

テラヘルツ帯で動作するトランジスタ実現に向けた均一性に優れたグラフェン作製法

Uniform Epitaxial Growth of Graphene for High-Frequency Transistors in Terahertz

三橋 史典*
Fuminori Mitsuhashi

岡田 政也
Masaya Okada

舘野 泰範
Yasunori Tateno

上野 昌紀
Masaki Ueno

中林 隆志
Takashi Nakabayashi

グラフェンは、次世代の高速・大容量無線通信用途のデバイス材料として注目されている。我々は、グラフェンをデバイス製造に適用すべく、SiC基板から作製したグラフェン品質の面内分布を改善する新製法の開発を進めてきた。この製法は、C面6H-SiC基板上にSiCスパッタ膜を成膜したウエハを高温で加熱し、グラフェンを作製する製法である。本製法で作製したグラフェンをラマン分光法によるマッピングおよび低エネルギー電子顕微鏡観察で評価した結果、 $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の領域の95%が同一層数の2層グラフェンで占められている事が分かり、非常に優れた層数均一性を実証した。我々は、層数均一性に優れた本製法が従来のグラフェンを作製する方法に比べテラヘルツ帯で動作するトランジスタ作製に適した有力な製法であると考えている。

The authors have developed a novel method for the fabrication of uniform epitaxial graphene on SiC substrates. Graphene was grown on the C-face 6H-SiC substrates with a sputtered SiC film by annealing at high temperatures. Observation using Raman mapping and low-energy electron microscopy revealed that 95% of this graphene consisted of two layers on the fractional area of a $75 \times 75 \mu\text{m}$ square. This is quite high compared to that of graphene grown with the conventional method without sputtered SiC films. The new method is therefore more likely to be suitable for the creation of high frequency wireless devices.

キーワード：グラフェン、SiC、テラヘルツ、スパッタ（膜）

1. 緒言

近年無線通信では、通信容量が飛躍的に増大し続けており、数年後には100Gbit/sの通信速度が必要と考えられている。それに伴い無線通信用デバイスの高周波化が求められており、100Gbit/sの通信速度を実現するには、テラヘルツ帯で動作するトランジスタが必要と言われている。

この無線通信デバイス用材料の候補の一つとしてグラフェンが注目を集めている。グラフェンは、炭素原子を2次元的に蜂の巣格子状に配置した特異的な構造を持つ材料である^{(1)~(6)}。この特異的な構造により、 $200,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い移動度が理論的に予測され、実際に半導体材料を大幅に上回る高い移動度が報告されている⁽²⁾。この特性により、 $10,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度が求められるテラヘルツ帯で動作するトランジスタ用材料としての応用が期待されている。

グラフェンの作製方法は、初期に開発された剥離転写法⁽¹⁾等いくつか存在する。しかし、その多くが転写工程を必要とすることから、工程数の増加と転写の難易度の高さにより、工業的実用性に問題を抱えている。そのため、唯一転写工程を必要としない、炭化ケイ素 (SiC) 基板を熱分解しグラフェンを作製するエピグラフェン法が注目されている⁽⁷⁾。エピグラフェン法で作製したグラフェンはSiC基板

のカーボン (C) 面^{*1}で作製した場合とシリコン (Si) 面^{*2}で作製した場合で特性が大きく異なる。SiC基板のC面に作製したグラフェンは、Si面に作製したグラフェンに比べ、移動度を低下させるバッファ層が形成されないために、高い移動度を得られる特徴を有する⁽⁷⁾。一方で、SiC基板のC面の分解反応性が高いことにより、グラフェンが多層化し、グラフェン層数と結晶品質の面内不均一性が大きい欠点がある⁽⁷⁾。この欠点を解決し、層数の低減と面内均一性を向上させるために、我々はグラフェンを形成する原料となるSiCとグラフェン形成時に結晶配向性を引き継がせる下地基板部分とを区別して作製するコンセプトの下、新製法の開発を行った。この製法では、C面SiC基板上にSiCスパッタ膜を成膜し、このスパッタ膜をグラフェン化することで層数の制御性と均一性の向上を狙った。本論文では、その研究結果としてSiCスパッタ膜から作製したグラフェンがグラフェン層数の均一性に優れていることについて報告する。

