

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560003

研究課題名(和文) 基板微細加工を援用した選択的結晶成長によるグラフェンのナノ物性制御

研究課題名(英文) Nanoscale control of physical properties of graphene by site-selective epitaxy of graphene using substrate microfabrication

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンは、優れた物性を有する有望なデバイス材料となっている。このグラフェンの実用化に向けて、他のデバイス材料には無い特徴を活かすことが重要である。このことを鑑み、グラフェンの物性が構造に敏感であることを活かした「基板微細加工を援用した選択的成長によるグラフェンの構造・物性のナノ制御」を目的とした研究を行った。

申請者らは、微視的に(111)・(100)が露出した微細加工Si(100)基板へSiC薄膜を介してグラフェンを成長させた。その結果、微視的な面方位による界面構造が変化した。これによりグラフェン積層が変調され、グラフェンのバンド構造を微視的に制御出来ることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Graphene is a promising next-generation device material. To realize graphene-based devices, it is significant to utilize unique characters of graphene physical properties. We have therefore performed a study on a nanoscale control of structural and electronic properties of graphene by using substrate microfabrication.

In this study, we formed graphene on SiC thin films on a microfabricated Si substrate. The interface structure of graphene thus formed depends on the microscopic crystallographic orientation of the substrate. As a result of this, we found that the stacking and therefore band structure of graphene is controlled by this method.

研究分野：表面界面物性

キーワード：界面 グラフェン SiC 基板微細加工

1. 研究開始当初の背景

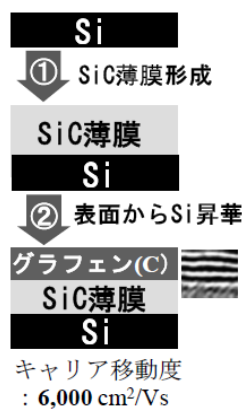
グラフェンは、その優れた物性（例：高キャリア移動度  $>200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）により、有望な次世代デバイス材料であるとされている。このグラフェンを用いれば、低消費電力(Si の 1/20)・超高速(Si の 100 倍：THz)で動作するデバイスの実現が原理的には可能であることが示されている。

但し、グラフェン・デバイスの実現に向けては課題が二つある；

**課題①：量産に適したエピ成長用基板の探索** (申請者らが既に解決)

**課題②：構造敏感な物性・素子特性のばらつき** (研究ターゲット)

申請者らは、GOS-IC の実現に向けて、課題①に取り組んだ。量産に適した Si 基板上の SiC 薄膜表面の熱改質(Si の昇華)により成長させたグラフェン(GOS)のトランジスタを試作した。得られたキャリア移動度( $6,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )は、Si よりも一桁高い(図 1)。更に、GOS の相補型トランジスタのインバータ動作にも成功し、GOS 集積回路が原理的に可能なことを実証した。即ち、「**課題①の解**」である。研究の重要性が認められ、申請者は、六件の招待講演・四報の招待論文を受けた。



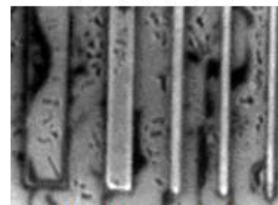
しかしながら、依然として、課題②素子特性のばらつきは**未解決**である。この課題解決には GOS のナノスケール構造制

御が必要である。この具体策として、申請者は、

「Si 基板微細加工を援用したグラフェンの選択成長」**・**「高品質 GOS 膜成膜」という構想を着想した；

- ① 高品質なエピ成長膜を得る有効策として、「基板微細加工の援用により反応領域を制限した選択エピ成長」が挙げられる。例えば、荻野らにより、微細加工 Si 表面上で高品質ホモエピ膜の作製が可能となっている。
- ② GOS は微細加工技術が確立している Si を基板として用いる。
- ③ 予備研究として、微細加工 SiC 単結晶基板表面での選択エピ成長による高品質グラフェンの作製に成功した(図 2)。

パターンが小さい  
**・**「均一なグラフェン！」



(コントラスト**・**層数分布)

図 2 微細加工 SiC 表面上グラフェン。

2. 研究の目的

グラフェンは、最も有望な次世代デバイス材料となっている。申請者らは、量産に適した Si 基板に成長させたグラフェン(GOS)を用いた集積回路(GOS-IC)動作の実証に初めて成功した。

