

2010B3878, 2011B3876

BL23SU

微量 O<sub>2</sub> 添加アニール法による Si(111)及び Si(100)基板上  
エピタキシャルグラフェン  
Epitaxial Graphene on Si(111) and Si(100) by the Oxygen-Induced  
Annealing Method

横山 大<sup>a</sup>, 今泉 京<sup>a</sup>, 吹留 博一<sup>a</sup>, 吉越 章隆<sup>b</sup>, 寺岡 有殿<sup>b</sup>, 末光 眞希<sup>a</sup>  
Tai Yokoyama<sup>a</sup>, Kei Imaizumi<sup>a</sup>, Hirokazu Fukidome<sup>a</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>b</sup>, Yuden Teraoka<sup>b</sup> and Maki  
Suemitsu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東北大学電気通信研究所, <sup>b</sup>独立行政法人日本原子力研究開発機構

<sup>a</sup> Research Institute of Electrical Communications of the Tohoku University,

<sup>b</sup>Japan Atomic Energy Agency

酸素雰囲気下における Si 基板上 3C-SiC 薄膜のグラフェン化過程の時間発展を明らかにするために、極微量酸素雰囲気下における Si(111)基板上 3C-SiC(111)薄膜表面上グラフェン化過程をリアルタイム X 線光電子分光 (XPS) により測定した。その結果、微量酸素添加による 3C-SiC 薄膜上グラフェン化は、SiC 結合の解離過程に律速されている可能性が高いことが明らかになった。また、酸素添加アニールが 3C-SiC(111)基板以外でも有効かを明らかにするために Si(100)基板上 3C-SiC(100)薄膜に対しても同じく酸素微量添加下でグラフェン形成を試み、グラフェン形成を確認すると共に、形成薄膜の角度分解 XPS 評価を行った。

キーワード： グラフェン、SiC、角度分解 X 線光電子分光

#### 背景と研究目的：

Si テクノロジーは CMOS デバイスの微細化による高集積化と高速化の同時実現という、いわゆるスケーリング戦略によって今日まで IT 技術を牽引してきた。しかしこの Si テクノロジーも、Si の物性的限界と極微細化プロセスコストの高騰から、スケーリング戦略の維持が困難になりつつある。この問題を解決する方策の一つに Si 以外の新材料の採用がある。Si より何桁も大きな移動度を有する材料をチャンネルに用いることにより、これ以上の微細化を行うことなく飛躍的にデバイス性能を向上させることができるようになるからである。

グラフェンは直線的なバンド構造に由来するきわめて大きな移動度 (<2,000,000 cm<sup>2</sup>/V/s) を有しており、こうした次世代 MOS-FET チャンネル材料として有望視されている。グラフェンの作製法としては多くの方法が報告されているが、その中で最も工業的とされる製法の一つにエピタキシャルグラフェン (EG) 法がある。これは炭化珪素 (SiC) 結晶を超高真空中で加熱することで Si 原子を昇華させ、残留する C 原子によって基板の結晶情報を引き継いだグラフェンを得る方法である。基板の熱処理のみによって安定した基板界面を有するグラフェンを形成できるため、EG 法は半導体プロセスに親和性が高く、デバイス化に適しているといえる。しかし Si プロセスとの親和性を考えるとき、もし Si 基板上にグラフェンを形成することができれば、その方がはるかに望ましいことは論を待たない。

Suemitsu ら<sup>[1]</sup>は Si 基板上に 3C-SiC 単結晶薄膜を作製し、この薄膜を超高真空過熱することで Si 基板上に EG を得るグラフェンオンシリコン (GOS) 技術を提案した。GOS 技術は現在の半導体技術を用いてグラフェン FET を Si 基板上に構築できる可能性を持ち、工業的に高いポテンシャルを持つ技術である。しかし現状 GOS 技術のグラフェン化温度は約 1250°C と Si プロセスに組み入れるにはまだ高温であり、グラフェン化温度の低温化が強く望まれていた。こうした中において Imaizumi ら<sup>[2]</sup>は、Si(111)基板上に形成した 3C-SiC(111)薄膜を圧力  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa の極微量酸素雰囲気下でアニールすることにより、グラフェン化温度を 1000°C へと約 250°C 低温化できることを報告している。彼らは Song, Smith<sup>[3]</sup>らによる SiC-O 反応相図に基づき、高温・低圧領域において  $(2+x)\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow (2+x)\text{Si} \uparrow + 2\text{CO} \uparrow + x\text{C} \downarrow$  なる反応が支配的となった結果、SiC が分解して生じる C 原子が EG 生成に関与したと解釈している。しかし酸素雰囲気下におけるグラフェン

