

シリコンカーバイド上のグラフェン成長

炭素原子の2次元シートであるグラフェンが、次世代のエレクトロニクス材料として注目を集めています。NTT物性科学基礎研究所では、将来のグラフェンエレクトロニクス産業の基礎となる単結晶グラフェン基板の創製を目指して、シリコンカーバイドの熱分解により成長したグラフェンの構造と物性を、実験と理論の両面から解明しています。

ひびのひろき かげしま ひろゆき
日比野 浩樹 / 影島 博之
ながせ まさお
永瀬 雅夫

NTT物性科学基礎研究所

グラフェン

炭素原子が蜂の巣状に2次元に配列したグラフェンは、グラファイトの1原子層に対応し、古くから理論研究の対象でした。しかしながら、グラフェンが材料として実験的に扱えるようになったのはごく最近で、2004年に初めて、バルクグラファイトからの機械的な剥離（剥離法）により創出されました⁽¹⁾。以来、その優れた電気伝導特性と平面型微細加工技術との整合性から、ポストシリコン（Si）のエレクトロニクス材料の有力候補とみなされています。

特に、室温でのキャリア移動度は物質中最大ともいわれ、Siに代わる電界効果トランジスタのチャンネル材料や高周波素子応用へ大いに期待されています。キャリアが散乱されることなく長距離走行できるため、スピンや量子効果を利用した素子に適していますし、また2次元的な材料で外界に敏感な性質から、高感度な化学・バイオセンサに利用が期待されるなど、グラフェンにはさまざまな応用分野が見込まれます。また、グラフェンは1層のものだけでなく、それを数層積み重ねた数層グラフェンも、層数に応じた特性を示

し、さまざまな応用が検討されています。例えば、数層グラフェンはほぼ透明でよく電気を通すため、透明電極材料としても有望です。

剥離法は、グラファイト小片を粘着テープで繰り返し劈開して薄層化した後、熱酸化膜を形成したSi基板上に転写することにより、グラフェンを作製する手法です。バルク材料を起源とするため高品質で、作製に特殊な装置が不要なため、今後も、グラフェンの基礎物性解明やデバイス動作確認に有効です。しかしながら、多数の薄片中に偶然得られる数10 μm サイズのグラフェンは、デバイス集積には適していません。グラフェンデバイスの実用化には、剥離法に代わる大面積グラフェン製造技術が不可欠です。

このため、容易にスケールアップが可能な製造法として、シリコンカーバイド（SiC）を熱分解してグラフェンを成長させる手法（熱分解法）に注目が集まっています。熱分解法の模式図を図1に示します。SiC基板を1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温に加熱すると、Si原子が選択的に脱離し、表面に残った炭素原子が自発的にグラフェンを形成します。SiC基板は、大口径化、低コスト化が急速に進んでおり、グラフェンの大面

積化に適合しています。

ただ、熱分解法により産業応用可能なレベルのグラフェン基板を創製するためには、2つの大きな課題があります。1つは、成長したグラフェンが層数分布を持つことです。グラフェンの特性は層数に依存するため、所望の層

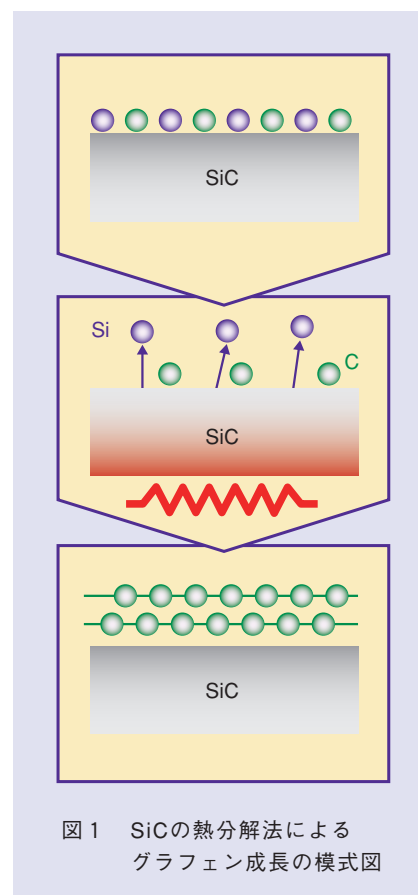


図1 SiCの熱分解法によるグラフェン成長の模式図

数のグラフェンを大面積かつ均一に成長させる技術が不可欠です。第2に、SiC基板がグラフェンの特性に及ぼす影響が十分には分かっていないことです。その影響を理解したうえで、最適な応用を考えていく必要があります。本稿では、これらの課題の克服に向けて、我々が実験と理論の両面から取り組んできた内容について紹介します。

