表論文(1))、グラフェンを作製する新しい方法として、Editor's Suggestion としてフィーチャーされる (<https://physics.aps.org/synopsis-for/10.1103/PhysRevLett.117.205501>) と共に、名古屋大学からプレスリリース (http://www.nagoya-u.ac.jp/about-nu/public-relations/researchinfo/upload_images/20161109_engg.pdf) を行った。

以上のように、当初目的としていた結果とは異なる結果が得られたことがあったものの、これまでに報告のない、アルミニウムドーピンググラフェンや、高濃度ホウ素ドーピンググラフェンによる新規磁気特性の発見、新規グラフェン形成手法の開発などがなされた。

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 7 件)

- (1) “Synthesis of freestanding graphene on SiC by a rapid-cooling technique”
Jianfeng Bao, Wataru Norimatsu, Hiroshi Iwata, Keita Matsuda, Takahiro Ito, and Michiko Kusunoki,
Phys. Rev. Lett., 117, 205501 (2016).
Selected as “Editor’s Suggestion.”
DOI:
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.205501>
- (2) “SiC 上エピタキシャルグラフェンの合成と展望”
楠 美智子, 乗松 航,
光アライアンス, 27, 36, (2016).
URL: <http://ci.nii.ac.jp/naid/40020986464>
- (3) “Sequential control of step-bunching during graphene growth on SiC (0001)”
Jianfeng Bao, Osamu Yasui, Wataru Norimatsu, Keita Matsuda, and Michiko Kusunoki,
Appl. Phys. Lett., 109, 081602 (2016).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4961630>
- (4) “Growth and Features of Epitaxial Graphene on SiC”
Michiko Kusunoki, Wataru Norimatsu, Jianfeng Bao, Koichi Morita, and Ulrich Starke,
J. Phys. Soc. Jpn., 84, 121014 (2015).
DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.121014>
- (5) “SiC 上エピタキシャルグラフェンの成長と優位性”
楠 美智子, 乗松 航,
顕微鏡, 50, 28, (2015).
URL:
http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/50_1/50_1j08mk.html
- (6) “Formation of a nitride interface in epitaxial graphene on SiC (0001)”
Yoshiho Masuda, Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
Phys. Rev. B, 91, 075421 (2015).
DOI:
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.075421>
- (7) “Growth of graphene from SiC and its mechanisms” (**Invited Review**)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
Semicond. Sci. Tech., 29, 064009 (2014).
Selected as “2014 Article Highlights.”
DOI:
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/6/064009>

[学会発表] (計 84 件)

- (1) “エピタキシャルグラフェンの界面制御 (招待講演)”
乗松航、楠美智子、
6 大学連携プロジェクト「文科省学際国際的高度人材育成ライフイノベーション
マテリアル創製共同研究プロジェクト」
第 1 回公開討論会、名古屋大学、名古屋、
2017.3.30.
- (2) “エピタキシャルグラフェンの界面制御
と角度分解光電子分光測定 (依頼講演)”
乗松航、伊藤孝寛、楠美智子、
第 6 回名古屋大学シンクロトロン光研究
センターシンポジウム、名古屋大学、名
古屋、2017.3.2.
- (3) “SiC 上グラフェンの課題と界面制御 (招
待講演)”
乗松航、楠美智子、
第 9 回九大 2 次元物質研究会、九州大学
応用力学研究所、福岡、2017.1.27.
- (4) “Interface modification of epitaxial
graphene on SiC” (Invited talk)
Wataru Norimatsu,
International Conference on Technologically
Advanced Materials and Asian Meeting on
Ferroelectrics (ICTAM-AMF10), University
of Delhi, India, 2016.11.7.
- (5) “Negative thermal expansion induced
graphenization of buffer layer on SiC”
(Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
2-D Materials Meeting, San Sebastian, Spain,
2016.5.19-23.
- (6) “Growth of epitaxial graphene on SiC and its
interface modification” (Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
2nd Annual World Congress of Smart
Materials (WCSM-2016), Singapore,
2016.3.4-6.
- (7) “負の熱膨張を利用したバッファ層の
急冷処理によるグラフェン化 (招待演
講)”
乗松航、
第 8 回九大グラフェン研究会「原子層物
質の成長と物性」(九州大学) 2016.1.29.
- (8) “SiC 上均質グラフェンの特性と今後の展
望 (招待講演)”
楠美智子、乗松航、
NanoTech 2016 (東京ビッグサイト)、
2016.1.28.
- (9) “Growth and functionalization of epitaxial
graphene on SiC” (Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
Collaborative Conference on Crystal Growth
(3CG), Hong Kong, 2015.12.14-17.
- (10) “Novel interface modification in epitaxial
graphene on SiC” (Invited talk)
Michiko Kusunoki and Wataru Norimatsu,
EMN Hong Kong Meeting 2015, Hong
Kong, 2015.12.9-12.
- (11) “Epitaxial graphene growth and its electronic