化過程がどのような時間発展を示すか、あるいは、同法が 3C-SiC(111)基板以外の面方位でも有効かについてはこれまで不明であった。今回我々は SPring-8 BL23SU 表面化学エンドステーションを用い、極微量酸素雰囲気下における 3C-SiC(111)薄膜表面上グラフェン化過程をリアルタイム X 線光電子分光 (XPS) により測定し、グラフェン化活性化エネルギーが SiC 結合解離エネルギーにほぼ等しいことを見出した。また、Si(100)基板上 3C-SiC(100)薄膜上に対しても微量酸素雰囲気下で GOS 形成を試み、同面においても微量酸素添加によるグラフェン低温形成が可能であることを見出した。

**実験：**

Si(111)基板上及びSi(100)基板上にモノメチルシラン(MMS)を SiC 源とするガスソース分子線エピタキシー (GSMBE) 法を適用し、それぞれ 3C-SiC(111)薄膜及び 3C-SiC(100)薄膜を成膜した。典型的な膜厚は 100 nm である。これら 3C-SiC 薄膜を SPring-8 BL23SU の解析槽に装着した後、1100°C、数秒のフラッシュアニールを行って清浄表面を得た。その後、酸素分圧  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa、基板温度 1000°C でグラフェン化アニール処理を行い、励起光エネルギー 650 eV を用いて XPS 評価を行った。3C-SiC(111)上 GOS についてはリアルタイム XPS 測定によるグラフェン膜厚の時間発展を、また 3C-SiC(100)上 GOS については角度分解 XPS を用いて膜厚評価を行った。リアルタイム XPS 測定における光電子の取り出し角度は 60° である。また角度分解 XPS の光電子取り出し角度は 20° から 85° まで、5° おきに変化させた。

**結果および考察：**

1. 3C-SiC(100)薄膜上 GOS の角度分解 XPS による評価

図 1 に 3C-SiC(100)/Si(100)薄膜における酸素添加下グラフェン化処理 210 分後の光電子取り出し角  $\theta = 20^\circ$  における C 1s の光電子スペクトルを示す。グラフェンに由来する  $sp^2$  ピーク<sup>[4]</sup>が明瞭に見えており、3C-SiC(111)表面のみならず 3C-SiC(100)表面においても酸素添加効果によって約 1000°C の低温でグラフェンが作製されることがわかる。同図における  $I_G/I_{SiC}$  比 (= 0.7521) から、次式を用いて膜厚を求めることができる。

$$\frac{I_G}{I_{SiC}} = \frac{\sigma_G}{\sigma_{SiC}} \left( \exp\left(\frac{d}{\lambda_G \sin \theta}\right) - 1 \right) \quad (1)$$

ここに  $\sigma_G, \sigma_{SiC}$  はそれぞれグラフェン及び SiC(100)の表面原子密度であり、 $\sigma_G = 3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[4]</sup>、 $\sigma_{SiC} = 5.19 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  である。また  $\lambda_G$  は光電子の平均自由行程であり、

$$\lambda_G = \frac{538a_A}{E_A^2} + 0.41a_A(a_A E_A)^{0.5} \quad (2)$$

より求められる<sup>[5]</sup>。同式にグラフェンの格子定数  $a_A = 0.246 \text{ nm}$ 、放射光エネルギー  $h\nu = 650 \text{ eV}$ 、 $E_A = h\nu - E_B - \phi \cong 365.5 \text{ eV}$  ( $\phi$ : 仕事関数)、C 1s 内殻準位の束縛エネルギー  $E_B = 284.5 \text{ eV}$  を代入すると、グラフェン中の平均自由行程として  $\lambda_G = 0.957 \text{ nm}$  を得た。これらの値を(1)式に代入し、グラフェン膜厚として  $d = 0.031 \text{ nm}$  (0.095 ML, 1 ML = 0.335 nm) を得た。