グラフェン成長機構の理論的考察

グラフェンを層数制御して大面積に成長する技術を確立するためには、成長機構の解明と成長条件の最適化が不可欠です。SiC (0001) 基板上のグラフェン成長機構を詳細に調べるために、SiC表面に炭素原子を1個1個吸着していったときの安定構造を第一原理計算により求めました⁽²⁾。さまざまな炭素原子の被覆率で得られた安定構造を図2に示します。

SiC表面の単位胞3個分の領域に炭素原子を8個吸着すると、炭素原子が自発的にグラフェンのような2次元シートを形成し、安定化することが分かりました。図2(a)はその構造を上からと横から眺めたものです。できた炭素原子の2次元シートはSiC基板のSiと結合を組むため、グラフェン特有の電子構造を示さず、一般的にバッファ層や第0層と呼ばれるものに対応します。

この表面にさらに炭素原子を吸着した場合、表面に載せた炭素原子は非常に不安定で、炭素原子は、図2(b)のようにバッファ層とSiC基板の界面に存在したほうが安定します。炭素原子の数を増やし、最終的にグラフェン2層分になると、新しいバッファ層が界面に形成され、元々のバッファ層は基板と結合を持たなくなります(図2(c))。このため、最表面のグラフェン

は理想的なグラフェンに近い電子構造を持つようになります。これがSiC上の1層グラフェンです。

グラフェン層数の評価

グラフェン成長条件の最適化の出発点は、グラフェン層数をミクロスコピックに評価する技術です。SiC上のグラフェンの層数は、表面に垂直に入射した電子が、どの程度の割合で垂直方向に反射されるかから求めることができます⁽³⁾。

図3(a)の模式図に示すとおり、反射電子には、グラフェンの表面で反射

された電子と、グラフェンを通して、グラフェンとSiCの界面で反射された電子が含まれています。これら電子線は、電子の波長とグラフェンの層数に応じて干渉し、強めあったり弱めあったりします。電子の波長は電子のエネルギーとともに変化します。したがって、入射電子のエネルギーを変化させながら反射電子の強度を測定すると、反射強度が周期的に変化します。この強度変化から、グラフェンの層数をデジタルに測定できます。

