

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360017

研究課題名（和文）Si(110)表面ステップ挙動の解明とSiグラフェンナノリボンの自己組織的形成

研究課題名（英文）STUDIES ON STEP BEHAVIOR ON Si(110) SURFACE AND ITS APPLICATION TO SELF-ORGANIZED FORMATION OF GRAPHENE NANO-RIBBON

研究代表者：

末光 真希（SUEMITSU MAKI）

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号：00134057

研究成果の概要（和文）：

基板上微細構造がエピタキシャルグラフェン（EG）の品質並びに電子物性に与える影響を詳細に調べ、その結果、Si並びにSiC基板表面ステップ構造制御法の確立、SiC基板表面微細加工によるEGの高品质化、並びに3C-SiC(111)-Si終端面/C終端面の制御に成功した。Si終端面上EGは半導体的、同C終端面上EGは金属的と分かった。これはグラフェン物性の制御を可能とする方法であり、グラフェンのデバイスに応用可能である。

研究成果の概要（英文）：

We have studied in detail the impacts of surface microstructures of substrates on the quality and the electronic structure of the epitaxial graphene (EG) formed on them. As a result, we established a method to control the surface steps on Si and SiC substrates, and succeeded in the betterment of EG quality and in controlling the Si- and C-termination of 3C-SiC(111) surfaces. Moreover, it was found that EGs on Si-terminated and C-terminated SiC(111) surfaces show semiconducting and metallic properties, respectively. This finding surely provides a novel method to control the graphene electronic properties, which can be applied to fabrication of graphene devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：グラフェン、エピタキシャルグラフェン、ステップ、表面微細加工、表面終端、電子物性、半導体、金属

## 1. 研究開始当初の背景

(1) Siテクノロジーの限界とグラフェンへの期待

ムーア則に立脚して高集積化と高速化を同時に成し遂げることで急速な成長を続けてきたSiテクノロジーであるが、これがSi

の物性的限界（スケーリングしても性能が伸びない）および加工技術の限界という二つの大きな壁に直面することが今世紀に入り現実的な問題となってきた。この状況を打開し、半導体産業が今後とも持続可能な発展を遂げるには、新材料を用いた革新的技術が必須

であると今や広く認識されている。こうした中、グラフェンへの期待が高まっている。グラフェンは炭素原子が蜂の巣状に二次元ネットワークを構成した物質で、2004年のNovoselov、Geimら[1]の発表以来、その卓越した物性が物理・工学分野における爆発的な関心を引き起こしていた。特筆すべきはその優れた電子輸送特性にあり、良く構造制御されたグラフェンの電子移動度はSiの100倍と予想されている。

## (2) グラフェンの課題

しかしグラフェンを次世代半導体材料として使用するには以下の二点を克服しなければならない。第一は、半導体の基幹材料であるSi基板上に、如何に高品質のグラフェンを形成するかである。従来のグラファイト固体から機械的に剥離しこれをSi基板上SiO<sub>2</sub>膜上へ転写する方法[1]は、確かに簡便かつ高品質ではあるが、工業的ではない。こうした背景の下、申請者たちはSi基板上にエピタキシャル成長させた立方晶炭化ケイ素(3C-SiC)薄膜を真空アニールすることで最表面をグラフェン化するグラフェン・オン・シリコン(GOS)プロセスを開発し、Si基板上にグラフェンを形成することに世界で初めて成功した[2,3]。

第二の課題は、本来、半金属であるグラフェンを如何にして半導体化するかという点である。グラフェンの価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップを開いてこれを半導体にするには、①グラフェンの層間結合の強化、②グラフェンナノリボン(GNR)の利用、③伝導方向の制御——の3法が考えられる。GOS技術はこのうち①に関わっている。②と③に関しては、リボン幅を30nmより狭くすることで[4]、またグラフェンの電子走行方向をアームチェア方向に向けることで[5]、バンドギャップを開けられることが当該研究の開始以前から知られていた。

[1] Novoselov et al. *Science*, 306, 666 (2004).

[2] M. Suemitsu et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech*, 7, (2009), 311-313.

[3] Yu Miyamoto et al., *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 7, (2009), 107-109.