しかし、GOS-IC 実用化には、グラフェンの構造敏感な物性のナノ制御という大きな壁が立ち塞がる。ゆえに、「**基板微細加工を援用した選択的成長**によるグラフェンの構造・物性のナノ制御」を本研究目的とした。本研究の成功により、低環境負荷・高性能な GOS-IC の実現が可能となる。

3. 研究の方法

本研究目的を達成するために、下記のように三段階に分けて研究を進めることとした；

(1) 基板微細加工を援用した選択エピ成長法に必要な技術を、 $<100\text{nm}$ の技術水準で確立する；

- ① Si 基板の微細加工技術
  - ② 微細加工 Si 基板上への SiC 薄膜形成技術の確立
  - ③ 微細加工 SiC 薄膜表面のグラフェン化
- \* 微細加工を援用した高品質グラフェンの選択エピ成長法を確立する。

(2) 選択エピ成長グラフェンのナノ構造制御の為に、高分解能 ( $<10\text{nm}$ ) 表面・界面観察を行う；

- ① グラフェンの積層構造の低速電子顕微鏡・原子間力顕微鏡観察
  - ② グラフェン/SiC 界面化学構造の光電子顕微鏡による観察
- \* 微細加工のサイズ・形状とグラフェン積層構造・界面構造の関係を定量的に解明する。

(3) 選択エピ成長グラフェンのナノ物性制御の為に、高分解能 ( $<100\text{nm}$ ) ナノ物性測定を行う；

- ① グラフェンのバンド分散の光電子顕微鏡及び顕微 Raman 分光による観察
  - ② グラフェンのナノ電気伝導度の四探針走査型プローブ顕微鏡による測定
- \* 微細加工のサイズ・形状とグラフェンのナノ物性(バンドギャップ、電気伝導度)の関係を定量的に解明する。以って、選択エピ成長によるグラフェンのナノ物性制御法を確立する。

#### 4. 研究成果

(1) 微細加工 Si 基板上へのグラフェン成長

図 3 に微細加工 Si 基板上へのグラフェン成長法の概略を示す(a)。Si(100)基板を異方性アルカリエッチング処理を施すことにより、

その表面に微視的に Si(111)面及び Si(100)面が露出するようにする。Si(100)基板上へ SiC 薄膜(100nm)をモノメチルシランを原料としたガスソース MBE により形成した。このようにして成膜した SiC 薄膜を  $1250^\circ\text{C}$ 加熱し、その表面から Si 原子を昇華させることにより、最表面にグラフェンを成膜する。このようにして作製した試料(b)を以下に記す各種顕微分光法により評価した。

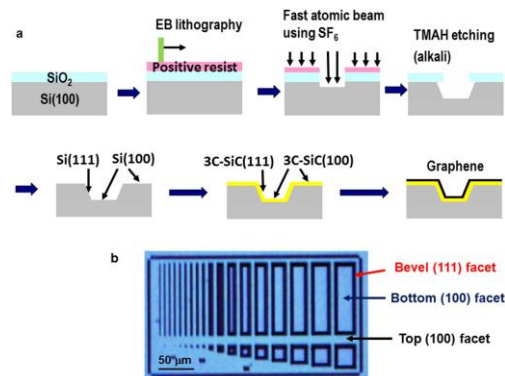


図 3 微細加工 Si 基板上へのグラフェン成長法の概略。

(2) グラフェン/SiC 界面の微視的評価

グラフェン/SiC(111)及びグラフェン/SiC(100)界面の化学結合を光電子顕微鏡により観察した(図 4a)。その結果、グラフェン/SiC(111)界面には、グラフェンの前駆体であるバッファ層が形成されるのに対して(図 4b)、グラフェン/SiC(100)界面にはバッファ層が形成されていないことが明らかとなった(図 4c)。これらの光電子顕微鏡による観察結果は、グラフェン/SiC 界面の層間隔を調べることを目的とした断面透過型光電子顕微鏡による観察結果により裏付けられている(図 4d・e)。