電子を用いたグラフェン層数の評価には、低エネルギー電子顕微鏡

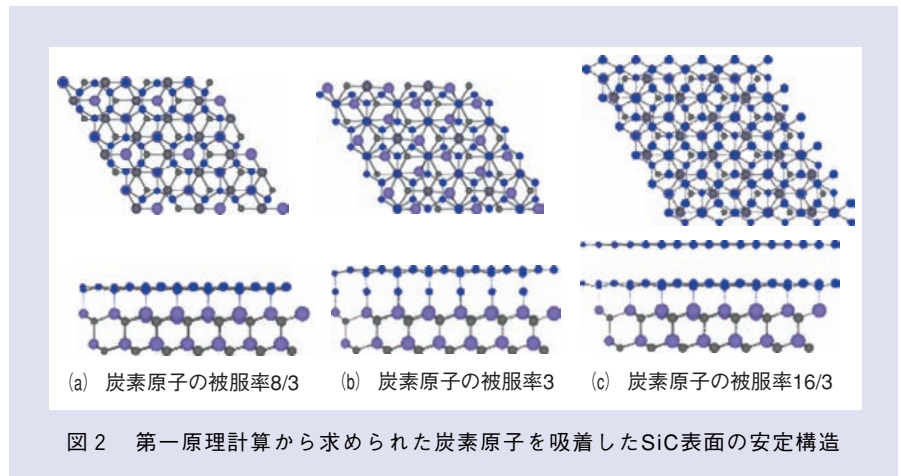


図2 第一原理計算から求められた炭素原子を吸着したSiC表面の安定構造

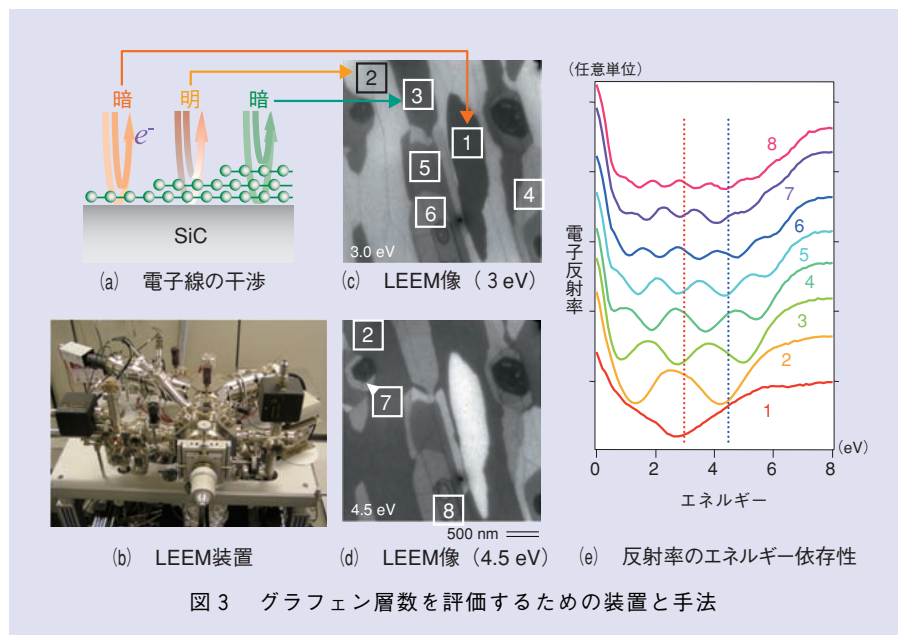


図3 グラフェン層数を評価するための装置と手法

(LEEM) を用います。数eV (エレクトロンボルト) 程度の低エネルギーの電子を入射し、反射した電子をレンズで拡大し表面の画像を得ます。図3 (b) に装置の写真、図3 (c), (d) に異なる2つのエネルギーで撮影したLEEM像を示します。LEEM像の明るさは、反射率に対応します。表面には反射率の異なる複数の領域が存在し、反射率はエネルギーに依存しています。図3 (e) は、エネルギーを連続的に変化させて撮影したLEEM像から求めた、1から8の領域の反射率のエネルギー依存性です。反射率が周期的に変化する様子が見て取れます。反射率変化の周期が長いほどグラフェンの層数が薄く、1から8の領域に1から8層のグラフェンができていることが分かります。

グラフェン成長過程と成長制御

LEEMはグラフェン成長過程の解析にも適しています。図4は、SiC基板を徐々に高い温度で加熱したときの表面構造の変化を示しています。加熱は 10^{-8} Torr以下の超高真空中で行いました。図4 (a) では、表面はほぼ全面、3分の1層のSi原子がSiC表面に規則的に吸着した構造をとっています。ただ、表面の原子レベルの段差 (ステップ) に、微小なバッファ層の核形成が確認できます。

加熱を続けると、バッファ層が表面全面を覆います (図4 (b))。このとき、表面のステップはひどく乱れています。これはグラフェン1層分の炭素原子がほぼSiC 3分子層分に対応するため、バッファ層形成中に多数の原子が移動するためです。

図4 (c) はグラフェン成長初期で、基板ステップの近傍に1層グラフェンが形成されています。さらに高温での

加熱後では、バッファ層が完全に1層に変化する前に、2層が出現していません (図4 (d))。超高真空中では1層グラフェンの全面形成が難しいことが分かります。

ただし、さらに加熱を続けると、2層グラフェンは比較的均一に形成されることが分かりました。そこで、我々は、2層グラフェンに絞って、形成条件を最適化し、図5 (b) に示されるよ

うな、数 μm の範囲で均一な2層グラフェンを得ました⁽⁴⁾。

グラフェンの局所電気伝導評価

SiC基板がグラフェンの特性にどのような影響を及ぼすかを調べるために、図5 (a) に示す集積化ナノプローブを用い、グラフェンの局所電気伝導特性を評価しました。原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーの先端に30 nm

