

## 負の熱膨張を利用したグラフェン化に成功 ～ 900°Cから液体窒素 (-196°C) に投入して急冷することで、 炭素原子層をグラフェン化 ～

名古屋大学大学院工学研究科(研究科長:新美 智秀)の乗松 航(のりまつわたる)助教、中国内モンゴル民族大学の包 建峰(ほうけんほう)講師、名古屋大学シンクロトン光研究センター伊藤 孝寛(いとうたかひろ)准教授、名古屋大学未来材料・システム研究所の楠 美智子(くすのみちこ)教授らの研究グループは、**グラフェンの負の熱膨張率を利用して、炭素原子バッファ一層を 900°Cから液体窒素温度 (-196°C) に急冷することによるグラフェン化に成功**しました(図 1)。

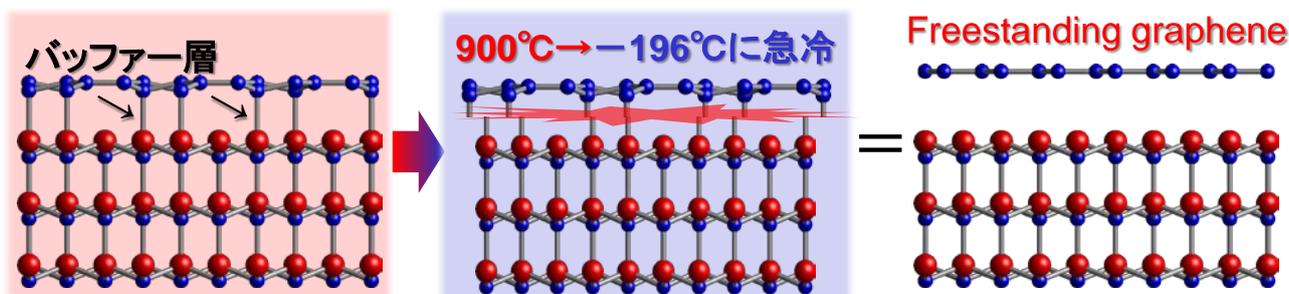


図 1 バッファ一層の急冷によるグラフェン化

原子一層分の炭素材料であるグラフェンは、究極的な高キャリア移動度を持つことから、次世代半導体材料として期待され、その発見者には 2010 年ノーベル物理学賞が授与されました。

炭化珪素 (SiC) を高温で加熱すると、熱分解により Si 原子が昇華し、表面にグラフェンとほぼ同じ構造を持つバッファ層と呼ばれる炭素原子層(図 1 の青い炭素原子の層)が形成されます。このバッファ層中の炭素原子は、矢印で示すように基板と結合を残しています。このバッファ層上にグラフェンを作製すると、グラフェン中の電子が、バッファ層中の原子の熱振動により散乱され、温度が高いほど移動度\*1 が低下することが問題でした。

ところで、グラフェンは負の熱膨張係数を持つことが知られています。すなわち、加熱すると収縮し、冷却すると膨張します。一方で、典型的な基板材料の一つである SiC は、他のほとんどの物質と同じように正の熱膨張係数を持ちます。このことは、SiC 上に形成した、グラフェンとほとんど同じ構造を持つバッファ層を冷却すると、バッファ層は膨張し、SiC 基板は収縮することを示唆しています。そのため、この変化を急激に起こす、すなわち急冷処理を施すことで、バッファ層と SiC の結合が物理的に切断され、バッファ層がグラフェン化すると期待されます。結合が切断されれば、グラフェンは基板上から freestanding した状態となり、基板原子の熱振動が抑制され、上述した温度上昇に伴う移動度低下が抑制されることも期待されます。

研究グループは実際、**900°Cに加熱したバッファー層試料を、-196°Cの液体窒素中に投入して急冷することで、バッファー層がグラフェン化**することを見出しました。得られたグラフェンは、**5x5mm<sup>2</sup>**の基板全体にわたって非常に均一な単層グラフェンで、基板による歪みからも解放されており、正孔伝導を示すことがわかりました。さらに重要なことに、グラフェンの大きな問題であった、熱振動による電子の散乱が劇的に低減されていることも明らかになりました。

従来、類似した効果を得るためには、爆発性のある高純度水素ガス中で**600°C以上**に加熱する必要があり、非常に危険を伴うものでした。本研究における技術を用いることで、そのような危険を生じることなく、温度上昇に伴う移動度の低下を抑制することが可能です。