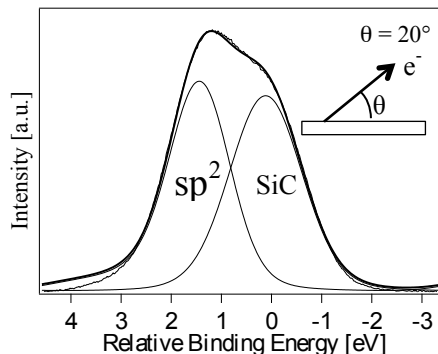


図 1. 3C-SiC(100)/Si(100)、微量酸素添加熱処理後の C 1s 光電子スペクトル

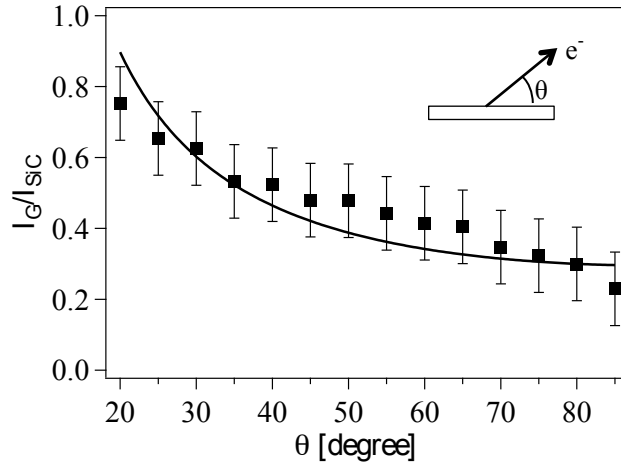


図 2. 3C-SiC(100)/Si(100)、微量酸素添加熱処理後の C 1s グラフェンピークと SiC ピークの強度比の角度依存性

膜厚を求めるもう一つの方法に角度分解光電子分光法がある。図 2 に C 1s 光電子スペクトルのグラフェンと SiC の強度比の角度依存性を示す。光電子取り出し角  $\theta$  の低い表面敏感測定においてグラフェン由来のピーク強度が増大することから、3C-SiC 薄膜表面にグラフェンが形成されていることがわかる。この角度依存性を(1)式を用いてフィッティングし(図中実線)、膜厚として  $d = 0.038 \text{ nm}$  (0.112 ML) を得た。これは図 1 における  $I_G/I_{SiC}$  比から求めた膜厚  $d = 0.031 \text{ nm}$  (0.095 ML)とよく一致している。以上の結果から、微量酸素添加による GOS グラフェンの低温形成は、3C-SiC(111)表面のみならず 3C-SiC(100)表面でも有効であることが立証された。

## 2. 3C-SiC(111)薄膜上 GOS の時間発展

図 3 に、3C-SiC(111)薄膜表面に対して微量酸素添加下で  $1000^\circ\text{C}$ 、3 時間の熱処理を行った時の C 1s の光電子スペクトルを示す。 $sp^2$  結合に起因するピークが明瞭に出現しており、 $1000^\circ\text{C}$  という低温アニールでグラフェンが成長していることがわかる。 $1000^\circ\text{C}$ 、3 時間の真空アニールでは全くグラフェンが形成されないから、微量酸素添加の効果は明白である。

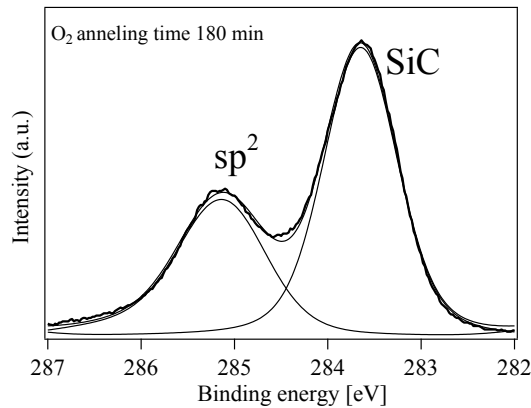


図 3. 3C-SiC(111)/Si(111)薄膜の微量酸素添加熱処理後の C 1s の光電子スペクトル

図 3 のグラフェン ( $sp^2$ ) ピークと SiC ピークの強度比  $I_G/I_{SiC}$  比から、3C-SiC(100)表面と同様に(1)式を用いてグラフェン層数を見積ることが出来る。ただし  $\sigma_{SiC}$  は SiC(111)の表面原子密度であり、 $\sigma_{SiC} = 1.21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  を用いた。こうして求めたグラフェン層数の、微量酸素雰囲気下アニール処理時間に対する時間発展を図 4 に示す。酸素添加アニール処理を始める前にグラフェンが形成されているのは、清浄表面を得るためのフラッシュアニール時にすでに一部グラフェン化が起きているためと考えられる。図中実線はラングミュア型時間発展であり、

$$d = d_0 + d_{sat} e^{-t_0/\tau} \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right) \quad (3)$$

