

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03902

研究課題名(和文) 超平坦SiC表面上へのプラズマ援用化学アニールによる未踏の低欠陥グラフェンの形成

研究課題名(英文) Formation of graphene with low density of defects by plasma-assisted anneal on flat SiC(0001) surfaces

研究代表者

有馬 健太 (Arima, Kenta)

大阪大学・工学研究科 ・准教授

研究者番号：10324807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは、次世代の電子デバイスにおける有望な電子材料である。グラフェンは、シリコンカーバイド(SiC)表面を真空中で高温処理して得られる。しかし、欠陥の制御が難しい。私たちは、平坦に研磨したSiC初期表面にプラズマを援用した熱処理を施すことにより、欠陥密度が低いグラフェンを得る手法を開発した。本手法の鍵は、プラズマ処理により、SiC表面上に分子層レベルのカーボン層が堆積する点にある。本研究では、SiC表面のプラズマ改質特性や、カーボン層がグラフェン形成に与える影響を調査した。

研究成果の概要(英文)：Graphene is a promising material for future electronic devices. Although the epitaxial growth of graphene by thermal decomposition of SiC in vacuum is familiar, the control of defects on graphene is difficult. We have developed a method to form graphene with low density of defects on a flattened SiC surface by the combined process of plasma treatment, wet etching and thermal anneal. A key in this process is the deposition of an additional carbon layer at the monolayer level on SiC by the plasma treatment. In this study, we investigate the fundamental property of surface modification of SiC by plasma as well as the effect of the carbon layer on the quality of graphene.

研究分野：生産工学

キーワード：グラフェン シリコンカーバイド プラズマ 表面改質 ウェットエッチング 酸化膜

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、グラファイトの一層分に対応し、層内で炭素(C)原子がハニカム構造に配列した二次元炭素材料である。グラフェンは、理論的には $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という、高い電子移動度を持つことから、次世代電子材料として期待されている。実際、2004年に西欧の研究者は、結晶グラファイトからのテープ剥離により、単層グラフェンを得た。また、この手法によって得られたグラフェンは、室温において、 $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という驚異的な電子移動度を記録した。しかし、サイズや層数の制御が困難であるという問題がある。このため、近年ではデバイス応用に向けて、様々なグラフェンの製法に注目が集まっている。多くのグラフェン形成法の中で、シリコンカーバイド(SiC)表面を用いた熱分解法は、半絶縁性SiC基板上にグラフェンがエピタキシャル成長できる可能性があるため、転写の必要がないという利点を持つ。代表的な手法としては、SiC基板をAr雰囲気下、又は超高真空中で加熱することにより、表面から優先的にSi原子が脱離し、表面に残留したC原子が基板上で再構成することでグラフェンが形成される。この手法では、グラフェンの電子移動度を大きく下げる要因となる、バンチングやピットと呼ばれる欠陥が生じる。まず、加熱時の温度が1600以上の高温Arアニールの場合、表面Si原子のマイグレーションが活発になり、SiC基板表面のステップ高さが数nmとなることでステップバンチングが起こる。また、テラス上のピットは、超高真空加熱時にSi原子が不均一に脱離し、残留したC原子が再構成する際、C原子の不足によって生じる。言い換えると、グラフェン形成前や形成途中で、SiC表面に凹凸(ピットやマルチステップ、スクラッチに代表されるnmオーダーの段差)が存在し、その上を覆うように成長するグラフェンには、断裂等の微小な構造欠陥が導入されることが知られている。これが大きな一因となり、SiC表面に形成されるグラフェンの電子移動度は、予想される理論値を大幅に下回っている。これは、次世代の電子産業が解決すべき、大きな課題である。

2. 研究の目的

1. で述べた課題を解決するためには、C原子をモノレイヤレベルで平滑なSiC表面に堆積した後に、1000以下の昇温条件でグラフェンを形成することが望まれる。本研究の目的は、原子レベルで超平坦に研磨された独自のSiC表面に、プラズマプロセスとアニール処理を組み合わせることにより、他に例の無い低欠陥グラフェンの形成を目指すことである。我々は、超高真空や高温プロセスを使わずに、

