

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：92704

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22310077

研究課題名(和文)分子線エピタキシャル成長によるウエハスケールグラフェン形成

研究課題名(英文)Formation of wafer-scale graphene by molecular beam epitaxy

研究代表者

前田 文彦 (Maeda, Fumihiko)

日本電信電話株式会社NTT物性科学基礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究員

研究者番号：70393741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：ガスソース分子線エピタキシャル法によってウエハスケールで大面積のグラフェンを成長する新しい形成法の確立を目指し、本成長法による成長過程を明らかにし、加えてヘテロ構造形成が可能であることを示した。さらに、エッチング現象の抑制と成長材料の拡散促進が重要な指針となること、ならびに絶縁性基板上へのグラフェン層を形成するヘテロ成長基板には、格子整合と吸着分子とのある程度強い相互作用が要求されることが判った。

研究成果の概要(英文)：To form large-area graphene in wafer size by employing gas-source molecular beam epitaxy, we investigated the growth process of graphene and the formation of heterostructure of graphene on semiconducting substrates. We found that competitive reactions, growth and etching, occur when ethanol is used for the growth gas and the suppression of etching is crucial for the high quality graphene. In addition, the migration enhancement of growth material is the key to enlarge the single-crystal domain of graphene. For the heterostructure formation, when we select the substrate, in addition to lattice-match with graphene, the interaction between adsorbates of growth material and a substrate is significant factor.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御 グラフェン 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

炭素原子が蜂の巣構造に並んだ一原子層のシート構造であるグラフェンは、2次元性に基づく特異な物性を示す。このグラフェンの存在は昔から知られてはいたが、2004年にバルクグラファイトから微小片を剥離して基板上に高品質なグラフェンを転写する手法が確立され、はじめて電気的特性の測定に成功した。これにより、非常に高い移動度が判明し、これ以後、次々と物質として高いポテンシャルがあることが示され、微細加工技術との高い適合性もあって、Beyond CMOSの有望なエレクトロニクス材料と目され、急激に研究が進展した。

しかし、このような微小片を剥離・転写する手法は、広いウエハ上で高々数個の微小片を見つけ出すことが必要で、大規模集積化は事実上不可能である。そこで、ウエハサイズの大面積グラフェンを形成する新たな手法の確立が求められている。そのため、これまでSiCの高温熱分解法や触媒能をもつ金属基板上への析出など、表面科学の分野でよく知られた現象を応用して、大面積グラフェン形成の研究が国内外で精力的に進められている。しかしながら、これらの手法で形成したグラフェンは、基板との相互作用が大きく、それがデバイス特性に影響するため、形成したそのままの状態での利用は困難で、グラフェン/基板界面の変性や異なる基板への転写でこの問題を回避する方向で現在も研究が進められている。

そこで、特定の基板に限定されない成長法として、分子流領域の真空下において炭化水素ガスを材料として成長するガスソース分子線エピタキシ(MBE)法を提案した。そして、熱分解法で形成した既存のグラフェン上に、エタノールガスを分解して供給する本手法でグラフェンを成長することに成功し、原理的にはグラフェンの形成が可能であることを示した。しかしながら、品質においては熱分解法で形成したグラフェンにはるかに及ばず、成長条件の最適化による改善が必要である。また、成長した下地はグラフェンであり、大規模集積化用グラフェンウエハに必要な絶縁性基板へのヘテロ成長ではない。そのため、ヘテロ成長用の基板の探索も必要である。この基板の第一の候補となるのが、六方晶窒化ホウ素(h-BN)である。h-BNは、ホウ素と窒素が蜂の巣状に並んだ原子層シートで構成され、グラファイトと同様な結晶構造を持つ。また、面内の格子不整合も1.6%と小さく、ヘテロ成長実現の可能性は極めて高いと考えられる。

2. 研究の目的

以上の背景から、デバイスの大規模集積化に適したグラフェンウエハを創製することを最終目標とする。そして、本課題においては、その達成に至る途中段階として、グラフェンのホモエピタキシャル成長とヘテロエ

ピタキシャル成長の研究を通じて成長過程の理解と成長を支配する要因の抽出に取り組む。これにより、絶縁性基板上にグラフェンを形成したグラフェンウエハ実現にむけて必要な課題を探索することを目的とする。

