

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 25 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790045

研究課題名(和文)放射光表面X線回折法を用いた超高温SiC熱分解法によるグラフェン成長のその場観察

研究課題名(英文) In-situ observation of the graphene through the thermal decomposition of silicon carbide by synchrotron surface x-ray diffraction

研究代表者

吉田 雅洋 (YOSHIDA, MASAHIRO)

関西学院大学・理工学研究科・博士研究員

研究者番号：80634500

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)：本研究では、SiC熱分解法によるグラフェン成長の成長過程における表面・界面構造を調べるための、放射光表面X線回折を利用したその場観察法を確立した。初めに、SiC及びグラフェンのbragg反射とbuffer層由来の超格子反射のピーク位置を観測し、幾何学的な位置関係にあることを確認した。その場観察用に設計した超高温小型加熱炉と多軸回折計及び二次元検出器PILATUSを組み合わせ、buffer層由来の超格子反射の昇温過程におけるその場観察を行った。その結果得られた温度変化は、現在支持されている成長モデルで説明できると考えられる。この結果から、確立した手法の実用性を実証することができた。

研究成果の概要(英文)：I have established the in-situ observation method by synchrotron surface x-ray diffraction in order to investigate surface/interface structures during the graphene growth through the thermal decomposition of silicon carbide(SiC). Firstly, I identified that Bragg peaks caused by SiC and/or graphene and a superstructure reflection caused by buffer layer lie at geometric positions. Subsequently, I performed the in-situ observation of the superstructure reflection combining the custom-designed furnace, multi-axes diffractometer and two-dimensional detector PILATUS. I considered that obtained temperature changes of the peak profile were explained based on the growth model widely supported. As a result, I have successfully proved the practicality of the established in-situ method.

研究分野：結晶工学

キーワード：表面X線回折 グラフェン シリコンカーバイド その場観察 放射光X線 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、次世代デバイス材料として期待され、世界中で激しい開発競争が行われている。特に欧米では、今後10年間で1300億円という巨額の研究資金が投資されており、産業利用の観点から日本が先行するためにも、デバイスに使えるグラフェンの安定供給は緊急の課題である。

様々な成膜法の中で、SiC熱分解法は、半導体基板上に直接作製でき、かつ大面積で高品質なグラフェンが成膜可能な手法として注目されている。この手法での高品質化には、2000℃を超える超高温環境とSi昇華の制御が必要である。大面積で高品質なグラフェンの成長プロセス開発のためには、成長過程での表面・界面構造の変化の詳細な理解が必要である。そのためには、成長環境下でのその場観察が望ましい。しかし、SiC熱分解法に適用できるその場観察法はこれまで確立していなかった。大きな理由としては、一般的に用いられている電子顕微鏡では、成長雰囲気中に存在するSiなどにより電子が散乱されてしまうためである。そこで、本研究開始当初、透過性の高い放射光X線に着目し、表面X線回折による成長条件下での表面・界面構造のその場観察法の確立を目指すことにした。超高温域(～1800℃)でのその場観察法の例はこれまでなく、手法としての新奇性が高い。加えて日本が世界に誇るSPring-8で作り出される高輝度放射光を利用することで、微弱な信号を高感度で検出する点は大きな特色であり、この手法の確立によって、グラフェン成長メカニズムの詳細な理解につながり、決定した最適成膜条件を大型加熱炉にフィードバックすることで、世界に先駆けて高品質グラフェンを安定して、提供を開始できることが期待出来る。

2. 研究の目的

SiC熱分解法を用いたエピタキシャル・グラフェン成長において、大面積で欠陥のないグラフェンの成長プロセス開発は、産業応用へ向けた重要なテーマである。そのためには、SiC表面構造や成長温度、周囲雰囲気などを制御しながら、グラフェン成長を原子レベルでその場観察し、成長過程を明らかにすることが必要である。

本研究の目的は、「放射光表面X線回折法を用いた超高温SiC熱分解法によるグラフェン成長のその場観察法」を確立することである。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の課題を設定して取り組んだ。

