

2015年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 吉田 雅洋 (理工学研究科水木研究室)

研究課題 放射光 X 線散乱による SiC 表面からのグラフェン成長のその場観察

研究期間 2015年4月1日～2016年2月15日

研究成果概要 (日本文 (全角) の場合は2,500字程度、英文 (半角) の場合は90字×65行程度)

グラフェンは、その特異な物性により、次世代デバイス材料として注目されている。デバイス製造に適用できる大面積で高品質なグラフェン基板作製のため、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法など多くの合成手法を用いた研究開発が行われているが、単結晶 SiC 表面の熱分解現象を用いたエピタキシャル・グラフェン成長法 (SiC 熱分解法) は、比較的高品質でウェアレレベルの大面積グラフェンを形成可能な手法として注目されている [1]。SiC 熱分解法の基本的な成長メカニズムは、シリコン (Si) のみの選択的な昇華と、基板表面に残留した炭素 (C) 原子の六員環蜂の巣構造への自己組織化である。SiC 熱分解法において、成長フロントである SiC 結晶表面・界面構造を精密に制御することが高品質化に向けて重要である。そのためには成長過程における表面/界面構造の詳細な理解が不可欠であり、成長環境下でのその場観察 (*in situ*) が必要である。前年度までで、超高温小型加熱炉と X 線多軸回折計を組み合わせ、表面 X 線回折によるその場観察法の確立を行った。本研究の目的は、表面 X 線回折によるその場観察法を用いて SiC 熱分解法におけるグラフェン成長中の SiC 表面・界面構造変化を明らかにすることである。本年度の成果を以下にまとめる。

(1) 4H-SiC の格子定数の線膨張係数の決定

実験室系の X 線発生装置を利用して、4H-SiC の格子定数の線膨張係数を求めた。Mo K α 線を用いた X 線回折実験で、a 軸及び c 軸の格子定数を、それぞれ 11-20 及び 0008 反射から導出し、室温から 1500°C までの温度依存性を測定した。その結果を図 1 に示す。a 軸及び c 軸方向の線膨張係数は共に約 $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、この値はこれまで報告されている値とほぼ同じであった。

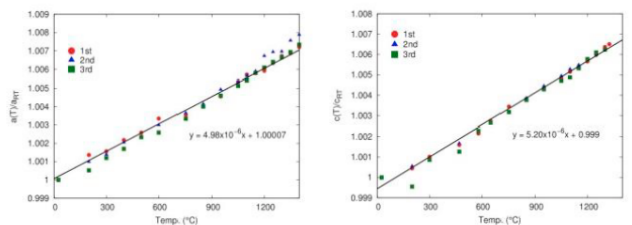


図 1 a 及び c 軸の格子定数の温度変化率。傾きが線膨張係数に対応する。

(2) 小型加熱炉でのグラフェン成膜

前年度まで、小型加熱炉での安定したグラフェン成膜はできていなかったが、図 1(a) に示す用することで、比較的広範囲に均一なグラフェンの成膜に成功し (図 1b, c 参照) 再現性もよい。この手法の特徴は、対峙させる基板間の距離と成長温度のみが、グラフェン成膜の条件である点である。従っ