3. 研究の方法

グラフェン成長法として提案したガスソースMBE法に関して本課題では図1に示す装置を構築した。本装置では、気化させた

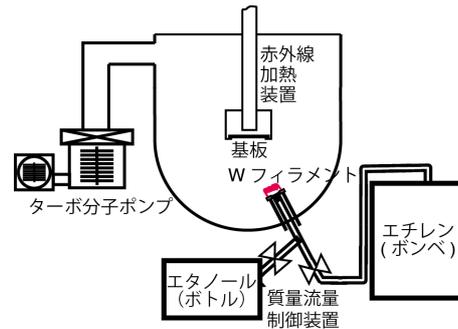


図1 本課題に用いたガスソースMBE成長装置の模式図。

エタノールやエチレンをガスソースとして、約2000という高温まで熱したタングステンフィラメントを通すことによって解離させた分子線として基板表面に供給する。この基板の加熱には、炭化水素系のガス中であってもヒーター電極等へのカーボンの堆積を心配することなく1000まで基板を加熱できる、赤外線加熱装置を備える。さらに、数sccmのガスを流しても分子流領域の高真空を維持するため、大排気量(1000ℓ/分)のターボ分子ポンプ2台も配備した。

本課題ではこの成長装置を用いて、前述の研究目的を達成するため、下記の2項目を推進した。

(1)成長過程の解明：成長材料供給量と基板温度をパラメータとして、グラフェン上へのホモエピタキシャル成長を行い、成長過程を解析する。これにより、成長様式と2次元島結晶領域の面積・島間距離等を明らかにし、大面積成長を実現する最適成長条件導出の指針を得る。

(2)ヘテロ構造の形成：最も有望な候補と考える六方晶窒化ホウ素(h-BN)を基板として用いて、ホモエピ成長の知見をもとにヘテロ成長を試行する。そして、成長条件の最適化を図ることにより、ヘテロ成長用基板に要求される条件を調べた。

4. 研究成果

(1)グラフェンMBE成長過程の解明

アルコールを解離させて供給するMBE成長において、エタノールガス供給量依存性と成長温度依存性を調べた。その結果、Si基板上に成長したカーボンに解離させたエタノールを照射すると、条件によっては図2に示すとおり表面から除去されるエッチング

が起こることが判明した。このことから、エタノールが解離した結果、エチレンと水酸基に分解されること、ならびに グラフェンの成長時にこの水酸基に由来する物質がエッチング反応を引き起こし、成長時は成長とエッチングが競合反応として起こっていることを明らかにした。

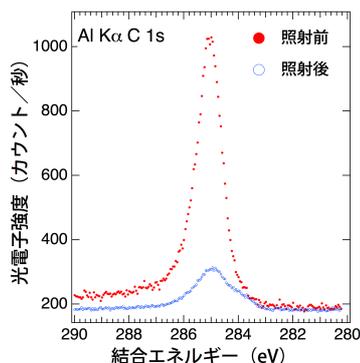


図2 解離させたエタノールを照射した前後の炭素 1s 光電子スペクトルの変化。

また、成長温度依存性を調べ、図3に示すように欠陥の密度と相関のあるラマン分光におけるGバンド(グラフェン由来)ピークとDバンド(欠陥由来)ピークの比が、高温成長ほど小さく、高品質化している結果が得られ、成長温度の高温化によってグラフェンの高品質化が図れることが判った。さらにこの実験から 成長をエッチング反応が

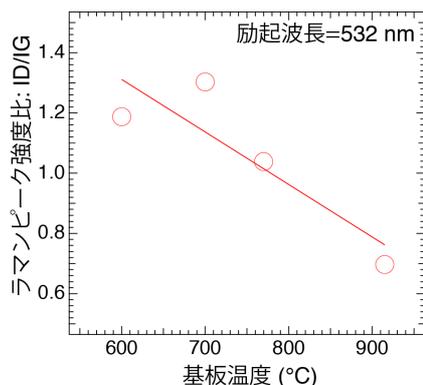


図3 成長時の基板温度に対するラマン分光のピーク強度比(Dバンド/Gバンド)

律速して成長温度の高温化によって成長速度が減少すること、ならびに その結果として成長速度が2~4時間に1原子層という非常に遅い成長速度となっていることが判明した。

以上の知見から、本研究を計画した当初から予測していた成長温度高温化に加えて、エッチング反応を抑制することが、高品質グラフェンを成長する指針となることが分かった。これらの成果をまとめて国際会議で発表するとともに、2つの論文として公表した。以上は、成長温度の高温化達成に基づいて成長温度依存性を調べることができたことにより明らかにしたもので、成長条件最適化に