室温でのプラズマ酸化とHF洗浄を組み合わせることで、SiC表面のSi原子を除去し、SiC表面にC原子をモノレイヤレベルで堆積させる手法を見出した。以降、このプロセスをプラズマ援用プロセスと呼ぶ。既に数年前に、プラズマ援用プロセスを用いて形成したC堆積層を有するSiC基板を真空中に導入し、1100で加熱することで、テラス部のピット密度が極めて低いグラフェンを得ることに成功した。しかし、プラズマ援用プロセスによって得られるC堆積層と、ピット抑制の相関関係が不明であった。そこで本研究では、プラズマ酸化時間に対するC堆積量の依存性を示したうえで、C堆積量が異なるSiC表面上で形成されたグラフェンの微視的構造をラマン分光法と原子間力顕微鏡(Atomic force microscope: AFM)により、計測・評価した。さらに、表面にC堆積層を有するSiCと、未処理SiCの二種類の試料について、加熱温度による表面構造の変化を比較した。そして、C堆積層がピット抑制に与える影響について調査した。

3. 研究の方法

(1) C堆積層を持つSiC表面の形成
試料基板として、3インチのn型4H-SiC(0001)(抵抗率 $0.018 \text{ } \Omega\text{cm}$)を用いた。これを $2 \times 7 \text{ mm}^2$ に切り出した後、チャンパー内に導入し、ドライポンプによって $\sim 6.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 程度まで真空排気を行った。次に、チャンパーにHeガスを大気圧まで充填し、室温で40Wの電力を1~10分投入することによって、Heをベースとしたプラズマを照射した。このプラズマ照射後には、SiC表面にnmオーダーのSiO₂膜が形成される。更に、得られた試料をHFに浸漬してSiO₂膜を除去し、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)によってC堆積層の増減を確認した。

(2) SiC熱分解法によるグラフェンの形成
プラズマ援用プロセスを行ったSiCをチャンパー内に導入し、 $2.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 程度まで真空排気を行った。さらに、900~1100で通電加熱を行い、グラフェンを形成した。その後、低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)および、AFM、ラマン分光法を用いて表面構造を計測、評価した。

4. 研究成果

まず、プラズマ酸化後にSiC表面上に形成されたSiO₂膜の厚さと、その酸化膜をHF溶液に浸漬して除去した後に測定したC堆積層の厚さをXPSにより評価した。図1ではやや定性的ではあるものの、プラズマ酸化時間と、SiC表面に堆積した酸化層膜厚、C堆積層膜厚には、正の相関があることが分かった。次に、プラズマ援用処理の有無により、その後形成されるグラフェンの欠陥密度の違

いをラマン分光測定によって調査した結果を図2に示す。ラマン分光測定で得られるグラフェンの二次元ネットワークに由来するGピークと、欠陥に由来するDピークの面積比を算出し、それらをプロットした結果を図2に示す。この結果を見ると、プラズマ援用プロセス（プラズマ酸化時間：5分）後に形成したグラフェンのD/G比は0.12~0.36、未処理グラフェンは0.25~0.48であった。この結果から、SiC表面にプラズマ援用処理を施すことによって、その後形成されるグラフェンの欠陥が低減することが分かった。

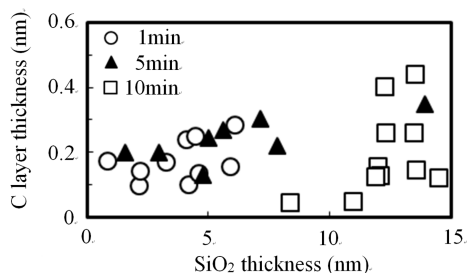


図1. プラズマ酸化により形成したSiC表面上のSiO₂膜厚と、それをHF浸漬により除去した後のC堆積層厚さとの関係。プロットの形状の違いは、プラズマ酸化時間が異なることを表す。