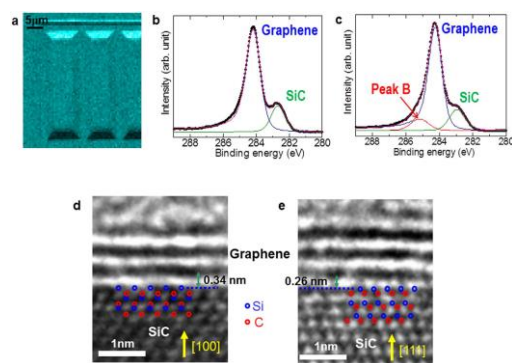


図 4 a.微細加工 Si 基板上グラフェンの光電子顕微鏡像。b・c. グラフェン/SiC(100)及びグラフェン/SiC(111)界面の炭素 1s 内殻光電子スペクトル。d・e. グラフェン/SiC(100)及びグラフェン/SiC(111)界面の高空間分解能断面透過電子顕微鏡像。

### (3) グラフェン積層構造の微視的評価

上記のようにして観察されたバッファ層の有無は、グラフェン層の積層構造に大きな影響を及ぼすことが考えられる。その理由は、グラフェンの前駆体であるバッファ層は、グラファイト単結晶が有するものと同じ Bernal 積層構造をグラフェンが取りやすくする働きがあるからである。

実際に顕微低速電子回折によるグラフェン積層構造の微視的観察結果を図 5 に示す。SiC(111)上グラフェンでは、くっきりとした六角形上のスポットが見え、グラフェンが Bernal 積層をとることが明らかとなった。一方、SiC(100)上では沢山のスポットが見えることから、きちんとした Bernal 積層をとらないことが明らかとなった。以上のように、界面構造の違いによりグラフェン積層構造が微視的に変調されることが明らかとなった。

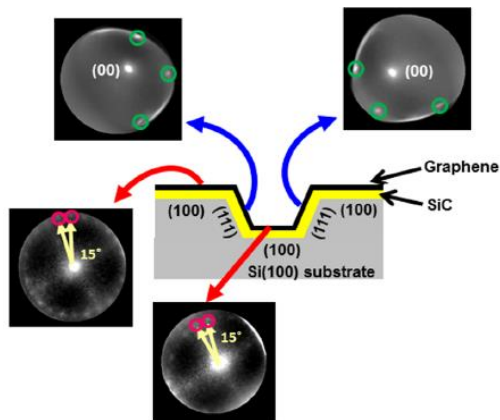


図 5 SiC(111)及び SiC(100)上グラフェンの顕微低速電子回折。

### (4) グラフェンバンド構造の微視的評価

グラフェンのバンド構造は積層構造により決まる。その理由は、グラフェン層間の相互作用の有無により、バンド分裂及びバンドギャップが決まると理論的に予想されていたからである。具体的には、層間に相互作用をもたらす Bernal 積層構造は、多層グラフェンのバンドを分裂させる。

このことを調べる為に顕微 Raman 分光法を用いて SiC(111)及び SiC(100)上のグラフェンのバンド構造を調べた (図 6)。バンド分裂

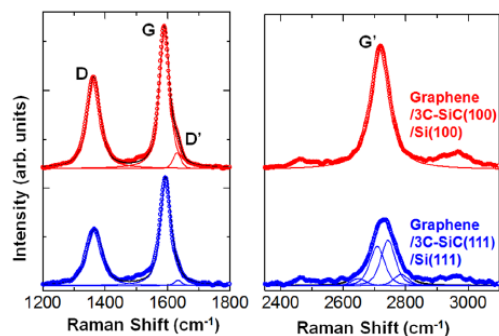


図 6 SiC(111)及び SiC(100)上グラフェンの顕微 Raman 分光。

の有無は、 $2700\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる G'バンドの形状により分かる。SiC(111)上のグラフェンの G'バンドは複数のピークが重なり合った形状であることが明らかとなった。この結果は、バンド分裂が生じていることが明らかとなった。

それに対して、SiC(100)上では G'バンドは単一ピークで構成されていることが明らかとなった。このことは、SiC(111)とは対照的にバンドの分裂が起こっていないことを示唆するものである。