2. グラフェンの作製および評価方法

基板は、C面6H-SiC基板を用い、グラフェン作製は、高周波誘導加熱法により、Ar雰囲気、大気圧条件下にて実施

した。加熱は1400~1900℃、1~30分間保持で行った。また、比較のためSiC基板からそのまま作製したグラフェンとSiCスパッタ膜から作製したグラフェンの両方を作製した。SiCスパッタ膜の成膜にはRFマグネトロンスパッタ法を用いた。

作製したグラフェンは、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡 (AFM) で表面観察を行い、グラフェンの結晶性、層数分布の評価には、ラマン分光法、透過電子顕微鏡 (TEM)、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM)、低速電子線回折 (LEED) を用いた。電気特性評価としてHall測定を実施した。

3. SiCスパッタ膜からのグラフェン形成

3-1 グラフェンの結晶品質

まず、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの結晶品質を確認するため、C面SiC基板から作製したグラフェンとSiCスパッタ膜から作製したグラフェンをラマン分光法と断面TEMで比較を行った。図1にそれぞれのラマン分光スペクトルを示す。どちらのサンプルもグラフェンの存在を示すGおよびG'の明確なピークを示した。加えて、図2に示すように両サンプルのグラフェンは2~3層のグラフェンで形成されていることが断面TEMの結果より判明した。以上の結果よりSiCスパッタ膜から作製したグラフェンが、

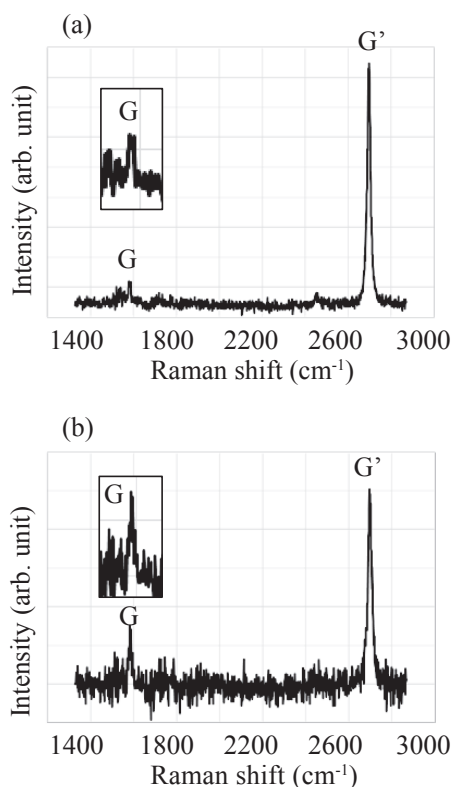


図1 (a) C面SiC基板から作製したグラフェンと (b) SiCスパッタ膜から作製したグラフェンのラマンスペクトル

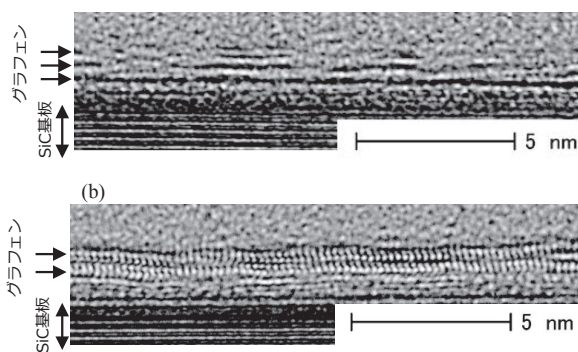


図2 (a) C面SiC基板から作製したグラフェンと (b) SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの断面TEM像