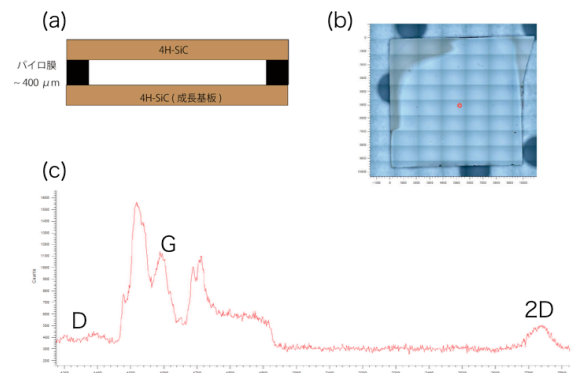


図 2 (a) face-to-face 法概略図 (b) 作製基板の光学顕微鏡像 (c) b 中丸におけるラマンスペクトル

て、基板間の距離を最適化することで、放射光実験に適したグラフェン成長条件を決定することを期待しており、これについては今後の課題である。

(3) buffer 層由来超格子反射の観測と、超高温その場観察

関西学院大学の KGX-2000 で作製した 4H-SiC(0001) 上 1-2 ML グラフェン基板を用い、SPring-8 BL22XU にて、斜入射表面 X 線回折 (GIXD) 実験を行った。用いた X 線のエネルギーは 20 keV である。第一に、これまで観測できていなかった buffer 層由来の超格子反射を室温にて、探索した。Riedl らによる LEED パターンから [2]、超格子反射位置を幾何学的に割り出すことで、GIXD 実験においてもこの超格子反射の観測に成功した。

次に真空下 (~10 Pa) において 50°C/min で室温から 1500°C まで昇温する過程での、超格子反射のその場観察を行った。超格子反射の観察には、二次元検出器 PILATUS を使用した。その結果の内、特に変化が顕著に現れたものを図 3 に示す。室温で中央部にある反射が温度上昇に伴って、低角側へシフトしていく様子が見られた。これは、温度上昇に伴う熱膨張の効果だと考えられる。加えて、ピークのプロファイルが 1200°C ですこし曖昧になり、1500°C で再びはっきりとしているように見える。SiC(0001) 面では、一度 buffer 層が形成し、その buffer 層の下で SiC の分解が起きると、buffer 層が単離しグラフェンになり、その直下に新しく buffer 層ができるという成膜プロセスが、現在最も支持されている。今回の結果で得られたピークプロファイルの変化は、この成膜プロセスを直接反映しているかもしれないが、現時点でははっきりとした結論は出すことはできない。今後より詳細に、超格子反射の温度依存性を測定する必要がある。また、図 3(c) の丸で囲った箇所に高強度のピークを観測した。このピークは約 40 秒かけて、上から下にシフトしながら消失する。起源は定かではないが、極めてピーク強度が強いため、グラフェン或いは buffer 層由来であるとは考えにくい。下地にいる SiC の CTR 散乱の可能性はあるが、観察後の試料状態を未確認であったため、断定できない。これについても、今後の課題である。

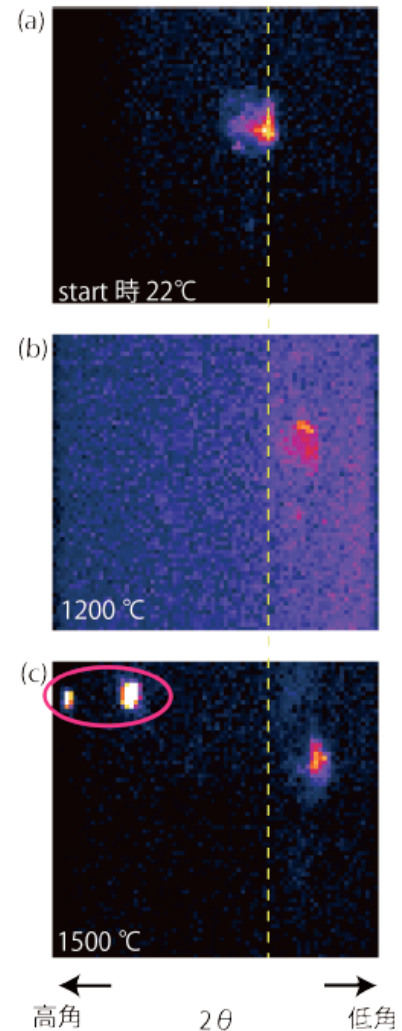


図 3 その場観察による各温度での超格子反射。上から 22, 1200, 1500°C。黄線は 22°C でのピーク位置を示した。1500°C で出現したピークを桃円で強調した。

<References> [1] M. Ruan *et al.*, MRS Bulletin, **37** (2012) 1138 [2] C. Riedl, C. Coletti and U. Starke, J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010) 374009

<Conference> 16th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Italy, October 4 – 9 (2015) Poster

<Publication> ICSCRM 2015 Proceedings “Development of the compact furnace for the in-situ observation under ultra-high temperature by synchrotron x-ray surface diffraction” **accepted**