以上のようにして、界面構造⇒積層構造⇒バンド構造、といった形でグラフェンの構造・物性をナノスケールで制御することに世界に先駆けて成功した。

### 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 9 件)

1. H. Fukidome, T. Ide, Y. Kawai, T. Shinohara, N. Nagamura, K. Horiba, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, T. Kinoshita, H. Kumigashira, M. Oshima, and M. Suemitsu, “Microscopically-Tuned Band Structure of Epitaxial Graphene through Interface and Stacking Variations Using Si Substrate Microfabrication”, 査読有, Scientific Reports, 4, 2014, 5173-1-5173-5  
DOI: 10.1038/srep05173
2. 吹留 博一, “基板微細加工の援用による超高品質グラフェンの作製”, 査読無, マテリアルステージ, 13 巻, 2013, 23-26  
URL: [http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine\\_m\\_2013\\_06.htm#3](http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine_m_2013_06.htm#3)
3. 吹留博一, 小嗣真人, 川合祐輔, 井出隆之, 大河内拓雄, 木下豊彦, 末光眞希, “微細加工基板へのグラフェンのエピ成長による擬電磁場の創出”, 査読有, 表面科学, 34 巻, 2013, 380-384  
DOI: 10.1380/jsssj.34.380
4. H. Fukidome, Y. Kawai, H. Handa, H. Hibino, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, T. Kinoshita, M. Suemitsu, “Site-Selective Epitaxy of Graphene on Si Wafers”, 査読有, Proceedings of the IEEE, 101 巻, 2013, 1557-1566  
DOI: 10.1109/JPROC.2013.2259131
5. 吹留 博一, 査読無, “グラフェンを用いた半導体素子の開発と将来展望”, Electronic Journal Archive, 438 巻, 2012, 1-60  
URL: <http://www.electronicjournal.co.jp/archive/0400/a0438.html>
6. 吹留 博一, 川合 祐輔, 末光眞希, 査読無, “基板相互作用によるグラフェンの電子状態制御”, 信学技報, ED2012-2 巻, 2012, 5-7  
URL: <http://www.ieice.org/ken/paper/20120418j0Qm/>