従来のSiC基板から作製したグラフェンと同等の良好な結晶品質を有していることがわかった。

3-2 SiCスパッタ膜の膜厚依存性

次にグラフェン品質状態へのSiCスパッタ膜の膜厚依存性を調べるため、SiCスパッタ膜の膜厚を1~5nmまで変化させグラフェン化を行い、比較した。図3に各サンプルの透過光学顕微鏡像を示す。透過光学顕微鏡では、サンプルに光を透過させた際のグラフェンによる光の吸収量がグラフェンの層数に依存した濃淡のコントラストを示し、グラフェンの層数が多いほど濃いコントラストとなる。図3の透過光学顕微鏡像を比較するとSiCスパッタ膜3nmの膜厚から作製したグラフェンでは、コントラストゆらぎが小さく、その他のグラフェンではコントラストゆらぎが大きいことがわかる。この結果から、膜厚3nmのSiCスパッタ膜から作製したグラフェンの層数分布が最も均一であるこ

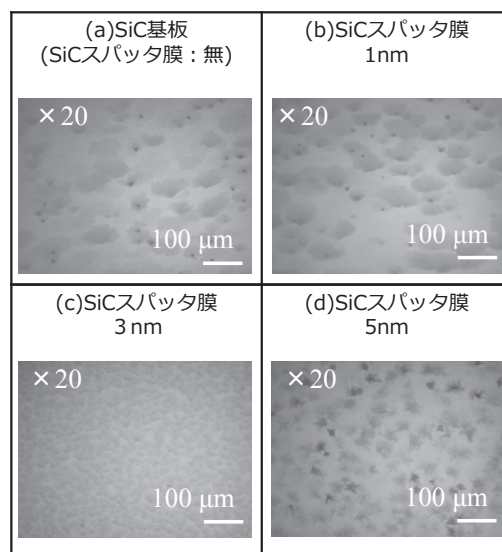


図3 (a) C面SiC基板およびSiCスパッタ膜 (b) 1nm、(c) 3nm、(d) 5nmから作製したグラフェンの透過光学顕微鏡像

とがわかった。また、1nmのスパッタ膜から作製したグラフェンはSiC基板から作製したグラフェンと同様のコントラストを示しており、1nmではスパッタ膜がSiC基板を完全に覆いきれずスパッタ膜の効果が表れなかったものと考えられる。一方、5nmのSiCスパッタ膜から作製したグラフェンでは、他のサンプルとは異なる大きなコントラストゆらぎを示しており、5nmのSiCスパッタ膜ではグラフェン形成には厚すぎてSiC基板の結晶配向性を引き継ぐことができずグラフェンの層数が不均一化したものと考えられる。以上の結果より我々は均一なグラフェン形成にはSiCスパッタ膜厚3nmが最適であることを明らかにした。

3-3 グラフェンの均一性

SiCスパッタ膜の膜厚最適化を行って作製したグラフェンの層数を評価するため、ラマン分光法によるマッピングとLEED、LEEMを実施した。図4にSiCスパッタ膜から作製したグラフェンのLEED像を示す。非常に明確な六角形のスポットパターンを示しており、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンは、複数層の方位が揃って積層した規則的な結晶配向 (Bernal積層^{*3}) をしていることがわかる。通常、C面SiC基板から作製したグラフェンでは複数層の方位がランダムに回転し積層される (non-Bernal積層) 構造を持ち、不均一な積層構造となるが、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンは、面内で一様に規則的なBernal積層となり、グラフェンの結晶品質の面内均一性が高い。図5にSiC基板から作製したグラフェン (a) とSiCスパッタ膜から作製したグラフェン (b) のラマンスペクトルのG' ピーク強度によるマッピング結果を示す。G' ピーク強度がグラフェンの層数と結晶品質に依存すると仮定した場合、75 μm \times 75 μm サイズ内でSiCスパッタ膜から作製したグラフェンは従来のSiC基板から作製したグラフェンに比べ結晶品質と層数の面内均一性が非常に優れていることがわかる。ラマンマッピングから同一層数が占める面積を推定すると、約95%であった。次にSiCスパッタ膜から作製したグラフェンのLEEM像を図6に示す。LEEMでは、各観察箇所の反射スペクトルからグラフェンの層数を正確に算出し、層数分布を観察画像として示すことができる⁽⁸⁾。