本技術は、名古屋大学により特許を出願済みです(特開 2016-155712)。

さらに本手法では、**絶縁性の基板である SiC ウェハ全面に、freestand したグラフェンを作製**することができます。従って、グラフェンのエレクトロニクス応用には非常に大きな貢献を果たすことが期待されます。

この研究成果は、**2016 年 11 月 8 日付**(米国東部時間)米国科学雑誌「**Physical Review Letters**」オンライン版に掲載され、**Editor's Suggestion** に選ばれました。

この研究は、以下の事業による支援を受けて行われました。

旭硝子財団若手継続 Grant

研究題目:「超高移動度・高機能 SiC 表面上グラフェンの研究」

研究代表: 乗松 航(名古屋大学大学院工学研究科)

研究期間: 2012~2014 年

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)

領域名: 原子層科学 (No. JP25107002、代表者: 齋藤 理一郎(東北大学))

計画研究: グラフェン関連原子層の新規合成法および大面積合成法の開発

研究代表: 楠 美智子(名古屋大学未来材料・システム研究所)

研究期間: 2013~2018 年

## 【ポイント】

- ① **900°C**から液体窒素温度(**-196°C**)に急冷することで、炭素原子バッファー層をグラフェン化することに成功。
- ② 急冷グラフェンは、**5x5mm<sup>2</sup>**サイズの基板全体にわたって均一な単層かつ単結晶で、基板由来の歪みを持たず、正孔伝導を示し、基板や界面層による電子のフォノン散乱が劇的に低減された。
- ③ 絶縁性基板全面に、**freestand**した単結晶単層グラフェンを作製可能であり、グラフェンによる次世代超高速エレクトロニクス応用の道を切り開くことが期待される。

## 【研究背景】

グラフェンは、原子 1 層分の厚さを持つ 2 次元炭素物質であり、室温で  $140,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの究極的な高キャリア移動度を持っていることから、次世代半導体材料として期待されています。実際、グラフェンを初めて単離して電気伝導測定を行った研究者らは、2010 年ノーベル物理学賞を受賞しました。グラフェンのエレクトロニクス応用には、絶縁性基板上全面に、単結晶の単層グラフェンを成長する必要があります。SiC 熱分解法と呼ばれる方法では、図 2 に示すように、SiC を不活性ガス雰囲気中で加熱することで Si のみが昇華し、残存した C 原子がグラフェンを自発的に形成します。その顕著な特徴は、絶縁性基板である SiC ウェハ全面に、均一な単結晶単層グラフェンを形成できる点です。

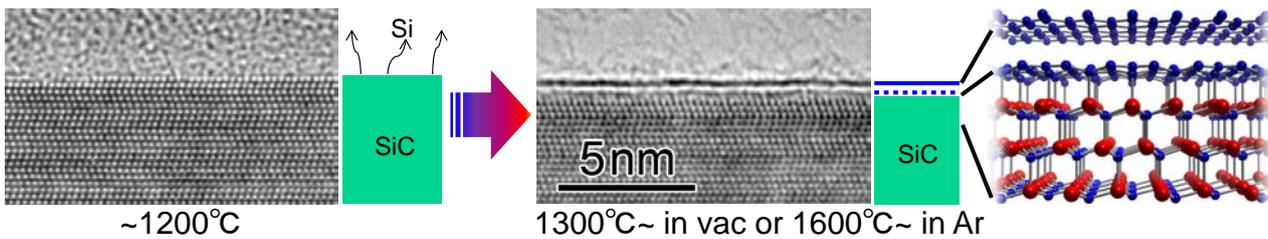


図 2 SiC 熱分解法によるグラフェン成長。電子顕微鏡像中、グラフェンは暗い線状コントラストとして観察される。構造モデルにおいて、赤がシリコン原子、青が炭素原子。

SiC 上グラフェンには、グラフェン/SiC 間の界面に、図 2 中に青い破線で示すバッファー層と呼ばれる炭素原子層が存在します。バッファー層において、面内の原子配列はグラフェンとほぼ同一であるものの、一部の炭素原子が真下のシリコン原子との間に強い共有結合を持っており、この層は電気伝導に直接的には寄与しません。グラフェン中を伝導する電子は、このバッファー層中の原子の振動(格子振動、フォノン)によって散乱され、温度上昇と共に移動度が低下し、電気抵抗も増加してしまうことが知られています。

