

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286053

研究課題名(和文) グラフェンエレクトロニクス実現を加速する Si 基板上エピグラフェンの革新的高品質化

研究課題名(英文) Innovative betterment of epitaxial graphene on Si substrate that accelerates realization of graphene electronics

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000 円

研究成果の概要(和文)：Si 基板上に成長させた立方晶SiC薄膜(3C-SiC)にエピタキシャルグラフェンを形成するグラフェン・オン・シリコン(GOS)を用いたデバイスを実用化するため、グラフェンのグレインサイズを制限する主要因の一つである3C-SiC中の結晶欠陥を低減した。まず、3C-SiC中における面欠陥の構造とその発生機構を解明し、3C-SiCエピタキシャル膜厚と欠陥密度の関係をモンテカルロ計算により定量的に算出した。次いで、3C-SiC表面に露出する欠陥密度を低減に導くための欠陥配置を考案し、その効果をSi基板上の3C-SiCエピタキシャル成長によって検証した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize high-performance devices using the "graphene on silicon (GOS)" technology in which cubic 3C-SiC film is grown on Si substrates, the crystal defects that primarily limit the grain size have been reduced. First, the structure and the formation mechanism of the planar defects in 3C-SiC were revealed. Then, the defect density was estimated, by using a Monte-Carlo simulation, as a function of the epitaxial layer thickness. The result suggested a configuration of defects to minimize the surface defect density, whose validity was confirmed experimentally by executing the 3C-SiC epitaxially on Si substrate.

研究分野：半導体薄膜工学

キーワード：3C-SiC ヘテロエピタキシ グラフェン 積層欠陥 転位

1. 研究開始当初の背景

超高速デバイスの材料として、グラフェンに注目が集まっている。種々のグラフェン形成方法の中で、SiC 結晶表面上の Si 原子昇華によってグラフェンを形成するエピタキシャルグラフェン (EG) 法は、均一性の高いグラフェン膜を形成できるため電子デバイスへの応用に適している。特に、安価な Si 基板上に 3C-SiC をエピタキシャル成長し、その表面を Si 昇華によってグラフェン化させることで Si 基板上に EG を形成するグラフェン・オン・シリコン (GOS) プロセスは、グラフェンを Si-MOS テクノロジーに融合させるものとして世界的に注目されている。ただし、3C-SiC に含まれる結晶欠陥がグラフェンの品質に影響を及ぼしており、実用的なグラフェンを得るためには、3C-SiC エピタキシャル膜中の欠陥密度低減が必須であった。

2. 研究の目的

本研究は、GOS グラフェンの実用化を阻む課題が グレインサイズ (GS) が所望のデバイスサイズに満たないこと、3C-SiC の絶縁性が不十分な点にあることを認識し、

3C-SiC 薄膜の結晶欠陥を徹底的に解消してグラフェンの GS を 100 nm 以上に拡大するとともに、3C-SiC 薄膜の欠陥密度を低減して比抵抗を 500 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上に高抵抗化し、この高品質 GOS を用いた電界ドープ・グラフェンデバイスを試作してその優位性を実証することにより、GOS エレクトロニクスの礎を築くことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) グラフェンと 3C-SiC 欠陥との関係把握

Si 基板上にエピタキシャル成長した 3C-SiC 表面のエッチピット観察、断面 TEM 像観察により欠陥分布や面方位依存性、欠陥の構造、エピタキシャル膜と欠陥密度の相関を把握する。次いで、3C-SiC 上にグラフェンを形成し、その断面を TEM で観察することにより 3C-SiC とグラフェンの欠陥の相関を見出す。

(2) 3C-SiC 欠陥解消機構の具現化

モンテカルロシミュレーションにより、各面方位における 3C-SiC エピ膜厚と欠陥密度の関係を定量的に把握し、これをもとに、伝播阻止のための欠陥配置を明らかにする。

(3) 3C-SiC エピ膜中の欠陥密度

3C-SiC/Si 界面の欠陥を解消するため、Si 基板の炭化条件を最適化する。3C-SiC 内の欠陥を解消するため、伝播が阻止されるように構造欠陥を配置する。3C-SiC の表面を平滑化し、表面形状に起因する欠陥がグラフェンに導入されることを防止する。