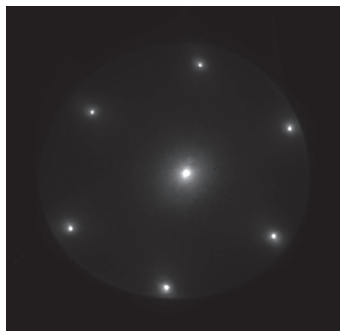


図4 SiCスパッタ膜から作製したグラフェンのLEED像

図6のLEEM像では、暗い部分 (b) が1つのディップを持つ反射スペクトルを示しているため1層グラフェンに対応し、明るい部分 (c) では2つのディップを持つ反射スペクトルを示していることから2層グラフェンに対応している。図6 (a) からわかるように直径75 μm の観察範囲内で層数は

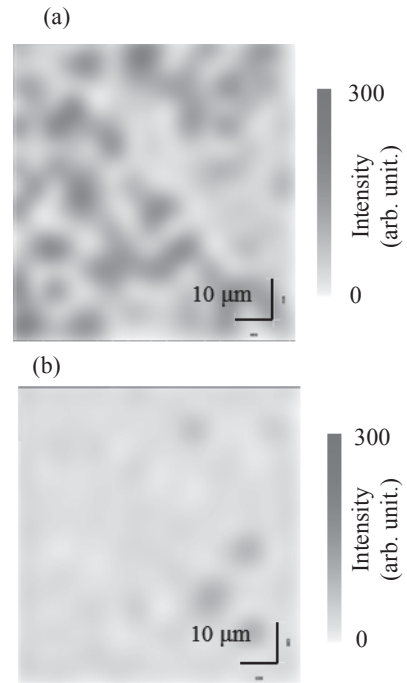


図5 (a) C面SiC基板および (b) SiCスパッタ膜から作製したグラフェンのラマンスペクトルG' ピーク強度のマッピング像

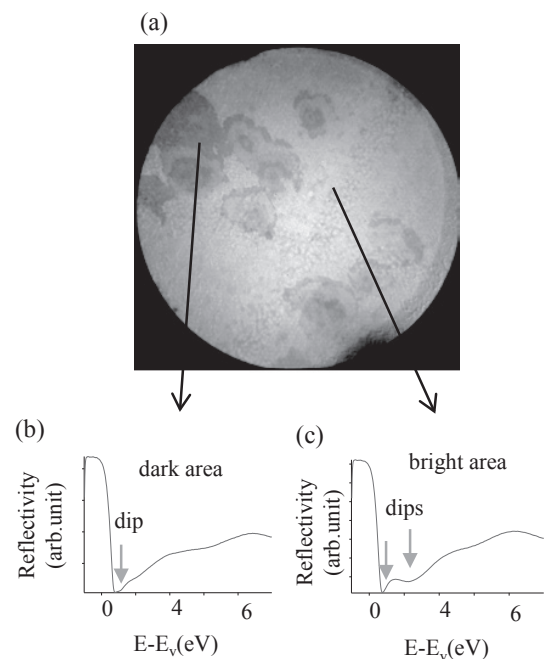


図6 (a) LEEM像 (直径75 μm) とLEEM像の (b) 暗、(c) 明部分の反射スペクトル像

主に2層で占められており、ところどころ1層グラフェンが存在していることがわかる。以上の結果からSiCスパッタ膜から作製したグラフェンが非常に均一な層数分布を持つことを示した。

3-4 グラフェンの電気特性

SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの電気特性を調べるため、Hall測定を実施した。その結果、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンは、 $95,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ (n型、キャリア濃度： $1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-2}$) という高い移動度を示した。高い移動度は、グラフェンの移動度とキャリア濃度依存性から⁽⁹⁾、非常に低いキャリア濃度が要因と考えている。SiCスパッタ膜から作製したグラフェンが低キャリア濃度を示す要因については現状では説明できていないものの、スパッタ膜が基板表面を覆うことにより基板からのドーピングが抑制されたためと推察している。