(1) グラフェン成長その場観察用超高温加熱炉の機能実証

(2) 表面X線回折実験の最適条件の探索、  
(3) 高輝度放射光X線を用いたグラフェン成長のその場観察

4. 研究成果

設定した課題毎に得られた研究成果を以下にまとめる。

(1) 小型加熱炉の機能実証

グラフェン成長過程において、成長温度の制御は極めて重要である。そこで、PIDによる小型加熱炉の温度制御の安定性を確認した。その結果を図1に示すが、1800℃の高温領域でも非常に安定した温度制御が可能であることがわかった。次にX線を用いて回折実験の可能性について実証するために、実験室系の四軸回折計に取り付けて、成長基板であるSiCの格子定数の温度変化を測定した。a, c軸の格子定数は、それぞれ11-20(反射配置), 0008反射(透過配置)から決定した。得られた各温度での格子定数から、室温の格子定数との比の温度依存性として図2, 3に示す。a, c軸

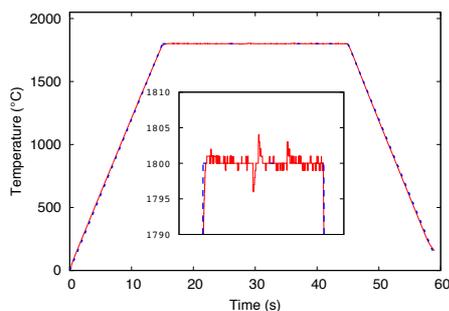


図1 小型加熱炉の温度制御の一例。赤実線が実測値、青点線がプログラムを示している。

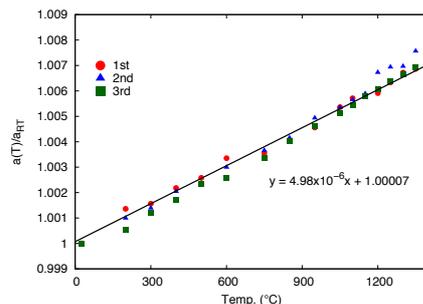


図2 a軸の格子定数の室温に対する比の温度変化。

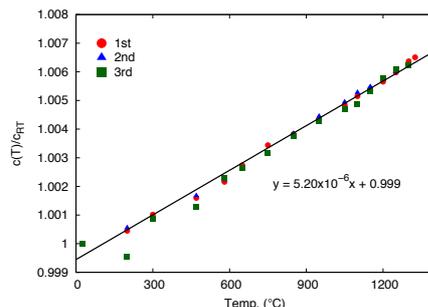


図3 c軸の格子定数の室温に対する比の温度変化。

ともに線形に変化しており、線膨張係数は  $5.0 \times 10^{-6}$  程度と見積もることができた。この値は、これまで  $1100^\circ\text{C}$  までで報告されている値とほぼ同じであった[1]。このことから、製作した小型加熱炉を用いて回折実験が可能であることを示すことができた。

また、この小型加熱炉による SiC 熱分解によるグラフェン成膜の条件出しを行った。SiC 基板を対峙させ、基板間距離と温度のみで成長を制御する face-to-face 法[2]による成膜を試みた。作製したグラフェンの光学顕微鏡像を図 4(a)に示す。光学顕微鏡像で見ると、層の厚い領域は黒くなるが、同程度の白っぽいコントラストが基板大部分にわたって広がっていた。基板中央の赤点で示した領域のグラフェンの状態を調べるために、ラマンスペクトルを測定した。図 4(b)にそのスペクトルを示す。グラフェン由来の G, 2D ピークが顕著に現れている一方、欠陥由来の D ピークは確認できない。従って、face-to-face 法により、この小型加熱炉を用いて、非常に広範囲に均一なグラフェンが成膜できることが実証された。