の形を取る。フィッティングの結果、 $d_0 = 0.2$  ML、 $d_{\text{sat}} = 0.749$  ML、 $t_0 = 27.8$  s、 $\tau = 76.7$  s を得た。 $d_0$  は酸素添加アニール開始時におけるグラフェン層数である。得られた飽和層数  $d_{\text{sat}} = 0.749$  ML は同一アニール条件におけるグラフェン膜厚  $0.63$  ML<sup>[2]</sup> とよく一致している。

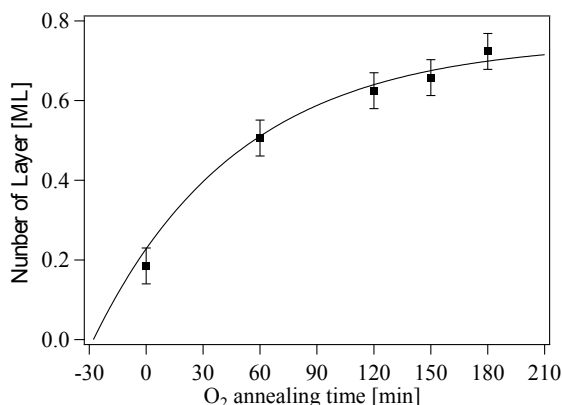


図 4. 微量酸素雰囲気下における 1000°C での熱処理時における 3C-SiC(111)/Si(111) 薄膜上グラフェン層数の時間発展

こうして得られたグラフェン化の時定数  $\tau = 76.7$  s 及びアニール温度  $T = 1273$  K をアレニウスの活性化式

$$1/\tau = \nu e^{-E_a/kT} \quad (4)$$

に当てはめ、頻度因子  $\nu$  として典型的な値である  $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$  を用いると、活性化エネルギー  $E_a = 3.51 - 3.76$  eV を得た。この値は SiC 結晶の Si-C 結合解離エネルギー  $3.66 \pm 0.09$  eV<sup>[6]</sup> に近く、SiC 結晶からのグラフェン形成過程が Si-C 結合の解離によって律速されることを示唆する。得られた活性化エネルギーを用いて 1100°C フラッシュアニール時のグラフェン形成時定数を求めると  $\tau = 6.89$  s を得る。これより 1100°C フラッシュアニールで図 4 の初期グラフェン膜厚 ( $d_0 \sim 0.2$  ML) を得る時間を求めると 2.14 s となるが、この値は、フラッシュアニールの延べ時間が数秒である事実と矛盾しない。

#### 結論：

微量酸素添加がグラフェンの低温形成に有効であることが、これまで報告のある 3C-SiC(111) 面のみならず 3C-SiC(100) 面においても示された。また酸素添加によって GOS グラフェン形成温度が低温化されることにより、グラフェン形成の kinetics をリアルタイム XPS で評価することに成功した。しかし酸素添加 GOS グラフェンの品質は剥離グラフェンや SiC 基板を用いたエピタキシャルグラフェン、あるいは酸素無添加の通常 GOS グラフェンのそれと比べ今だ劣っており、今後、品質向上のためのグラフェン形成パラメータの最適化が必要である。

#### 参考文献：

- [1] M. Suemitsu, et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** 311 (2009).
- [2] K. Imaizumi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 070105 (2011).
- [3] Y. Song and F. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 1864 (2005).
- [4] K. V. Emtsev, et al., *Phys.Rev.B* **77**,155303 (2008).
- [5] J. F. Watts and J. Wolstenhole “An introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES” WILEY (2003).
- [6] R. R. Reddy, T. V. R. Rao, R. Viswanath, *Astrophysics and Space Science*, **189** 29 (1992).

#### 謝辞：

The synchrotron radiation experiments were performed at the BL23SU of SPRING-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No.2010B3878, No.2011B3876).

©JASRI

(Received: May 13, 2015; Early edition: June 22, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)