必要な指針を得るという計画で期待した成果が得られた。

(2)成長材料ガスの検討

前述の成長条件最適化の指針に基づいてエッチング反応を抑制して高品質化を図るため、エッチングの原因となっていた水酸基を含まないエチレンガスを使ってグラフェンのMBE成長を試みた。その結果、エチレンガスにおいても解離させることによってグラフェンを成長できることを示した。さらに真空ポンプを追加して2桁程度真空度を向上させた成長も試みた。

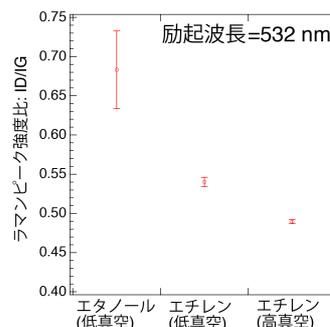


図4 材料ガスと成長時の真空度の条件を変えて成長した試料のラマン分光のピーク強度比

その結果、図4に示すとおり、欠陥密度の指標となるDバンドとGバンドの強度比がエチレンを用いた方が小さく、高真空成長でさらに小さくなるという結果が得られ高品質化することが判明した。以上の結果は、前述した成長条件最適化の指針が正しいことを示すもので、さらに表面における成長材料の拡散促進が高品質化に有効であるという指針が得られた。これらの結果は、2つの論文として公表するとともに、国内外の2つの国際会議で口頭発表として採択され、高い評価が得られた。

(3)ヘテロ成長の試行

これまでのホモエピタキシャル成長過程解析に基づいて、低い表面反応性と長い表面拡散長が成長用基板選択に重要であるという指針を得ており、ヘテロ成長用の基板として当初の構想通り h-BN が合致することが判った。そこで、成長用基板としての適正を調べた。具体的には、サファイア基板上に成長した大面積で方位のそろった結晶性 h-BN を基板として用い、グラフェンのMBE成長を試みた。成長後、その場光電子分光で表面を観察したところ、グラフェンの成長に必要な1000°C近い高温でも界面反応は起こらず、h-BN上にグラフェンが成長可能であることが分かった。このことは、h-BNはヘテロ成長用基板として適していることが判明した。

しかし、サファイア上に成長したh-BNの単結晶領域面積が小さいためMBE成長したグラフェンも単結晶領域面積が小さいとい

う問題点も明らかになった。これは、高品質グラフェン成長には、高品質 h-BN 薄膜が必要であることを示している。これにより、高品質 h-BN 薄膜作製が課題であることが判明し、次のステップとして取り組む必要があることが判った。

(4)ヘテロ成長用最適下地探索

高品質 h-BN 薄膜作製を目的として、SiC の熱分解で作製したエピタキシャルグラフェンを基板として、BN の CVD 成長実験を行った。その結果、エピタキシャル成長を示す幾何学的な 100nm 程度の微結晶が成長していることを原子間力顕微鏡 (AFM) による観察で確認できた。これは、グラフェン上であれば高品質 h-BN 成長が可能であることを示している。そこで、SiC 基板上的エピタキシャルグラフェンを基板として、さらに BN の CVD 成長に関する研究を進めた。そして、成長ガス流量と成長前の水素ガス処理時間依存性を調べたところ、両者の増加がエピタキシャルグラフェンへの欠陥形成を促進し、成長速度が増加しても乱相 BN が形成されて品質が劣化することが判明した。これは、水素や有機金属ガスを用いない成長であれば成長量の増加と高品質化を両立できることを示唆している。以上より、この課題の解決により目的の高品質大単結晶領域面積 h-BN の形成が可能であることが判明し、次のステップへ進める目処がたった。

(5)新規基板探索

h-BN 以外の最適下地を探索する目的で、SiC 表面に形成され、炭素原子がグラフェンと同じ原子配列構造を構成するバッファ層上へグラフェン MBE 成長を試みた。このバッファ層は、グラフェン構造を持ちながら SiC 下地との 3 次元的な結合があり、完全な 2 次元結晶であるグラフェンとは異なる。そのため、吸着原子との相互作用が大きく、下地の結晶性を反映しやすいと期待される。