4. 研究成果

(1) グラフェンと 3C-SiC 欠陥の相関関係解明

Si 基板上にエピタキシャル成長した 3C-SiC を用いた GOS 構造の断面 TEM 像 (図 1) を観察した結果、3C-SiC の積層欠陥 (SF) 上のグラフェンに不連続が発生することを見出した。この SF は 3C-SiC 表面の極性面を局部的に反転させ、表面に凹凸を形成したり、グラフェンに不連続箇所を形成させるなどの悪影響を与える。特に、SiC 基板上の SF 密度が 10000 本/cm を超えると、グラフェンの GS の制限要因になり得るため、3C-SiC 表面に露出する SF 密度を低減する必要性が明確になった。

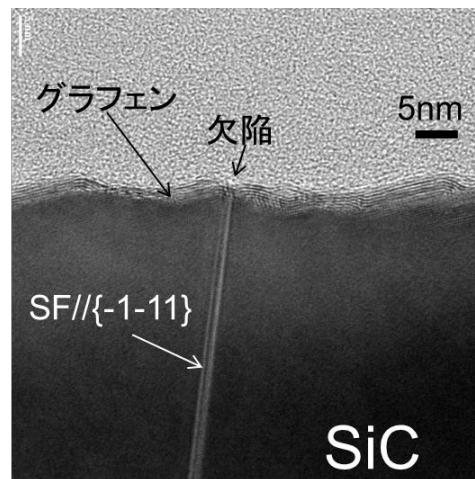
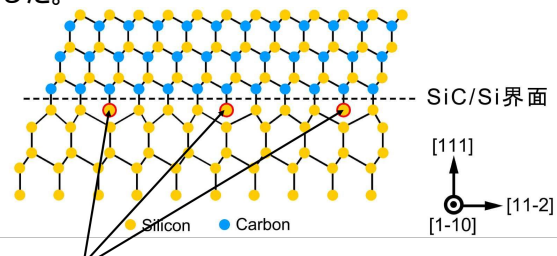


図 1 GOS の断面 TEM 像

(2) 3C-SiC 中の SF 構造の特定

3C-SiC を Si 基板上にエピタキシャル成長する際には、SiC と Si の 20% の格子不整合が SF の発生原因になり得ることが知られていた。本研究では、格子不整合が SF 密度に及ぼす影響を明らかにするため、3C-SiC/Si 界面を詳細に観察した。その結果、3C-SiC/Si (001) 界面においては、4H 型 SF が発生して半整合界面を形成する反面、3C-SiC/Si (111) 界面では格子不整合が SF を発生させないとの結論に至った (図 2)。これは (100) 面上と (111) 面上では半整合界面を形成するための 3C-SiC 結晶面の変位方向が異なるためである。すなわち、高品質グラフェン形成に適した基板は 3C-SiC (111) であることを明らかにした。



SiとSiCとの格子定数の違い→ミスフィット転位が発生
積層順序に不正を起こさず、積層欠陥は発生しない。

図 2 3C-SiC/Si(111)界面の格子像

(111)面上においても、表面より可動転位(SDL)が挿入されて6H型のSFが発生するが、後述のシミュレーションの通り、(111)面に平行なSFによりSDLの伝播が阻止されてSF密度が低下する。ただし、3C-SiC/Si(111)界面が平坦ではない場合には、図3のとおり、界面より4H型のSFが発生する。すなわち、3C-SiC(111)面のSF密度を低減するためには、Si基板と界面の平坦度を保たなければならないことが明らかとなった。