functionalization” (Invited talk)

Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
2nd International Symposium on Frontiers in
Materials Science, Waseda University, Japan,
2015.11.19-21.

- (12) “Epitaxial graphene growth on SiC and its
interface modification” (Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
第 1 回「炭化珪素系ヘテロ構造を用いた
物質創成と応用展開」研究会、東北大学、
2015.11.19.
- (13) “Novel Interface modification in epitaxial
graphene on SiC” (Invited talk)
Michiko Kusunoki and Wataru Norimatsu,
The 8th Nagoya Univ.-Tsinghua
Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ.-
Xinjiang Normal Univ.(NTTHX) Joint
Symposium, Urumuqi, Xinjiang, China,
2015.8.8-11.
- (14) “Growth of graphene and novel 2D film on
SiC” (Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
The Second Symposium on 2D electronic
Materials (Joint ACCGE/OMVPE), Big Sky,
Montana, USA, 2015.8.3
- (15) “SiC 上グラフェンの構造制御と輸送特性
(招待講演)”
乗松航、
日本セラミックス協会第 49 回基礎科学
部会セミナー(ウインク愛知) 2015.7.17.
- (16) “精密 SiC 表面で実現する高品質グラ
フェン成長とその展開 (招待講演)”
乗松航、楠美智子、
第 3 回表面創成工学の新展開研究会 (ホ
テルグランド天空)、秋田県田沢湖、
2014.11.1.
- (17) “Growth and structural/electronic properties
of epitaxial graphene on SiC” (Invited talk)
Wataru Norimatsu and Michiko Kusunoki,
2014 EMN Meeting, Cancun, Mexico,
2014.6.11.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) “Growth mechanism, structures, and the
properties of graphene on SiC {0001}
surfaces: theoretical and experimental
studies at the atomic scale”,
Wataru Norimatsu, Stephan Irle, and
Michiko Kusunoki,
*Graphene on Silicon Carbide: Modelling,
Devices, and Applications*, Pan Stanford
Publishing, edited by P. Godignon and G.
Rius, in press (2017).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: グラフェン / SiC 複合材料の製造方
法

発明者: 楠美智子, 乗松航, 包建峰

権利者：国立大学法人名古屋大学総長
種類：特許
番号：特開 2016-155712 号(特願 2015-35117)
出願年月日：2015 年 2 月 25 日
公開年月日：2016 年 9 月 1 日
国内外の別：国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.low-d.imass.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

乗松 航 (NORIMATSU, Wataru)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30409669

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

楠 美智子 (KUSUNOKI, Michiko)
包 建峰 (BAO, Jianfeng)
松田 敬太 (MATSUDA, Keita)
増森 淳史 (MASUMORI, Atsushi)
宮本 玄生 (MIYAMOTO, Genki)
鶴田 遥香 (TSURUTA, Haruka)
福井 舞 (FUKUI, Mai)
高田 奈央 (TAKATA, Nao)