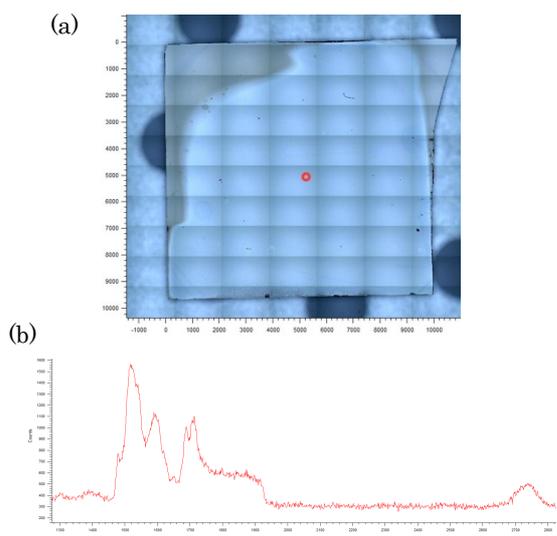


図 4 face-to-face 法により作製したグラフェンの(a)光学顕微鏡像と(b)赤点でのラマンスペクトル

### (2) GIXD 法によるその場観察の予備実験

GIXD 実験は、SPring-8 BL22XU にて行った。初めに表面回折実験の最適条件の探索は、前処理済み SiC 基板と、Si 面に 1 - 2 分子層グラフェンが成長した基板を用いて行った。小型加熱炉は使用しなかったが、放射光取出窓の制約を考慮し、 $\langle 11-20 \rangle$ ,  $\langle 10-10 \rangle$  が同じ配置で測定できるように、入射エネルギーを 20 keV, 斜入射角度を  $0.1 \sim 0.2^\circ$ , ビームサイズを  $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$  と決定した。

Si 面でのグラフェン成長はエピタキシャル成長であり、下地基板とグラフェンとは  $30^\circ$  回転していることが知られている。この構造の回転は、実際に表面回折で得られるピーク

位置に大きく関係する。そこで、SiC とグラフェンの  $11-20$  及び  $10-10$  反射を観測した。それぞれのピーク位置を表 1 に示す。 $\phi$  に注目すると、両者の同じ指数の反射は約  $30^\circ$  の回転で対応しており、幾何学的な位置関係でそれぞれが出現することを確認できた。したがって、グラフェン成長前の基板でもグラフェンのピーク位置を割り出し、幾何学的な位置に検出器を構えておくことで、成長初期からのその場観察が可能であることがわかった。

表 1 観測した SiC とグラフェンのピーク位置。

	$2\theta$	$\phi$
$10-10_{\text{SiC}}$	13.319	37.159
$11-20_{\text{SiC}}$	23.155	12.097
$10-10_{\text{graphene}}$	16.723	8.8571
$11-20_{\text{graphene}}$	29.235	45.091

### (3) buffer 層由来の超格子反射のその場観察

小型加熱炉と多軸回折計を組み合わせ、さらに二次元検出器 PILATUS を導入し、buffer 層由来の超格子反射ピークの温度変化をその場観察した。その結果の内、特に変化が顕著に現れたものを図 5 に示す。(a) は観察開始時、(b) は  $1200^\circ\text{C}$ 、(c) は  $1500^\circ\text{C}$  で得られた二次元画像であり、図の右から左に向かって散乱角が大きくなる。また、点線で室温における超格子反射ピーク位置を示している。ピーク位置に注目すると、高温になるにつれて、明らかに低角側にシフトしている。これは、温度上昇に伴う熱膨張の効果であると考えられる。加えて、ピークのプロファイルに注目すると、 $1200^\circ\text{C}$  で曖昧になり、 $1500^\circ\text{C}$  で再びはっきりとしているように見える。Si 面でのグラフェン成長として最も支持されているプロセスは、

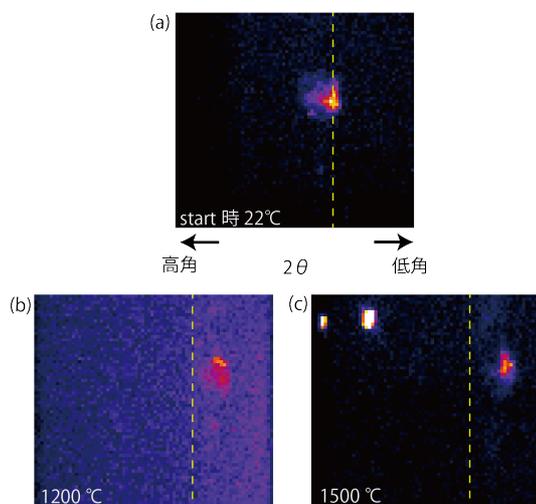


図 5 その場観察による(a)  $22^\circ\text{C}$  (b)  $1200^\circ\text{C}$  (c)  $1500^\circ\text{C}$  における超格子反射ピーク。点線は、 $22^\circ\text{C}$  でのピーク位置を示している。