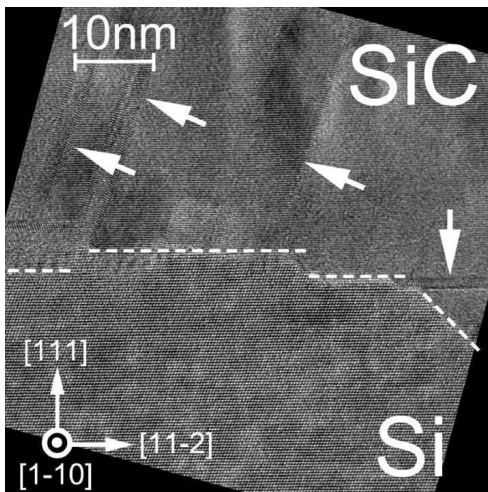
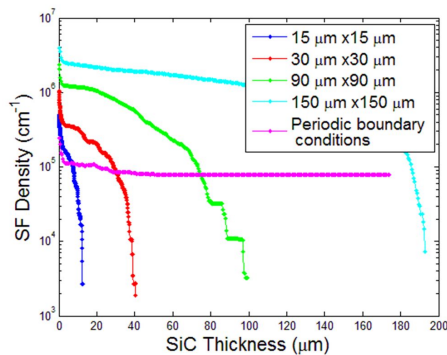
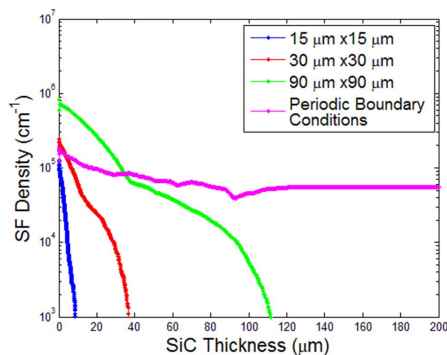


図3 3C-SiC/Si(111)の断面TEM像(界面が平坦ではない場合、矢印で示されるSFが発生)



(a) 3C-SiC/Si(100)



(b) 3C-SiC/Si(111)

図4 SF密度のエピ膜厚依存性(モンテカルロシミュレーション結果)

(3) 3C-SiC エピ膜中の欠陥密度低減指針

3C-SiC エピタキシャル成長層の膜厚に対する結晶表面のSF密度をモンテカルロシミュレーションにより求め、(100)面よりも(111)面の方がSF低減効果が高いことを確認し、(2)の結論の裏付けを得た。

(4) 3C-SiC エピ膜中の欠陥密度低減

3C-SiC/Si 界面の欠陥を解消するためのSi基板の炭化条件を最適化した: 3C-SiC(111)面上のSF密度を低減すべく、Siとの界面の平坦性改善を図った。一般的には、SiCエピ成長に先立ち、炭化水素雰囲気中でSi基板を昇温することによる炭化層形成(気相炭化)が用いられるが、炭化と同時に進行する熱エッチングや基板Siの外方拡散により、界面におけるポイド形成が不可避である。そこで、高い炭化水素分圧の下で炭化層形成を試みた。その結果、アセチレン分圧($P_{C_2H_2}$)を2Pa以上としつつ65K/min以上の昇温速度にて炭化処理を施すことにより図5のとおり、1nm以下の中心線平均粗さを有する3C-SiC/Si界面(111)を形成した。

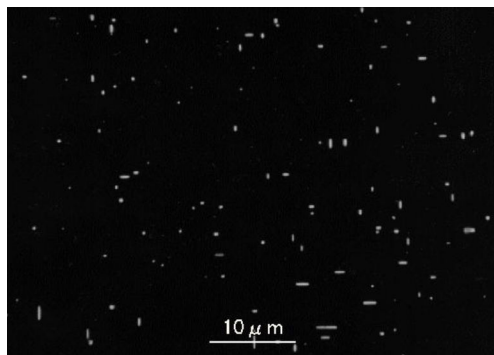


図5 炭化されたSi表面の光学顕微鏡像 ($P_{C_2H_2}=2Pa$ 、昇温速度=65K/min)

3C-SiC内の欠陥伝播の阻止

モンテカルロシミュレーションでは(111)面に平行なSDLが増えるほど、表面に露出するSF密度が低減することが見出されている。また(111)面内に働く内部応力も(111)面上のSDLの運動で緩和される。しかしながら、(111)面に平行に運動するSDLを3C-SiC(111)表面から導入することはできない。そこで、Si(111)面上に3C-SiCをエピタキシャル成長するにあたり、原料であるモノメチルシラン(MMS)にアセチレン(C_2H_2)を添加することにより、Si面の成長速度をC面よりも増加させ、3C-SiC表面に $\{-111\}$ C面ファセットを形成した(図6)。形成されたファセットを起点として(111)面内にSDLが導入され、せん断応力の緩和と $\{-111\}$ 面内のSF密度低減(<1200 本/cm)が実現された。すなわち、グラフェンのグレインサイズ100nmを目標とした場合、もはやSiC基板のSF密度は制限要因にはならない値となった。