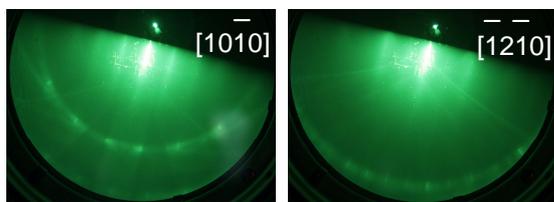


図5 MBE 成長後の表面から得られた高速電子線回折 (RHEED) 像

このバッファ層上にグラフェンを MBE 成長した結果、図 5 に示す RHEED 像が得られた。グラフェンに相当するストリークが観察され、しかも他の方向に出るべきストリークが混入していないことから、面内結晶軸がそろって成長していることが判明した。しかし、成長材料の拡散長が短いため、一層成長の完結前に二層目が成長する Multi Layer 成長となり、単結晶領域面積が小さいことも明

らかになった。以上より、結晶軸回転抑制にはある程度強く相互作用する下地が必要であること及び単結晶領域面積拡大に拡散長を増大した成長が必要という指針が得られた。今後この指針をベースに探索を進めて大規模集積化に適したグラフェンウエハ創製を実現していく。

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 20 件)

Fumihiko Maeda, Shinichi Tanabe, Shingo Isobe and Hiroki Hibino, Core-level photoelectron spectroscopy study of interface structure of hydrogen-intercalated graphene on n-type 4H-SiC(0001), Phys. Rev. B, 査読有, Vol.88, 085422 (2013).
Doi/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.073i

Fumihiko Maeda and Hiroki Hibino, Molecular beam epitaxial growth of graphene using cracked ethylene, J. Crystal Growth, 査読有, Vol.378, 404-409 (2013).
Doi/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.073

Fumihiko Maeda and Hiroki Hibino, Molecular beam epitaxial growth of graphene and ridge-structure networks of graphene, J. Phys. D: Appl. Phys., 査読有, Vol.44, 435305 (2011).
Doi:10.1088/0022-3727/44/43/435305

[学会発表](計 23 件)

Fumihiko Maeda and Hiroki Hibino, Growth of graphene by molecular beam epitaxy using cracked ethanol and ethylene, Paul-Drude-Institut Topical Workshop on MBE-Grown Graphene 2013, 招待講演, 2013 年 9 月 19-20 日, Paul-Drude-Institut, Berlin, Germany.

Fumihiko Maeda and Hiroki Hibino, Molecular beam epitaxial growth of graphene using cracked ethylene -Advantage over ethanol in growth-, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2012 (ICDCM 2012), 口頭発表, 2012 年 9 月 2-6 日, Palacio de Exposiciones y Congresos, Granada, Spain.

日比野浩樹, 田邊真一, 影島博之, 前田文彦, エピタキシャルグラフェンの成長と LEEM による評価, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 招待講演, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形大学 (山形市) .

〔産業財産権〕

出願状況（計 4 件）

名称：グラフェンの作製方法
発明者：前田文彦，田邊 真一，日比野浩樹
権利者：日本電信電話株式会社
種類：特許
番号：特願 2013-035493
出願年月日：平成 25 年 2 月 26 日
国内外の別： 国内

名称：電界効果トランジスタ、製造用基板、
およびその製造方法
発明者：前田文彦，日比野浩樹
権利者：日本電信電話株式会社
種類：特許
番号：特願 2012-079785
出願年月日：平成 24 年 3 月 30 日
国内外の別： 国内

名称：グラファイト薄膜の製造方法
発明者：前田文彦，日比野浩樹，高村真琴
権利者：日本電信電話株式会社
種類：特許
番号：特願 2012-025925
出願年月日：平成 24 年 2 月 9 日
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.brl.ntt.co.jp/people/fmaeda/
Publication_List_NTT_J.html](http://www.brl.ntt.co.jp/people/fmaeda/Publication_List_NTT_J.html)，
[http://www.brl.ntt.co.jp/group/shitsuko
-g/Publication%20List%202010.html](http://www.brl.ntt.co.jp/group/shitsuko-g/Publication%20List%202010.html)

6．研究組織

(1)研究代表者

前田 文彦（MAEDA, Fumihiko）
日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基
礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究
員
研究者番号：7 0 3 9 3 7 4 1

(2)研究分担者

日比野 浩樹（HIBINO, Hiroki）
日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基
礎研究所・機能物質科学研究部・部長
研究者番号：6 0 3 9 3 7 4 0

(3)連携研究者

小林 康之（KOBAYASHI, Yasuyuki）
日本電信電話株式会社 N T T 物性科学基
礎研究所・機能物質科学研究部・主幹研究
員
研究者番号：9 0 3 9 3 7 2 7