この問題を解決する最も単純な方法は、バッファー層を除去することです。その方法として、2009 年に水素インターカレーション法が報告されました(C. Riedl, et al., Phys. Rev. Lett., 103, 246804 (2009).)。この方法ではまず、図 1 左図に示すようにバッファー層のみを形成し、これを高純度水素雰囲気中で  $600^\circ\text{C}$  程度に加熱します。これにより、バッファー層中の炭素と真下のシリコンの結合が切断され、シリコンと水素が結合を持ち、結果として、バッファー層はグラフェンと化します。これは freestand した状態(基板から自立して浮いた状態)と呼ばれています。また、ちょうどその 1 年前に、freestand したグラフェン、いわゆる”suspended graphene”において、当時としては過去最高の移動度である  $120,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  が報告されており(K. I. Bolotin, et al., Phys. Rev. Lett., 101, 096802 (2008).)、基板との結合を持たないグラフェンの重要性が認識されていました。ただし、上述の水素インターカレーション法では、爆発性のある水素ガスを用いており、よりシンプルな手法が必要でした。

## 【経緯と内容】

以上のような背景の中で、乗松 航助教は、2010 年頃に開催された海外での国際会議において、グラフェンが負の熱膨張係数を持つ(K. V. Zakharchenko, et al., Phys. Rev. Lett., 102, 046808 (2009).)という興味深い発表を聞きました。その内容は、グラフェンは加熱すると収縮し、冷却すると膨張するというものです。それまで、一般的な材料は正の熱膨張を持ち、加熱すると膨

張るのが当たり前だと思っていたことから、この内容は衝撃的でした。このことを、帰国のための飛行機の中で反芻していたところ、「熱膨張」というキーワードを介して、ふと子供の頃に呼んだ漫画の 1 シーンが思い出されました。それは、泥棒の漫画であり、高価な銅像を盗み出そうというシーンです。銅像は、台座に固定されており、台座ごと盗むには、2 トンもの重さがあるため不可能でしたが、銅像と台座の材質は異なっており、特に熱膨張率が 2 倍近く違っていました。このため、台座をガスバーナーで温めることで、銅像が台座から外れ、盗みに成功するというものでした。このシーンを思い出すと同時に、頭の中で、「銅像」と「台座」の関係が、「バッファー層」と「SiC 基板」の関係と結び付けました。すなわち、SiC 上にバッファー層を作製した試料に対して、急激な温度変化を与れば、両者の結合が物理的に切断され、freestand したグラフェンができるのではないか、という仮説が生まれました。次に、急激な温度変化を与える実験方法を考えました。乗松助教が学生時代に所属していた研究室には、合金の研究を行っているグループがありました。そのグループでは、合金の高温相における結晶構造を室温で観察するために、試料を石英管中に真空封入して千数百°Cに加熱し、それを 0°Cの氷水中に落として管を割り、急冷処理を施していました。そこで、これを参考にした実験を試みました。ただし、グラフェンの表面に水分子が吸着すると、それによって電子状態が変化してしまうため、それを防ぐ必要があります。そのため、氷水ではなく、不活性な液体窒素中に投入して急冷することを考えました。図 3 が、その模式図と実際に用いた実験器具です。