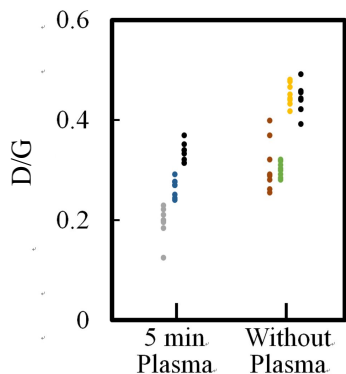


図2. ラマン分光測定から得た、D/Gピーク比。値が大きい程、欠陥密度が高いことを示す。

続いて、C堆積層のピット抑制効果を調査するために、プラズマ酸化時間を制御して、異なるC堆積量を有するSiC基板を用いて、昇温時の表面構造を観察した。図3(a)は、未処理SiC表面、図3(b)と図3(c)はC堆積量が異なるSiC表面のAFM像である。酸化前(図3(a))に見えたステップ構造が、処理時間に依存するC堆積量の増加に伴い、不鮮明になることを確認した。

図4は、C堆積量の異なるSiC表面をグラフェン化した際のAFM像である。未処理のSiC

表面上に形成したグラフェン(図4(a))に比べ、図4(b)と図4(c)では、プラズマ酸化時間の増加とともに、ピットが抑制された表面を観察した。以上の結果から、プラズマ援用プロセスにより、SiC上にC堆積層が存在する場合、ピットが抑制されることを確認した。

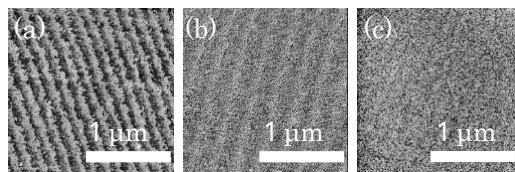


図3. プラズマ援用プロセス後のSiC表面のAFM画像。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、プラズマ酸化時間が0分、1分及び10分であることを示す。

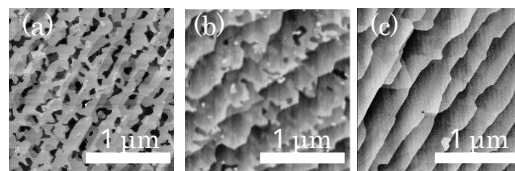


図4. プラズマ援用プロセス後に1100(30分間)で超高真空加熱により形成したグラフェン/SiC構造のAFM画像。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、プラズマ酸化時間が0分、1分及び10分であることを示す。

次に、プラズマ援用プロセスを経て形成したグラフェンにおいて、低ピット密度の起源となったC堆積層の挙動を確認した。具体的には、未処理SiC表面と、プラズマ酸化を5分間実施したSiC表面の二つを準備した。両者ともにHF浸漬した後に、超高真空中で加熱を行い、各温度でのSiC表面の構造の変化をAFMにより観察した。

未処理のSiC表面を用いた場合、1000℃まではSiCの表面構造に変化がなく(図5(a)、5(b))、1100℃においてピットの形成が確認された(図5(c))。

プラズマ酸化援用プロセスを経た、C堆積層を持つSiC表面を加熱した場合、900℃(図6(a))においては、粒状のC堆積層によりSiC表面のステップ/テラス構造が不鮮明となった。その後、1000℃(図6(b))において、C堆積層が拡散し、再びステップ/テラス構造が現れることが分かった。そして、1100℃まで到達すると、分解されずに残った粒状のC堆積層と、ピットが抑制されたステップ/テラス構造の両者を確認した(図6(c))。

これらの結果に基づき、プラズマ援用プロセス後から、低ピット密度グラフェン形成までのSiC表面の構造変化を予測する。まず、プラズマ援用プロセスによって表面にC堆積層

を持つ SiC 表面が形成される。次に、加熱することで、C 堆積層が分解し、グラフェン形成前の前駆体である緩衝層の一部となる。最後に、緩衝層が均一に形成され、Si 原子の不均一な脱離を抑制したと考えられる。併せて実施した LEED 観察結果からも、このモデルの妥当性が確認された。

本研究を通して、プラズマプロセスを援用することにより、低欠陥密度のグラフェンを形成できることが示された。研究の過程では、プラズマ酸化以外のプラズマ処理についても複数種類について試みた。現状では、当初目標としていた 1000 以下においては、満足できる膜質のグラフェンは得られていない。しかし、本研究で培った SiC 表面の改質処理をさらに洗練することにより、膜質のさらなる向上が期待される。