4. グラフェン形成のメカニズム

最後にSiCスパッタ膜から作製したグラフェンの形成メカニズムについて議論する。

図7にSiC基板から作製したグラフェン (a) とSiCスパッタ膜から作製したグラフェン (b) のAFM像を示す。どちらのグラフェンもC面に作製したグラフェンで特徴的に見られる網目状の凸形状 (皺、図7で白いすじのこと) が確認できるが、その間隔と原子層ステップのサイズに大きな

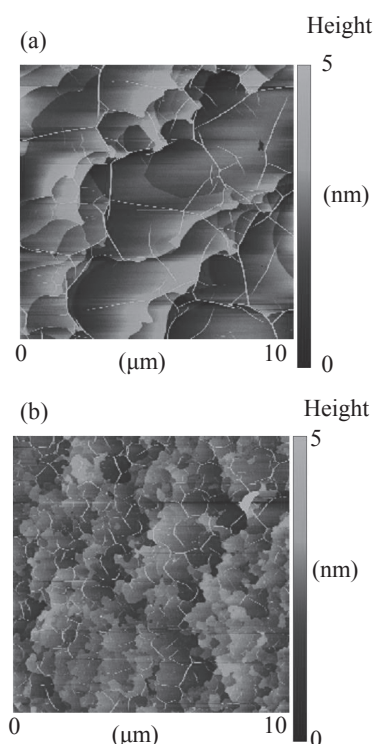


図7 (a) C面SiC基板および (b) SiCスパッタ膜から作製したグラフェンのAFM像

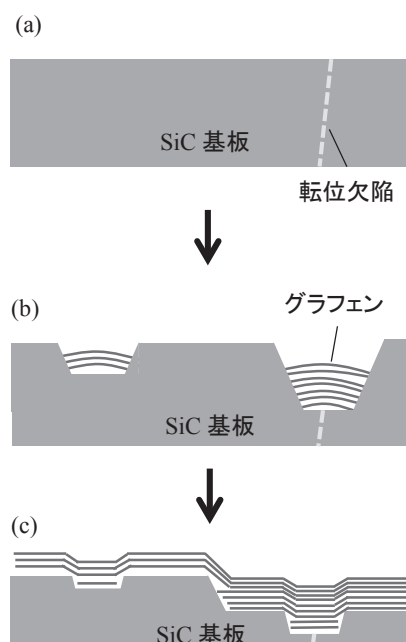


図8 C面SiC基板から作製したグラフェンの形成モデル

違いがあることがわかる。SiC基板から作製したグラフェンでは、原子層ステップの間隔が $1 \sim 5\mu\text{m}$ 程度に対し、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの原子層ステップの間隔は $1\mu\text{m}$ 以下と非常に小さくなっていることがわかる。この結果をもとに我々は次のようなグラフェン形成モデルを構築した。

図8に、SiC基板上に作製したグラフェンの形成モデルを示す。過去の研究報告よりC面SiC基板から作製したグラフェンの発起点は結晶欠陥等の場合があるものの基本的にはランダムである⁽⁷⁾。これら不特定の起点から発生したグラフェンはそれぞれの起点から層数を増やしつつグラフェンの形成範囲を拡大させていき (b)、起点から発生したそれぞれのグラフェンが合体、SiC基板の表面を覆い、SiCの分解が停止しグラフェン形成が終了する (c)。

一方、SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの形成モデルを図9に示す。SiCスパッタ膜から作製したグラフェンでは、スパッタ膜が多結晶ライクな状態 (a) であるため、SiCの熱分解、つまりグラフェンの発起点となる結晶欠陥が非常に多く存在している。これら結晶欠陥を発起点としたグラフェンはそれぞれの起点の間隔がSiC基板から作製した際に比べ非常に近接しており (b)、急速に基板表面をグラフェンが覆うことで各起点からの分解によるグラフェン形成拡大範囲が小さくなり、少数層でグラフェン形成が完了する (c)。そのため、SiC基板に比べ少数層でグラフェン形成を行うことができ、層数分布を均一化できたと考える。