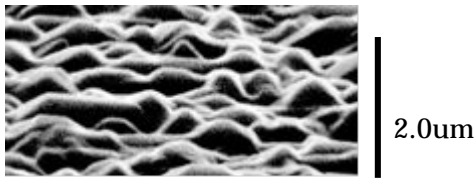


図6 {-111}C面ファセットが形成された3C-SiC(111)表面

平滑な3C-SiC表面の形成：3C-SiC(111)表面のファセットよりSDLが挿入されて内部応力とSF密度が低減するが、高品質なグラフェンを得るためには平滑な3C-SiC(111)面を形成しなければならない。そこで、機械研磨を施された3C-SiC表面に常圧水素雰囲気中における低温水素処理(500、300分、100%水素雰囲気)を施し、算術平均粗さ(Ra)で1nm以下の平滑表面が得られることを実証した(図7)。

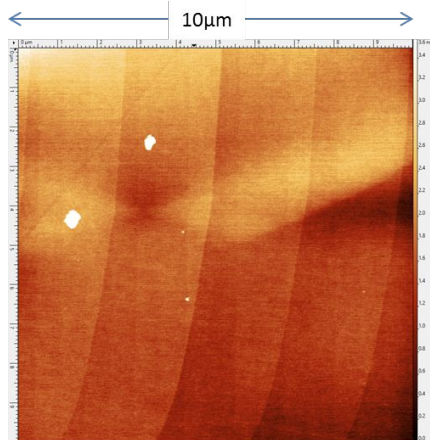


図7 低温水素処理による平滑化処理：機械研磨を施された3C-SiC(001)に対する平滑化(Ra=0.27nm)

以上の通り、本研究ではGOSを実現するための最適な3C-SiC面方位が明らかとなり、その欠陥低減効果が定量化されるとともに、欠陥解消方法が実験的に検証された。

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10件)

Hiroyuki Nagasawa, Ramya Gurunathan, Maki Suemitsu, “Controlling Planar Defects in 3C-SiC: Ways to Wake it up as a Practical Semiconductor”, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 821-823, (2015), pp. 108-114
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.108

S. Beljakowa, M. Hauck, M. Bockstedte, F. Fromm, M. Hundhausen, H. Nagasawa, H.B. Weber, G. Pensl, M. Krieger, “Persistent Conductivity in n-type 3C-SiC Observed at Low

Temperatures”, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 778-780, (2014), pp. 265-268

Sai Jiao, Hirokazu Fukidome, Yasunori Tateno, Isao Makabe, Takashi Nakabayashi, “Epitaxial graphene formation on 3C-SiC/Si thin films”, Journal of Physics D, 査読有, Vol. 47, No. 9, (2014), pp. 094016-1_094016-11
<http://iopscience.iop.org/0022-3727/47/9/094016/article>,10.1088/0022-3727/47/9/094016

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, 査読有,(2013), pp.278

S. Jiao, Y. Murakami, Y. Tateno, T. Nakabayashi, H. Fukidome, and M. Suemitsu, “High quality graphene formation on 3C-SiC/4H-AlN/Si heterostructure”, HeteroSiC-WASMPE 2013, 査読有, (2013)

M. Suemitsu, “Graphene FETs: Issues and Prospects”, Book of Abstracts for 5th Conference on SiC Hetero-Epitaxy and Workshop on Advanced Semiconductor Materials and devices for Power Electronics applications - TFT Technologies and FPD Materials, 査読無, (2013), pp.59-62

H. Fukidome, Y. Kawai, H. Handa, H. Hibino, H. Miyashita, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, M.-H. Jung, T. Suemitsu, T. Kinoshita, T. Otsuji, and M. Suemitsu,

“Site Selective Epitaxy of Graphene on Si Wafers”, Proceeding of the IEEE, 査読有, No. 101, (2013), pp. 1557-1566
http://www.ieee.org/publications_standards/publications/proceedings/index.html,10.1109/JPROC.2013.2259131