[4] M. Y. Han et al; *PRL*98, 206805 (2007),

[5] Y-W Son et al., *PRL*97, 216803(2006)

## 2. 研究の目的

しかし上記のようなナノオーダーのパターニングは従来の光学リソグラフィでは困難である。そこで本研究は、(1) 半導体物性を有するグラフェンをGOS構造において実現すること、(2) この半導体的グラフェンを、アームチェア配向したGNRによって実現すること、そして(3) このアームチェア配向し

たGNRをSi(110)基板表面特有の現象であるステップバンチング現象を用いて自己組織的に形成することを目的とした。

## 3. 研究の方法

上記の目的を達成すべく、本研究では以下の研究計画を策定した。

### (1) Si(110)表面ステップ挙動の解明と制御

ホモエピタキシャル成長中Si(110)基板表面のステップ挙動をAFMを用いて解明し、自己組織的GNR形成の足がかりとなるステップ制御Si(110)表面を形成する。

### (2) ステップ制御SiC薄膜の実現

ステップ制御Si(110)表面上へのSiC薄膜製膜を行い、自己組織的GNR形成の足がかりとなるステップ制御SiC表面を形成する。

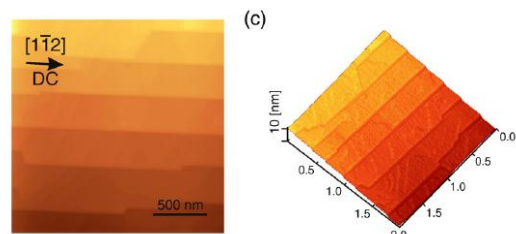
### (3) 自己組織的GNRの形成

ステップ制御SiC薄膜上にグラフェンを形成し、自己組織的GNR形成を実現する。

(4) 自己組織的GNRの構造・電子物性の評価  
ラマン散乱分光、光電子分光を用いて、自己組織的GNRの構造・物性評価を行う。

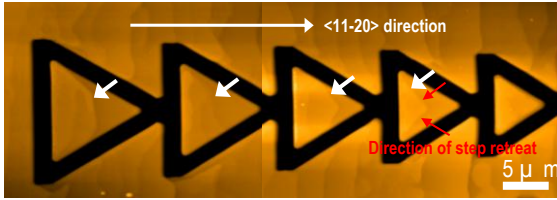
## 4. 研究成果

(1) Si(110)基板上Si原子ステップのステップバンチング現象を当該予算により購入した原子間力顕微鏡(AFM)にて詳細に解析し、ジシランを用いて成長中のSi(110)表面に電界を印加することにより、きわめて直線性の高いステップバンチングを起こさせることに成功した(下図)。

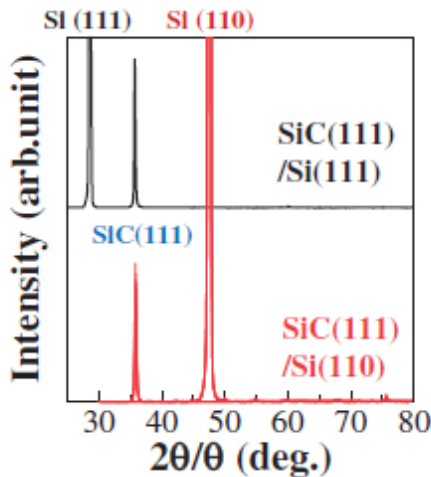


しかし、このように高い配向性を持つステップバンチ Si 表面を実現しても、その上に SiC 薄膜を堆積し、かつ 1250°Cグラフェン化アニールを施すことよって、そのステップ構造が大きな憂乱を受けることが同時に明らかになった。このため、本研究ではグラフェン形成に関する表面ステップの役割を一部見直し、予め SiC 基板表面に微細加工を施すことよって表面ステップを除去し、そのことよって形成グラフェンの高品質化を目指すことにした。

(2) SiC 基板表面に微細メサパターンを予め形成し、この表面をグラフェン化することよって、一辺約 7 μm以下の微細メサパターン上では適切な熱処理よって表面ステップを完全に除去することができ、かつ、その上に形成されたグラフェンが高品質化することを明らかにした(下図)。



(3) 基板面方位及び成長条件制御により、Si 終端 3C-SiC(111)面とC 終端 3C-SiC(111)面を作り分けられる技術を確立した(下図)。



(4) さらに前者表面に形成するグラフェンは半導体的であるのに対し、後者表面に形成するグラフェンは金属的であることを見出した。この成果は、Si(110)基板上エピタキシャルグラフェンの面方位と電子物性を独立に制御できる技術を開発したことを意味する画期的な成果である。

#### 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 8 件)

1. H. Handa, R. Takahashi, S. Abe, K. Imaizumi, E. Saito, M.H. Jung, S. Ito, H. Fukidome and M. Suemitsu, 査読有, "Transmission Electron Microscopy and Raman-Scattering Spectroscopy Observation on the Interface Structure of Graphene Formed on Si Substrates with Various Orientations," JJAP, 50 巻、2011 年, 04DH02-1-4
2. Shunsuke Abe, Hiroyuki Handa, Ryota Takahashi, Kei Imaizumi, Hirokazu Fukidome, and Maki Suemitsu, 査読有, "Temperature-Programmed Desorption Observation of Graphene-on-silicon Process," JJAP 50 巻、2011 年, 70102-1-7
3. Hirokazu Fukidome, Shunsuke Abe, Ryota