まず buffer 層が形成され、さらに buffer 層の下で分解が進むと、buffer 層が単離してグラフェンになり、その直下に新しい buffer 層が形成される、というものである。このプロセスを考えると、buffer 層の崩壊に伴い周期性が失われるため、超格子反射ピークは徐々に広がり、その後新たな buffer 層の出現により再度ピークとして出現すると考えられる。今回その場観察によって得られた温度変化は、上述した成長プロセス変化を支持するものである。従って、より詳細な測定を行うことで、SiC 熱分解法における成長過程の表面・界面構造を明らかにできる可能性を示唆する結果を得た。

一方、1500℃でのみ高強度のピークが出現した。このピークは、強度が buffer 層由来の超格子反射ピーク強度と比較して二桁以上強く散乱面からずれていることから、対峙させている SiC に X 線が当たったことで出現したと考えられる。このようなピークは本来出現するべきではなく、対峙する SiC 基板の固定を考える必要があるが、今後の課題である。

#### (4) まとめ

以上の成果を通じて、本研究の目的であった「放射光表面 X 線回折法を用いた超高温 SiC 熱分解法によるグラフェン成長のその場観察法の確立」は達成できた。さらに、buffer 層由来の超格子反射ピークのその場観察から、成長過程における表面・界面構造を解明できる可能性が示唆された。今後この手法を用いて、SiC、グラフェンの Bragg 反射と buffer 層由来の超格子反射のその場観察をすることによって、SiC 熱分解法によるグラフェン成長の詳細な成長メカニズムの解明と、デバイスに資する高品質グラフェンの安定供給につながることを期待される。

#### <引用文献>

[1] S. Sasaki *et al.*, Materials Science Forum, 717-720, 481-484 (2012)

[2] C. Celebi *et al.*, Carbon 50, 3026 - 3031 (2012)

#### 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 1 件)

- ① M. Yoshida, Y. Kutsuma, D. Dohjima, K. Ohwada, T. Inami, N. Ohtani, T. Kaneko and J. Mizuki, 'Development of the compact furnace for the in-situ observation under ultra-high temperature by synchrotron x-ray surface diffraction', Materials Science Forum, 査読あり, **858**, 505-508 (2016)

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.858.505

[学会発表] (計 3 件)

- ① M. Yoshida, Y. Kutsuma, D. Dohjima, K. Ohwada, T. Inami, N. Ohtani, T. Kaneko and J. Mizuki, 'In-situ observation of the SiC surface during thermal decomposition by synchrotron x-ray surface diffraction' 16<sup>th</sup> International Conference of Silicon Carbide and Related Materials, 4 - 9 Oct., 2015, Giardini Nexos, Italy
- ② 吉田雅洋、河邊文哉、久津間保徳、堂島大地、重政英史、大和田謙二、稲見俊哉、玉井尚登、大谷昇、金子忠昭、水木純一郎、  
「放射光 X 線回折による SiC 熱分解表面のその場観察法の開発」、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日 -14 日、東海大学(神奈川県平塚市)
- ③ M. Yoshida, Y. Kutsuma, D. Dohjima, K. Ohwada, T. Inami, N. Ohtani, T. Kaneko and J. Mizuki, 'Development of in-situ observation method of the graphene growth by synchrotron x-ray surface diffraction', European Conference of Silicon Carbide and Related Materials, 21 - 25 Sept., 2014 Grenovle, France

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

吉田 雅洋 (YOSHIDA, Masahiro)

関西学院大学・理工学研究科・博士研究員  
研究者番号:80634500