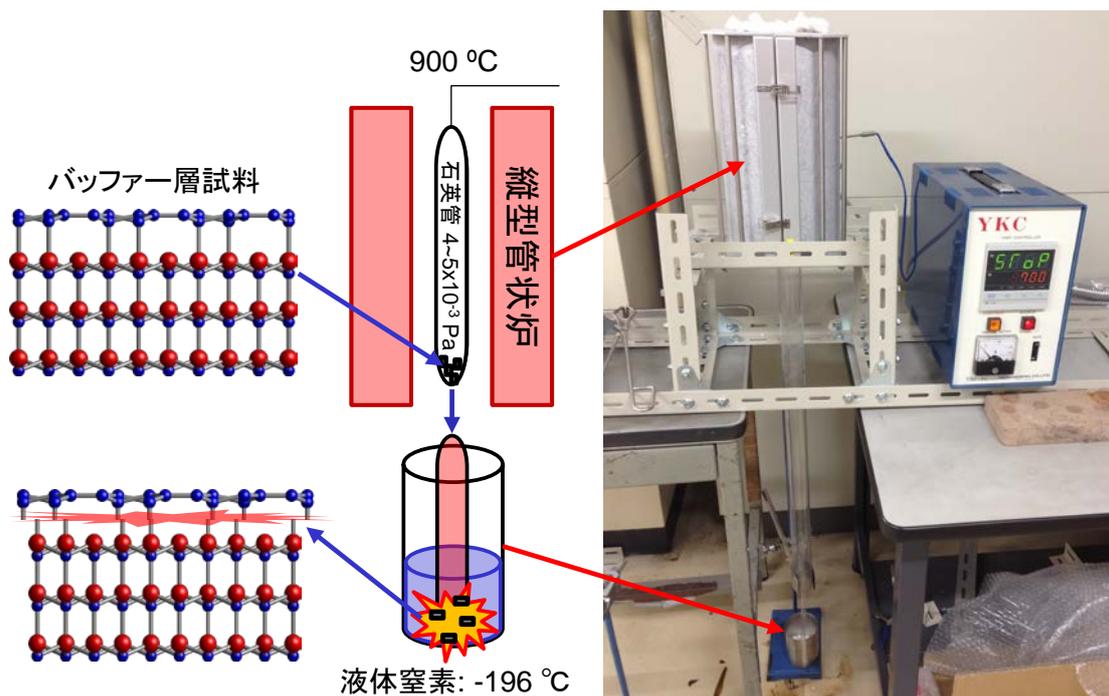


図 3 急冷実験の模式図と用いた装置。

共同研究者であり当時学部生であった岩田寛君が、この装置の原型を組み立て、効果については半信半疑ながらも実験を行いました。その結果、800°C以上の温度から液体窒素温度(-196°C)に急冷することで、グラフェンの移動度が 3 倍以上に向上し、キャリアタイプが電子からホール<sup>2</sup> になることを見出しました。岩田君はさらに、得られた試料を透過型電子顕微鏡<sup>3</sup> を用いて観察し、グラフェンが実際に基板から離れていることを自らの目で直接明らかにしました。

その後、包 建峰研究員は、5x5mm<sup>2</sup> サイズの基板全体に均一なバッファー層試料を作製する

ことに成功し、同じ実験を行いました。彼は当初、岩田君と同様にこの実験に対して懐疑的であり、そんなことが本当に起こりうるものかという苛立ちを実験にぶつけ、石英管を液体窒素中に怒りを込めてたたきつけるようにしたところ、予想以上に高い効果が得られることを発見しました。実際の冷却速度を測定することは困難であるものの、 $900^{\circ}\text{C}$ から $-196^{\circ}\text{C}$ まで2,3秒程度で冷却されていると見積もられます。一方で、同じ降温を10秒程度以上の時間をかけて行っても、効果は全くないことがわかりました。包研究員はさらに、得られたバッファ層急冷グラフェン試料に対して電気伝導測定を行った結果、基板や界面によるフォノン散乱が劇的に低減しており、移動度は温度が上昇しても低下しないことを明らかにしました。

包研究員の作製した高品質な試料を用いて、グラフェンの均一性と電子状態を明らかにするために、伊藤 孝寛准教授と共に角度分解光電子分光測定<sup>\*4</sup>を行いました。(図4にその結果を、グラフェンのエネルギーバンド構造<sup>\*5</sup>と共に示します。)