Takahashi, Kei Imaizumi, Syuya Inomata, Hiroyuki Handa, Eiji Saito, Yoshiharu Enta, Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Masato Kotsugi, Takuo Ohkouchi, Toyohiko Kinoshita, Shun Ito, and Maki Suemitsu, 査読有, "Controls over Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on Silicon using Surface Termination of 3C-SiC(111)/Si," Applied Physics Express, 4 巻、2011 年, 115104-1-3

4. Hiroyuki Handa, Shun Ito, Hirokazu Fukidome and Maki Suemitsu, 査読有, "Transmission-electron-microscopy observations on the growth of epitaxial graphene on 3C-SiC(110) and 3C-SiC(100) virtual substrates," Materials Science Forum, 711 巻、2011 年, 242-245
5. Hirokazu Fukidome, Yu Miyamoto, Hiroyuki Handa, Eiji Saito, and Maki Suemitsu, 査読有, "Epitaxial growth processes of graphene on silicon substrates," JJAP 49 巻、2010 年, 01AH03-1-4
6. Eiji Saito, Sergey N. Filimonov, and Maki Suemitsu, 査読有, "Growth Rate Anomaly in Ultralow-Pressure Chemical Vapor Deposition of 3C-SiC on Si(001) Using Monomethylsilane," JJAP 50 巻、2011 年, 10203-1-5
7. Arnold Alguno, Sergey N. Filimonov, Maki Suemitsu, 査読有, "Step bunching and step "rotation" in homoepitaxial growth of Si on Si(110)-16x2," Surface Science 605 巻、2011 年, 838-843
8. Y. Enta, H. Nakazawa, S. Sato, H. Kato, and Y. Sakisaka, 査読有, "Silicon thermal oxidation and its thermal desorption investigated by Si 2p core-level photoemission," Journal of Physics: Conference Series, 235 巻、2010 年, 12008-12013

[学会発表] (計 7 件)

1. Maki Suemitsu, Hiroyuki Handa, Shun Ito, and Hirokazu Fukidome, "Growth of epitaxial graphene on 3C-SiC/Si heterostructure," HeteroSiC-WASMPE2011, 2011 年 6 月 30 日, Tours
2. Maki Suemitsu, and Hirokazu Fukidome, "Tunable electronic structure of epitaxial graphene formed on silicon substrates," 3rd Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene (STEG3), 2011 年 10 月 25 日, Florida
3. Maki Suemitsu, "Epitaxial growth of graphene on 3C-SiC thin film formed on Si

- substrates,” International Symposium on Surface Science(ISSS-6), 2011年12月15日、東京
4. H.Handa, R.Takahashi, K.Imaizumi, Y.Kawai, H.Fukidome, Y.Enta, M.Suemitsu, M.Kotsugi, T.Ohkochi, Y.Watanabe, T.Kinoshita, “”Formation of Epitaxial Graphene on Mesa-patterned SiC Substrate,” 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2010年11月9日、福岡
  5. Hirokazu Fukidome, Masato Kotsugi, Yusuke Kawai, Takuo Ohkouchi, Thomas Seyller, Karsten Horn, Hiroyuki Handa, Ryota Takahashi, Kei Imaizumi, Yoshiharu Enta, Maki Suemitsu, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe,” CONTROL OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF EPITAXIAL GRAPHENE BY CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION OF Si SUBSTRATE,” 2nd International Symposium on Graphene Devices, 2010年10月27日、仙台
  6. 末光眞希, “Si系薄膜の成膜機構の原子・分子レベルでの解明と低温・高品質形成を実現する新たな成膜技術の創生,” 第50回真空に関する連合講演会、2009年11月4日、東京
  7. Maki Suemitsu, ” Formation of Epitaxial Graphene on Silicon Substrates via a SiC Ultrathin Film,” SiCC-6, 2009年12月15日、シンガポール

[図書] (計1件)

1. M. Suemitsu and S. Filimonov, Woodhead Publishing, Silicon-germanium(SiGe) nanostructures: Production, properties and applications in electronics, Chapter 3, 2011年

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

末光 眞希 (SUEMITSU MAKI)  
東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号 : 00134057

### (2) 研究分担者

吹留 博一 (FUKIDOME HIROKAZU)  
東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号 : 10342841

遠田 義春 (ENTA YOSHIHARU)  
弘前大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 20232986