Sai JIAO, Maki Suemitsu, “Epitaxial Graphene on Silicon Substrates: Current Status and Perspective”, EMN Meeting 2013 Program & Abstracts, 査読無, (2013), pp. 15-16

H. Fukidome, T. Ide, M. Suemitsu, Y. Kawai, T. Ohkouchi, M. Kotsugi, T. Kinoshita, T. Shinohara, N. Nagamura, S. Toyoda, K. Horiba, M. Oshima, “Microscopic Control of Epitaxial Graphene on SiC(111) and SiC(100) Thin Films on a Microfabricated Si(100) Substrate”, Abstract book of AVS 60th International Symposium & Exhibition, 査読無, (2013), pp.12

Naoki Haramoto, S. Inomata, S. Sambonsuge, H. Fukidome and M. Suemitsu, “XRD and Raman-Spectroscopic Evaluation of Graphene on 3C-SiC(111)/Vicinal Si(111) Substrate”, Abstract of ALC'13, 査読有, (2013), pp.38

[学会発表](計26件)

ECSCRM2014
2014/9/25

Grenoble, France
Hiroyuki Nagasawa, Ramya Grunathan, Maki Suemitsu
Controlling Planar Defects in 3C-SiC: Ways to Wake it up Develop 3C-SiC as a Practical Semiconductor
IUMRS-ICA
2014/8/29
Fukuoka, Japan
Hiroyuki Nagasawa
What is 'Killer Defect' in 3C-SiC
EMN Spring Meeting
2014/3/1
Las Vegas, USA
Hirokazu Fukidome
Nanoscale Operando observation of graphene transistor by using photoelectron emission microscopy
第9回顕微ナノ材料科学研究会/放射光表面科学研究部会合同シンポジウム
2013/12/26
仙台
吹留博一、小飼真人、長汐晃輔、佐藤 良、大河内拓雄、木下豊彦、伊藤隆、鳥海 明、末光眞希
グラフェンのオペランド・ナノ X線吸収分光
第9回顕微ナノ材料科学研究会/放射光表面科学研究部会合同シンポジウム
2013/12/26
仙台
田島圭一郎、井出隆之、川合祐輔、堀場弘司、永村直佳、尾嶋正治、吹留博一、末光眞希
微細加工 Si(100), Si(111)上エピタキシャルグラフェンの電子状態観察
SiC及び関連半導体研究 第22回講演会
2013/12/9
浦和
三本菅 正太、長澤 弘幸、伊藤 駿、吹留 博一、末光 眞希
Si(110)基板上 3C-SiC(111)結晶方位回転エピ膜の断面 TEM 評価
SiC及び関連半導体研究 第22回講演会
2013/12/9
浦和
原本 直樹、長澤 弘幸、伊藤 俊、吹留 博一、末光 眞希
微傾斜 Si(111)基板上 3C-SiC(111)薄膜の断面 TEM 評価
SiC及び関連半導体研究 第22回講演会
2013/12/9
浦和
細谷友崇、三本菅正太、長澤弘幸、伊藤俊、吹留博一、末光眞希
3C-SiC/Si(111)ヘテロエピタキシャル界面から発生する積層欠陥の抑制
ALC'13
2013/12/5
Hawaii, USA