また、本研究の過程で、グラフェンの持つ化学的な特性を利用した新たな表面創成プロセスのアイデアを着想した。その基礎実験にも既に取り組み、知見を得始めていることを最後に付記したい。

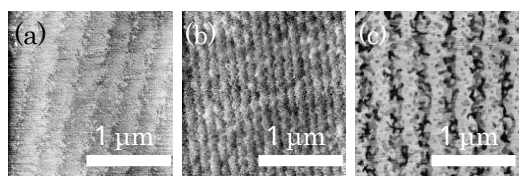


図 5. 未処理の SiC 表面を HF 浸漬後に加熱した時の AFM 画像。(a), (b), (c)はそれぞれ、超高真空中で 900 , 1000 , 1100 に昇温し、保持することなく室温近傍まで急冷した後の結果。

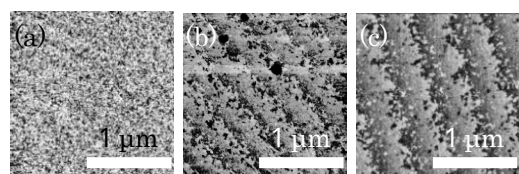


図 6. プラズマ酸化を 5 分間行ったプラズマ援用プロセス後の SiC 表面を加熱した時の AFM 画像。(a), (b), (c)はそれぞれ、超高真空中で 900 , 1000 , 1100 に昇温し、保持することなく室温近傍まで急冷した後の結果。

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 2 件)

Tomoki Hirano, Kazuki Nakade, Shaoxian Li, Kentaro Kawai and Kenta Arima

"Chemical etching of a semiconductor surface assisted by single sheets of reduced graphene oxide" 査読有

Carbon, vol. 127, pp. 681-687 (2018).

DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.053

Kazuki Nakade, Tomoki Hirano, Shaoxian Li, Yusuke Saito, Daichi Mori, Mizuho Morita, Kentaro Kawai, and Kenta Arima

"Formation of Etch Pits on Germanium Surfaces Loaded with Reduced Graphene Oxide in Water" 査読有

ECS Transactions, vol. 77, no. 4, pp. 127-133 (2017).

DOI: 10.1149/07704.0127ecst

〔学会発表〕(計 7 件)

R. Ito, K. Arima et al.

"Plasma-assisted Oxidation of SiC Surface to Assist Forming Graphene with Low Pit Density" The 8th International Symposium on Surface Science, 2017.

K. Arima et al.

"Surface Modification of SiC by Plasma Oxidation to Form Graphene/SiC Structure with Low Pit Density" 45th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, 2018.

K. Hosoo, K. Arima et al.

"Carbon Overlayer on 4H-SiC Surfaces by Plasma Oxidation at near Room Temperature Followed by Wet Etching" Symposium on Surface Science & Nanotechnology - 25th Anniversary of SSSJ Kansai -, 2017.

K. Arima et al.

"Characterization of Aggregated Carbon Compounds at SiO₂/SiC Interface after Plasma Oxidation at Near Room Temperature" PRiME 2016, 2016.

K. Arima et al.

"Atomic-Scale Analysis of Semiconductor Surfaces after Wet-Chemical Treatments Such as Cleaning and Polishing" BIT's 6th Annual World Congress of Nano Science & Technology -2016, 2016.

南映希、有馬健太 他

"プラズマ酸化を援用して形成した低欠陥密度グラフェンの構造評価とその起源" 第 23 回電子デバイス界面テクノロジー研究会, 2018.

伊藤亮太、有馬健太 他

"室温近傍でのプラズマ酸化とウェットエッ

チングによる SiC 表面上への C 堆積物の生成

"

第 22 回電子デバイス界面テクノロジー研究会, 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔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：10324807

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

細尾 幸平 (HOSOO, Kohei)
伊藤 亮太 (ITO, Ryota)
南 映希 (MINAMI, Ouki)
李 韶賢 (LI, Shaoxian)
平野 智暉 (HIRANO, Tomoki)