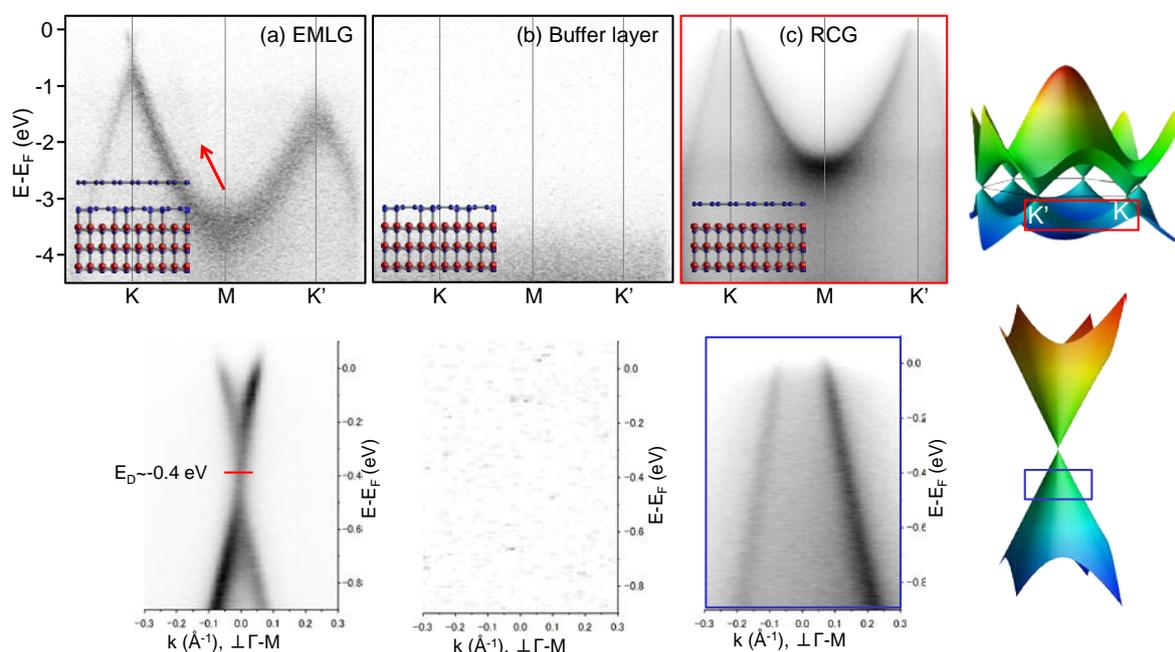


図4 角度分解光電子分光測定結果。(a) 通常のSiC上グラフェン、(b) SiC上バッファ層、(c) バッファ層急冷グラフェン。右図には、グラフェンのエネルギーバンド構造図を示す。上段が $\pi$ バンド全体像、下段がフェルミエネルギー付近の拡大像。

図(a)は、通常のSiC上グラフェン(Epitaxial Monolayer Graphene, EMLG)であり、(b)はバッファ層試料、(c)は、(b)のバッファ層試料を $900^{\circ}\text{C}$ から液体窒素温度に急冷した試料(Rapidly-Cooled Graphene, RCG)のものです。右側に示すグラフェンのバンド構造において、赤い四角で示す範囲が上段、K点と呼ばれる点付近を拡大したものが下段です。通常のグラフェンでは、直線的なバンドが、 $-0.4\text{eV}$ 付近で交差しています。この交差点はDirac点( $E_D$ )と呼ばれ、Dirac点がフェルミエネルギー( $0\text{ eV}$ )より低いことは、グラフェンが電子ドーピングされていることを意味しています。グラフェンのバンドは、右下図のような円錐状をしており、Dirac coneと呼ばれています。一方、バッファ層試料では、この範囲に明瞭なバンドは存在しません。これは、バッファ層が電気伝導に積極的には寄与しないことを意味します。バッファ層急冷グラフェンRCGでは、Dirac点はフェルミエネルギーより高エネルギー側に位置し、グラフェンがホールドーピングされていることがわかります。ここで、一本のK点に対称的な線形分散が観測されていることから、単層の単

結晶グラフェンであることが示唆されます。このバンドの傾きから見積もったフェルミ速度は、約  $1.3 \times 10^6$  m/s であることがわかります。これは、ホールが秒速約 1,300km で伝導できることを意味しています。

以上の結果から、バッファ層急冷グラフェン RCG は、基板全体にわたって構造的にも電子状態的にも均一な単層グラフェンであり、ホールドーピングされていて、基板によるフォノン散乱が劇的に低減していることが明らかになりました。

### 【成果の意義】

急冷法を用いることで、従来用いられていた、爆発性のある水素ガス中での処理を必要とせず安全に、高品質かつ均一な絶縁性基板上 freestanding グラフェンを作製することが可能です。この技術は、名古屋大学から特許出願・公開済み(特開 2016-155712)です。

本成果により、グラフェンによる次世代超高速エレクトロニクス応用の道を切り開くことが期待されます。

### 【用語説明】

#### \*1 移動度

固体中の伝導電子の動きやすさを示す物理量。単位電場当たりの電子の平均速度に対応。グラフェン中における移動度は極めて高いことが知られ、高速動作トランジスタを作製することができる。

#### \*2 電子とホール

電気伝導は、負電荷を持つ電子あるいは正電荷を持つホール(正孔)の運動により生じる。

#### \*3 透過型電子顕微鏡

試料を透過した電子線を用いて観察する顕微鏡。原子配列を直接観察することが可能。

#### \*4 角度分解光電子分光測定

固体表面の電子状態(エネルギーバンド構造)を直接観察することができる手法。

#### \*5 エネルギーバンド構造

固体中における電子の運動量(あるいは波数)とエネルギーの関係を示す図。高移動度を含むグラフェンの特徴は、K点における線形分散に由来する。

### 【論文名】

この研究成果は、2016年11月8日付(米国東部時間)米国科学雑誌「Physical Review Letters」オンライン版に掲載され、Editor's Suggestion に選ばれました。

題目: Synthesis of freestanding graphene on SiC by a rapid-cooling technique (急冷法による SiC 上自立グラフェンの作製)

著者: Jianfeng Bao, Wataru Norimatsu, Hiroshi Iwata, Keita Matsuda, Takahiro Ito, and Michiko Kusunoki(包建峰、乗松航、岩田寛、松田敬太、伊藤孝寛、楠美智子)

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.205501>