7. H. Fukidome, Y. Kawai, F. Fromm, M. Kotsugi, H. Handa, T. Ide, T. Ohkouchi, H. Miyashita, Y. Enta, T. Kinoshita, Th. Seyller, and M. Suemitsu, 査読有, “Precise control of epitaxy of graphene by microfabricating SiC substrate”, *Applied Physics Letters*, 101 巻, 2012, 041605-1-041605-4  
DOI: 10.1063/1.4740271
  8. 吹留 博一、査読有, “基板相互作用を援用したグラフェンのナノ構造・物性制御”, *表面科学*, 33 巻, 2012, 546-551  
DOI: 10.1380/jsssj.33.546
  9. T. Ide, Y. Kawai, H. Handa, H. Fukidome, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, Y. Enta, T. Kinoshita, and M. Suemitsu, 査読有, “Epitaxy of graphene on 3C-SiC(111) thin films on microfabricated Si(111) substrates”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 巻, 2011, 303001-1-303001-9  
DOI: 10.1143/JJAP.51.06FD027
- [学会発表] (計 20 件)
1. 吹留 博一、”高輝度放射光を用いたオペランド顕微分光による材料とデバイスのギャップの橋渡し”, 平成 25 年度日本表面科学会学術講演会、2014 年 11 月 8 日、東京大学物性研究所 (千葉県柏市) (招待講演)
  2. H. Fukidome、”Nanoscale operando observation of graphene transistor by combination use of PEEM and 3D nano-ESCA”, *SPEM2014*, 2014 年 3 月 20 日、オックスフォード (英国) (招待講演)
  3. H. Fukidome、”Nanoscale operando observation of graphene transistor by using photoelectron emission microscopy”, *EMN Spring 2014*, 2014 年 3 月 1 日、ラスベガス (米国) (招待講演)
  4. 吹留 博一、”グラフェン・トランジスタの電子状態のオペランド光電子顕微鏡観察”, *SPRING-8 ワークショップ-SPRING-8 とユーザーのさらなる連携を目指して*、2014 年 2 月 1 日、SPRING-8 (兵庫県佐用郡佐用町) (招待講演)
  5. H. Fukidome, “Microscopic Control of Epitaxial Graphene on SiC(111) and SiC(100) Thin Films on a Microfabricated Si(100) Substrate”, *AVS 60th International Symposium and Exhibition*, 2013 年 10 月 28 日、ロングビーチ (米国)
  6. H. Fukidome, T. Ide, Y. Kawai, M. Suemitsu, T. Ohkouchi, M. Kotsugi, T. Kinoshita, T. Shinohara, N. Nagamura, S. Toyoda, K. Horiba, M. Oshima, “Microscopic control of structural and electronic properties of graphene by growing on SiC thin film on a microfabricated Si substrate”, *Graphene Week 2013*, 2013 年 6 月 4 日、ケムニッツ (ドイツ)
  7. 吹留 博一、”グラフェン・デバイスのオペランド顕微分光”, 物性研究所短期研究会 真空紫外・軟 X 線放射光物性研究の将来、2013 年 5 月 29 日、東京大学 (千葉県柏市) (招待講演)
  8. 吹留 博一、”三次元 nanoESCA によるグラフェン・デバイスのその場観察に向けて”, *ISSP Workshop*, 2013 年 2 月 15 日、東京大学 (千葉県柏市) (招待講演)
  9. H. Fukidome, “Epitaxy of Graphene on Si(100) and Si(111) Faces Simultaneously Formed on Si(100) Substrate”, *SSNS’13*, 2013 年 1 月 17 日、ホテル樹林 (山形県山形市)
  10. H. Fukidome, N. Nagamura, K. Horiba, S. Toyoda, S. Kurosumi, T. Shinohara, T. Ide, M. Suemitsu, K. Nagashio, A. Toriumi, M. Oshima, “Operando Analysis of Graphene Transistor by Soft X-ray 3D Scanning Photoelectron Microscopy”, *ISGD-3*, 2012 年 11 月 5 日、パリ (フランス)
  11. H. Fukidome, T. Ide, H. Handa, Y. Kawai, F. Fromm, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, H. Miyashita, Y. Enta, T. Kinoshita, Th. Seyller, M. Suemitsu, “Spatial Confinement of Graphene on Microfabricated SiC to Suppress Thickness Variation”, *AVS 59th International Symposium and Exhibition*, 2012 年 10 月 28 日、タンパ (米国)
  12. H. Fukidome, N. Nagamura, K. Horiba, S. Toyoda, S. Kurosumi, T. Shinohara, T. Ide, M. Suemitsu, K. Nagashio, A. Toriumi, M. Oshima, “Definite Observation of Interfacial Charge Transfer in Graphene Transistor by Using Soft X-ray 3D Scanning Photoelectron Microscopy”, *SSDM2012 MRS Meeting*, 2012 年 9 月 25 日、京都国際会議場 (京都府京都市)
  13. H. Fukidome, Y. Kawai, F. Fromm, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, H. Miyashita, Y. Enta, T. Kinoshita, Th. Seyller, M. Suemitsu, “Modulation of Electronic and Vibrational Properties of Epitaxial Graphene by Spatially Confining Epitaxy”, *VAS14*, 2012 年 9 月 24 日、ニチイ学館 (兵庫県神戸市)
  14. H. Fukidome, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Y. Enta, T. Kinoshita, T. Suemitsu, T. Otsuji, M. Suemitsu, “Control of Electronic and Structural Properties of Epitaxial Graphene on 3C-SiC/Si and Its Device Applications”, *2012 MRS Meeting*, 2012 年 4 月 9 日、サンフランシスコ (米国)
  15. 吹留 博一、”エピグラフェンの表面界面構造解析”, 平成 23 年度日本表面科学会 東北・北海道支部学術講演会、2012 年 3 月 8 日、東北大学 (宮城県仙台市) (招待講演)
  16. 吹留 博一、”グラフェンデバイスの電子状態のナノ分析”, *ISSP Workshop*, 2012 年 2 月 17 日、東京大学 (千葉県柏市)

17. 吹留 博一、”基板微細加工によるエピグラフェンの構造・電子状態の制御”、第25回日本放射光学会年会、2012年1月8日、鳥栖市市民文化会館（佐賀県鳥栖市）
18. Hirokazu Fukidome, “Tuning of Electronic Properties of Epitaxial Graphene on Substrate Microfabrication”, MNC2011, 2011年10月25日、全日空ホテル（京都府京都市）
19. Hirokazu Fukidome, “Tuning of Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene by Substrate Microfabrication”, SSDM2011, 2011年9月30日、ウイックあいち（愛知県名古屋市）
20. 吹留 博一、”グラフェンの結晶評価技術”、第49回応用物理学会・応用物理学会スクール-グラフェンの基礎から応用まで、2011年8月30日、山形大学（山形県山形市）（招待講演）

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等

東北大学研究者紹介

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/07d0b9809a3935bd641ebf3d9ef57148.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

川合 祐輔 (KAWAI YUSUKE)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20451536  
(研究期間途中で辞退)

小嗣 真人 (KOTSUGI MASATO)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター  
・利用研究促進部門・研究員  
研究者番号：60397990

米田 忠弘 (KOMEDA TADAHIRO)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：303112234