

2014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 2014年4月1日～2015年3月31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、フラーレン、カーボンナノチューブに続き2004年に現実に単離された物質で、高い電子移動度 ($\sim 200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) を持つことから、次世代デバイス材料として、基礎研究からその応用まで世界中で爆発的に研究が進められている。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ハ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、高品質グラフェン作製のために、黒鉛の結晶化駆動力が発現する超高温領域 ($\sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$) での成長が有効だと考えられる [2]。加えて、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必要があり、Si 昇華速度制御のための Ar 背圧が重要とされている [3]。SiC 熱分解法による高品質グラフェン成長プロセス開発には、成長過程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。化学気相成長 (CVD) 法によるグラフェン成長の *in situ* 観察は、低速電子線顕微鏡 (LEEM) により行われている [4]。しかし、SiC 熱分解法のようなガス制御下では、電子が散乱されるため LEEM が適用できない。一方で、高い透過性を持つ X 線を利用した、斜入射表面 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction : GIXD) 法は、電子線を適応できない環境下でも、原子レベルの表面構造を調べることのできる強力な手法である。本研究の目的は、GIXD 法を用いて超高温かつ成長ガス圧制御環境下でのその場観察手法を確立し、SiC 熱分解法におけるグラフェン成長中の表面・界面構造変化を明らかにすることである。本年度は、(1) 多軸回折系に設置可能な小型加熱炉 (昨年度末に製作完了) におけるグラフェン成膜の条件出しと、(2) 実際に SPring-8 BL22XU において、GIXD 法を用いた SiC 熱分解表面その場観察のスタートアップ実験を行った。以下に、それぞれに関する研究成果をまとめる。

(1) 小型加熱炉でのグラフェン成膜条件出し

成長温度 ($\leq 1800^\circ\text{C}$) ・ Ar 背圧 (真空 \sim 大気圧) ・ アニール時間を変えながら、昨年度末に完成した小型加熱炉でグラフェン成膜の条件出しを行った。図1に、 1800°C で Ar 0.1atm 下でアニール下 SiC 基板に関する光学顕微鏡像及びラマンスペクトルのアニール時間依存性を示す。1分の時に、部分的に一層グラフェンが形成し、

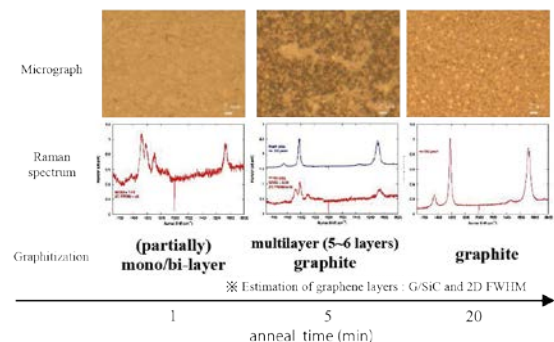


図1 アニール後の SiC 基板表面に関する光学顕微鏡像とラマンスペクトルの時間依存性。 (1800°C , Ar0.1atm)

時間が延びるほど多層化した。このことから、小型加熱炉で層数を制御してグラフェン成長できる可能性が示唆された。しかし、わずかに条件を変えることで、グラフェン成膜しなくなるだけでなく、表面にSiCの凸構造が出現し、表面ラフネスが悪化した。凸構造は、Ar背圧が0.2 atm以下で顕著に現れる。これらの一因として、残留ガス(酸素や窒素)とSiC表面の反応が挙げられる。Ar背圧が0.2 atmでは、残留ガス分圧が相対的に高くSiCと反応しやすくなることで、グラフェン成膜の阻害及びSiC再結晶化への駆動力が生じると考えられる。より均一で広域なグラフェン成長に向けて、凸構造の出現を抑制しつつ、最適な条件出しをする必要があり、今後の課題である。

(2) GIXD法を用いたSiC熱分解表面その場観察のスタートアップ実験

SPring-8 のBL22XUにおいて、GIXD法を用いたSiC熱分解表面その場観察のスタートアップ実験を行った。X線のエネルギーは20 keVとした。基板は、前処理済みの4H-SiC(0001)基板(pure基板)と1 - 2層グラフェンを成長させた4H-SiC(0001)基板(1ML基板)を用意した。1ML基板は室温大気中でのみ実験を行い、今後の参照データ取得を試みた。pure基板を加熱炉内に設置し、室温真空下と900及び1700°CでAr 0.05atm下でのその場観察を行った。今回行ったGIXD法は、 $(11-20)_{\text{SiC}}$ 反射を基準に、 $(11-20)_{\text{SiC}}$ 方向のline scanを行った。

図2に1ML基板に対するGIXDの結果を示す。非常に高強度の $(11-20)_{\text{SiC}}$ 反射が観測されたとともに、多数のピークが出現していることが明らかである。これらのピークは、rocking curveが得られるため、結晶由来だと考えられるが、 2θ 方向に広範囲で強度を保っている。 2θ の広がりを含め、これらの起源は不明であるが、pure基板では出現しなかったことから、何らかの表面再構成の構造を反映している可能性が高い。

図3にGIXDスペクトルの温度依存性を示す。明らかに $(11-20)_{\text{SiC}}$ 反射が低角側にシフトしている。これは温度上昇に伴う熱膨張の結果であると考えられる。ピーク位置から求めた格子定数から熱膨張率が約2%と見積もられる。また、1700°Cで $(11-20)_{\text{SiC}}$ の低角側にピーク構造が出現した。表面再構成による構造だと期待されたが、実験後のラマン測定ではグラフェンや再構成による炭化層由来のスペクトルは得られなかった。このピークの起源については、より詳細な測定が必要となる。

今回の実験により、GIXD法を用いたSiC熱分解表面その場観察が十分できることがわかった。一方得られたスペクトルでは不明瞭な点も多く、今後より詳細な測定を行う必要がある。

<References> [1] M. Ruan *et al.*, MRS Bulletin, 37 (2012) 1138 [2] C. Virojanadara, *et al.*, Phys. Rev. B, 78 (2008) 245403 [3] K. V. Emtsev *et al.*, Nature Materials, 8 (2009) 203 [4] 日比野浩樹ら, 応用物理学会誌, 82 (2014) 137

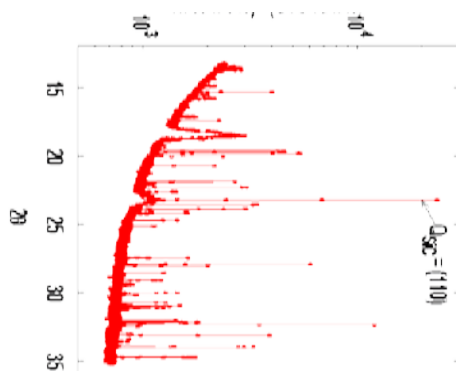


図2 室温大気中で測定した $(11-20)_{\text{SiC}}$ 周りのGIXDスペクトル。

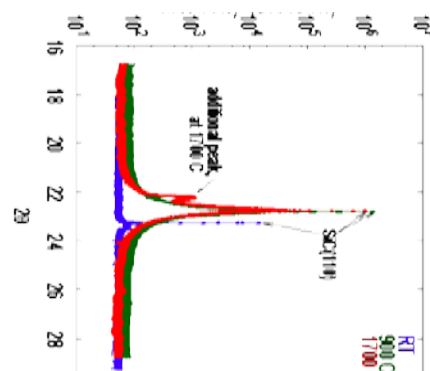


図3 $(11-20)_{\text{SiC}}$ 周りでのGIXDスペクトルの温度依存性。