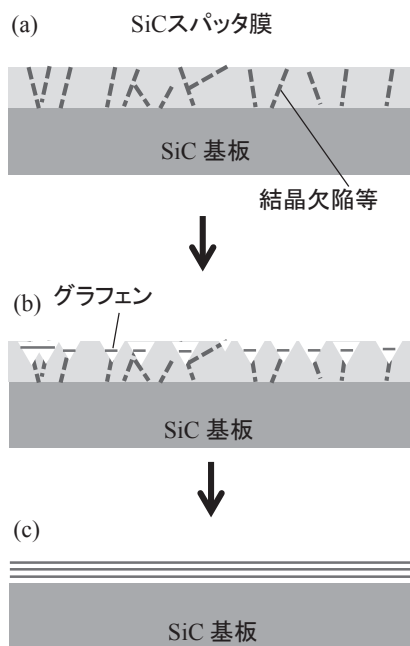


図9 SiCスパッタ膜から作製したグラフェンの形成モデル

5. 結 言

我々は、均一性に優れたグラフェン作製法としてSiCスパッタ膜を用いた新製法を開発した。このグラフェン作製方法では、SiCスパッタ膜の最適膜厚は3nmであり、この製法で作製されたグラフェンは、同一層数の2層グラフェンが $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ サイズ内に95%存在するという高い層数均一性を示した。また、 $95,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高い移動度も実証した。本製法で得られた2層グラフェンは、バンドギャップを生じ、トランジスタ作製に適していると考えられている⁽¹⁰⁾。我々は、本製法がテラヘルツ帯で動作するトランジスタに適したグラフェン作製法となると考えている。

6. 謝 辞

実験にご協力いただいた東北大学電気通信研究所末光眞希教授、吹留博一准教授、長澤弘幸客員教授（当時）の方々に感謝する。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の補助のもと実施された。

用語集

※1 C面

SiC基板は極性を持つ結晶であり、C面は(000-1)面側を指す。

※2 Si面

SiC基板は極性を持つ結晶であり、Si面は(0001)面側を指す。

※3 Bernal積層

グラフェンが規則的にABAB積層した状態を示す。

参 考 文 献

- (1) Novoselov K. S, Geim A. K, Morozov S. V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S. V, Grigorieva I. V, and Firsov A. A, *Science* **305** 666 (2004)
- (2) Novoselov K. S, Geim A. K, Morozov S. V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S. V, Grigorieva I. V, and Firsov A. A, *Nature* **438** 197 (2005)
- (3) Zhang Y, Tan Y-W, Stormer H. L. and Kim P, *Nature* **438** 201 (2005)
- (4) Novoselov K. S, Fal'ko V. I, Colombo L, Gellert P. R, Schwab M. G and Kim K, *Nature* **490** 192 (2012)
- (5) Morozov S. V, Novoselov K. S, Katsnelson M. I, Shedin F, Elias D. C, Jaszczak J. A. and Geim A. K, *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602 (2008)
- (6) Geim A. K. and Novoselov K. S, *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
- (7) W. Norimatsu and M. Kusunoki J. Phys. D: *Appl. Phys.* **47** 09401 (2014)
- (8) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi, *e-J. Surf. Sci. Nanotech* **6** 107 (2008)
- (9) J. L. Tedesco, B. L. VanMil, R. L. Myers-Ward, J. M. McCrate, S. A. Kitt, P. M. Campbell, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, C. R. Eddy Jr. and D. K. Gaskill, *Appl. Phys. Lett.* **95** 122102 (2009)
- (10) Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C. Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen and Feng Wang, *Nature* **459** 820 (2009)

執筆者

三橋 史典* : 伝送デバイス研究所



岡田 政也 : 伝送デバイス研究所 主査
博士 (工学)



舘野 泰範 : 伝送デバイス研究所 主席



上野 昌紀 : 伝送デバイス研究所 部長
博士 (理学)



中林 隆志 : 伝送デバイス研究所 部長



*主執筆者