N. Haramoto, S. Inomata, S. Sambonsuge, H. Fukidome and M. Suemitsu
XRD and Raman-Spectroscopic Evaluation of Graphene on 3C-SiC(111)/Vicinal Si(111) Substrate
第54回真空に関する連合講演会
2013/11/27
Tsukuba
田島圭一郎、末光眞希、吹留博一、川合祐輔、尾嶋正治、堀場弘司、永村直佳、井出隆之
微細加工 Si(100), Si(111)基板上エピタキシャルグラフェンの物性評価
半導体に関する日露合同セミナー
2013/11/7
Sendai
M. Suemitsu
Heteroepitaxy of 3C-SiC on Si and Formation of Epitaxial Graphene
ACSIN-12&ICSPM21
2013/11/6
Tsukuba
S.N. Filimonov, Yu.Yu. Hervieu, S. Jiao, S. Sambonsuge and M. Suemitsu
Surface Energy Anisotropy of Clean and Hydrogen Covered 3C-SiC Surfaces
60th International Symposium & Exhibition
2013/10/28
Los Angeles, USA
H. Fukidome, T. Ide, M. Suemitsu, Y. Kawai, T. Ohkouchi, M. Kotsugi, T. Kinoshita, T. Shinohara, N. Nagamura, S. Toyoda, K. Horiba, M. Oshima
Microscopic Control of Epitaxial Graphene on SiC(111) and SiC(100) Thin Films on a Microfabricated Si(100) Substrate
The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials
2013/10/3
宮崎
S. Jiao, H. Fukidome, H. Nagasawa, S. Filimonov, M. Tateno, I. Makabe, T. Nakabayashi, and M. Suemitsu
Epitaxial Graphene Formation on 3C-SiC(111)/4H-AlN(0001) Double Layer Stacking on Si(111) Substrates
日本物理学会
2013/9/25
徳島
末光眞希
SiC上エピタキシャルグラフェンの成長過程とグラフェン・オン・シリコン技術
2013 JSAP-MRS Joint Symposia
2013/9/18
京都
Sai Jiao, Hirokazu Fukidome, Yasunori Tateno, Takashi Nakabayashi and Maki Suemitsu
From 3C-SiC growth to graphene formation using 4H-AlN(0001)/Si(111) heterostructure
第74回応用物理学会秋季学術講演会
2013/9/17

京都
三本菅 正太, 長澤 弘幸, Sergey Filimonov, 伊藤 駿, 吹留 博一, 末光 眞希
Si(110)基板上 3C-SiC(111)回転エピ膜上に形成したエピタキシャルグラフェンの断面 TEM 評価
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013/9/16
京都
原本直樹, 猪俣州哉, 三本菅正太, 吹留博一, 末光眞希
微傾斜 Si(111)基板使用による Si 基板上エピタキシャルグラフェンの高品質化
Energy Materials Nanotechnology (EMN) East Workshop
2013/9/7
Beijing, CHINA
Sai JIAO, Maki Suemitsu
Epitaxial Graphene on Silicon Substrates: Current Status and Perspective
Physical Sciences Symposium-2013, Session :Graphene Electronics, Plasmonics & Silicon Technology
2013/9/5, Boston, USA
Maki Suemitsu
Epitaxial graphene formation on Si substrates: its history and current status
② AMFPD13 (The twentieth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices)
2013/7/4
京都
M. Suemitsu
Graphene FETs: Issues and Prospects
② NIMS conference2013(機能性原子/分子薄膜の構造制御とその応用)
2013/7/2
つくば
H. Fukidome
In-Operando Nanoscale Characterization of Graphene Device Interfaces by Using Soft X-ray Spectromicroscopy
③ HeteroSic-WASMPE2013
2013/6/1
Nice, France
S. Jiao, Y. Murakami, Y. Tateno, T. Nakabayashi, H. Fukidome, and M. Suemitsu
High quality graphene formation on 3C-SiC/4H-AlN/Si heterostructure
④ Graphene Week 2013
2013/6/7
Chemitz, Germany
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
⑤ 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」

2013/5/29
東京大学
吹留博一
グラフェンデバイスのオペランド顕微分光
⑥ 日本学術振興会 産学協力研究委員会 ナノプローブテクノロジー第 167 委員会第 70 回研究会「グラフェン・シリセン・CNT」
2013/4/18

東京
末光眞希
グラフェンデバイスの現状と課題

〔産業財産権〕
出願状況(計 2 件)

名称:炭化珪素基板、炭化珪素基板製造方法、半導体素子
発明者:長澤弘幸、末光眞希
種類:特許
番号:特願 2013-227890
出願年月日:平成 25 年 11 月 1 日
国内外の別:国内

名称:炭化珪素基板ならびに半導体素子
発明者:長澤弘幸
種類:特許
番号:特願 2013-161788
出願年月日:平成 25 年 7 月 17 日
国内外の別:国内

〔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

研究分担者
焦 寶 (JIAO, Sai)
東北大学・電気通信研究所・教育研究支援者
研究者番号:80710475

(3)連携研究者
長澤 弘幸 (NAGASAWA, Hiroyuki)
東北大学・電気通信研究所・産学官連携研究員
研究者番号:60649367