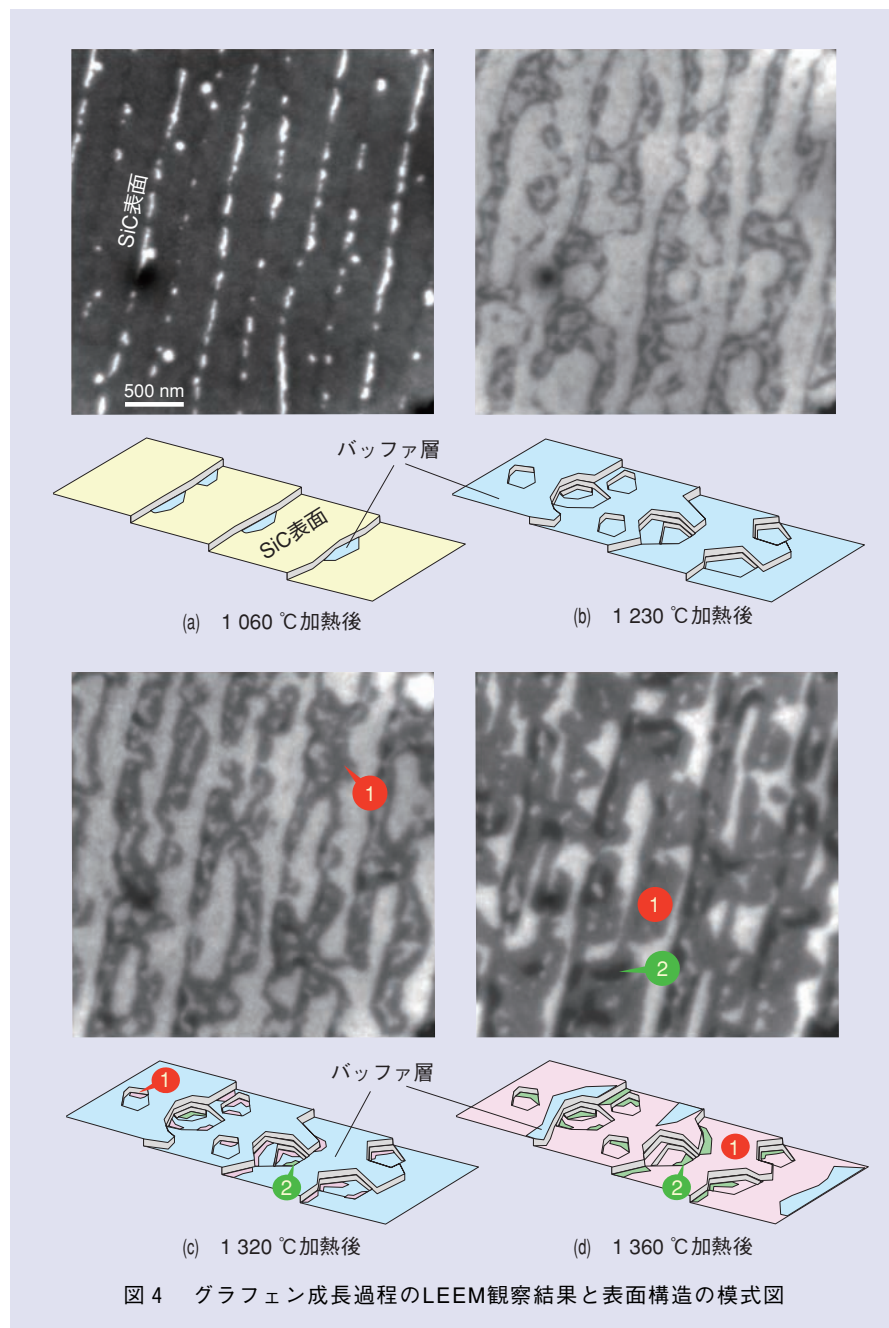


図4 グラフェン成長過程のLEEM観察結果と表面構造の模式図

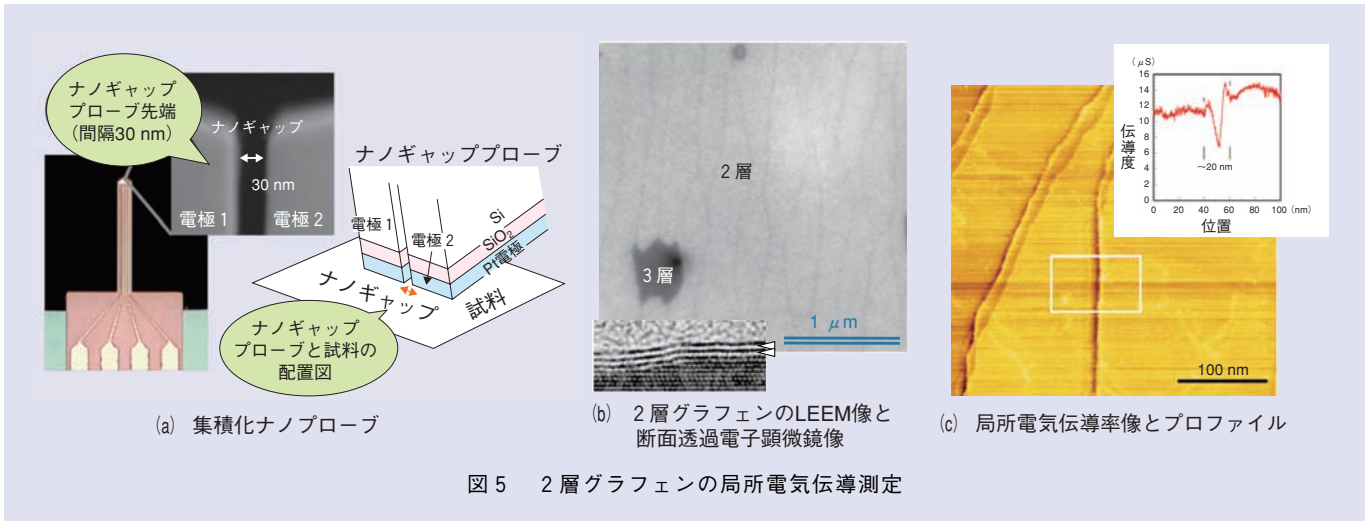


図5 2層グラフェンの局所電気伝導測定

の間隔で2つのプラチナ電極を配置し、AFMとして表面形状を測定しながら、電極間の電流を同時に測定します^{(5), (6)}。

図5(c)は、2層グラフェンの電気伝導率像で、線状のコントラストは基板のステップに対応します。基板ステップが、グラフェンの電気伝導率を変調することが分かります。図5(b)の断面透過電子顕微鏡像に示されるように、グラフェンは基板ステップをカーペット状に覆います。このため、ステップ近傍ではグラフェンに曲がりが生じ、この曲がり電伝導に影響を及ぼしていると考えられます。

単結晶グラフェン基板の創製に向けて

理論的考察から、グラフェン成長中、新しいバッファ層が次々と界面に挿入されることが分かりました。このため、成長したグラフェンは、常に基板の結晶方位に配向しています。また、最表面のグラフェンは、最初に表面を覆ったバッファ層に起源を持つため、基板ステップや層数の異なる領域の境界を越えて連続しています。したがって、SiCの熱分解法は、大面積の単結晶グラフェン基板の作製に非常に適し

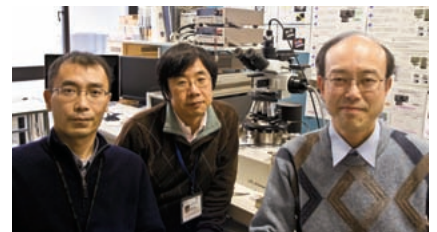
ています。

層数制御の観点では、超高真空中での加熱条件を制御することにより、数 μm サイズの均一な2層グラフェンが得られるようになりました。また、別のグループから、アルゴンガス中の加熱により、1層グラフェンの均一性が劇的に改善されることが示されました⁽⁷⁾。加熱雰囲気制御は、所望の層数のグラフェンのつくり分けに非常に有効です。さらに、グラフェンのより広範囲な応用を考えた際、SiC上のグラフェンをほかの基板に転写する技術への取り組みも急務です。

参考文献

- (1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, Vol. 306, No.5696, pp. 666-669, 2004.
- (2) H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, and H. Yamaguchi: "Theoretical Study of Epitaxial Graphene Growth on SiC(0001) Surfaces," *Appl. Phys. Exp.*, Vol. 2, No. 6, 065502, 2009.
- (3) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi: "Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons," *Phys. Rev. B*, Vol.77, 075413, 2008.
- (4) H. Kageshima, H. Hibino, and M. Nagase: "Epitaxial graphene growth studied by low-energy electron microscopy and First-principles," *Mater. Sci. Forum*, Vols. 645-648, pp. 597-602, 2010.
- (5) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: "In-plane conductance measurement of graphene nanoislands using an integrated

- (6) M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima, and H. Yamaguchi: "Local conductance measurements of double-layer graphene on SiC substrate," *Nanotechnology*, Vol. 20, No.44, 445704, 2009.
- (7) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. RÖhr, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller: "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nature Mater.*, Vol.8, pp. 203-207, 2009.



(左から) 日比野 浩樹/ 影島 博之/
永瀬 雅夫

グラフェンは注目の高い材料ゆえに競争が激化しています。分野をまたいで連携することにより、NTTの総合力を發揮し、グラフェン研究にブレークスルーをもたらしたいと考えています。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
低次元構造研究グループ
TEL 046-240-3467
FAX 046-240-4718
E-mail hibino@will.brl.ntt.co.jp