

SiC 上グラフェンの  
デバイスプロセスに関する研究  
Study of device fabrication process for  
graphene epitaxially grown on SiC

平成 27 年 3 月博士(工学)申請

徳島大学大学院  
先端技術科学教育部システム創生工学専攻  
電気電子創生工学コース

呉 龍錫

## 目次

第 1 章 序論 .....	1
1-1 研究背景 .....	1
1-1-1 グラフェン .....	1
1-1-2 グラフェンの作製法 .....	2
1-2 SiC 上グラフェン .....	5
1-2-1 SiC の種類と構造 .....	5
1-2-2 SiC(0001)の熱分解によるグラフェンの成長 .....	7
1-2-3 SiC 上グラフェンの特徴的な電子物性 .....	9
1-3 本研究の目的 .....	13
1-3-1 SiC 上グラフェンの基板の選択的エッチングプロセスの最適化 .....	13
1-3-2 オゾン処理による SiC 上グラフェンのキャリア密度制御 .....	17
1-4 本論文の構成 .....	19
第 2 章 SiC 上グラフェンの成長と評価 .....	23
2-1 SiC 上グラフェンの成長技術 .....	23
2-1-1 SiC 基板の選択 .....	23
2-1-2 SiC 基板の洗浄 .....	23
2-1-3 超高速赤外線アニール装置による SiC 上グラフェンの成長 .....	23
2-2 SiC 上グラフェンの評価技術 .....	26
2-2-1 顕微ラマン分光法によるグラフェンの評価 .....	26
2-2-2 走査プローブ顕微鏡による SiC 上グラフェンの評価 .....	29
2-2-3 van der Pauw 法による SiC 上グラフェンの電気的特性の評価 .....	31

第 3 章 SiC の選択的ウェットエッチング関連の実験方法 .....	38
3-1 試料作製プロセスの流れ .....	38
3-2 SiC の選択的ウェットエッチングの実験構成.....	41
3-3 パターン領域における照射 UV 光の強度分布の測定 .....	42
3-4 エッチングレートの測定とグラフェン架橋構造の評価 .....	42
第 4 章 グラフェンを形成した SiC 基板の選択的ウェットエッチン グに対する UV 光の光強度の影響.....	45
4-1 UV 光照射による SiC 上グラフェンへの欠陥導入の検証 .....	45
4-2 SiC のエッチングレートの UV 光強度に対する依存性 .....	47
4-3 ウェットエッチング後のグラフェン構造 .....	48
4-4 SiC 上架橋グラフェンのラマンスペクトルによる評価 .....	51
4-5 まとめ .....	54
第 5 章 SiC 上グラフェンに対するオゾン処理実験.....	57
5-1 本研究で用いたオゾン処理装置の概要 .....	55
5-2 オゾン処理実験を行った試料 .....	58
5-3 オゾン処理の条件 .....	60
5-4 オゾン処理前後の電気的特性の評価.....	60

第 6 章 オゾン処理による SiC 上グラフェンのキャリア密度制御.....	62
6-1 オゾン処理による SiC 上グラフェン中の多数キャリアの変調.....	62
6-2 オゾン処理と純水洗浄による多数キャリアの可逆変化 .....	61
6-3 オゾン処理時間の累積に伴うキャリア密度と移動度の変化 .....	65
6-4 グラフェン原子密度中のカウンタードーピング物質密度の割合 .....	68
6-4 まとめ.....	69
第 7 章 総括 .....	71
謝辞.....	73
関連業績.....	75

# 第1章 序論

## 1-1 研究背景

### 1-1-1 グラフェン

グラフェン(Graphene)とは、グラファイトの単原子層に相当する  $sp^2$  結合の炭素(C)原子のシート状の物質である(図 1.1)。フラーレン( $C_{60}$ )やカーボンナノチューブといった  $sp^2$  結合の C 原子によって構成されるナノカーボン材料の母材料でもある[1]。

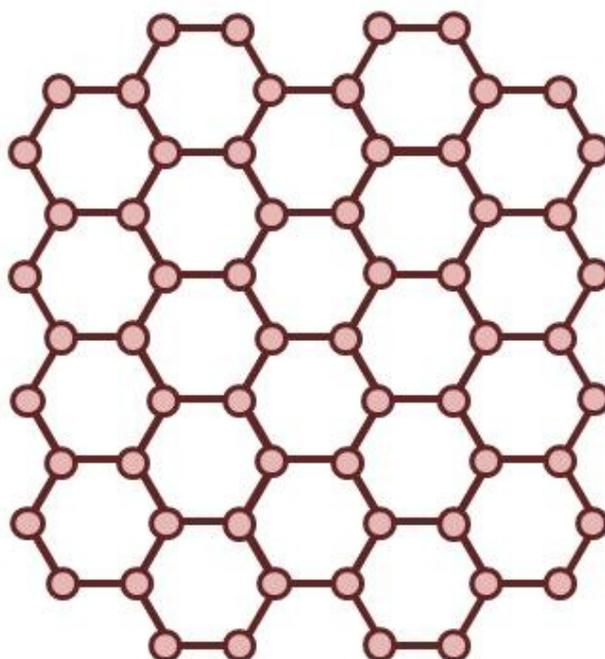
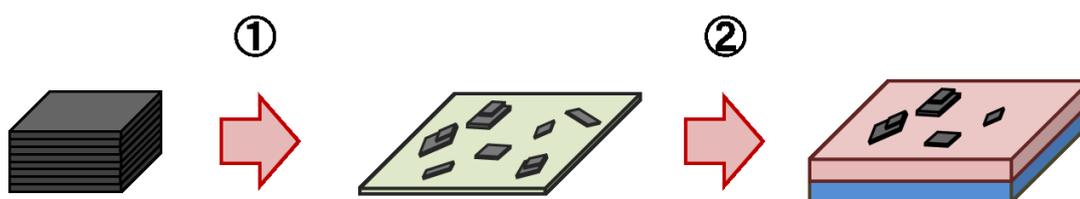


図 1.1 グラフェン

グラフェンは室温下において  $15,000$  [ $cm^2/Vs$ ]、 $5K$  の低温下において最大  $200,000$  [ $cm^2/Vs$ ]と、非常に高いキャリア移動度を示す事が報告されている[2][3]。特に後者の値は現在のエレクトロニクスの主力材料であるシリコン(Si)のキャリア移動度の約  $100$  倍に相当する。グラフェンはこの優れた電気的特性に加えて熱的・化学的に安定で無害な事から、集積化技術による高性能化が限界に近づきつつある既存の半導体材料に代わる未来のエレクトロニクス材料の有力候補として注目を集めている。

## 1-1-2 グラフェンの作製法

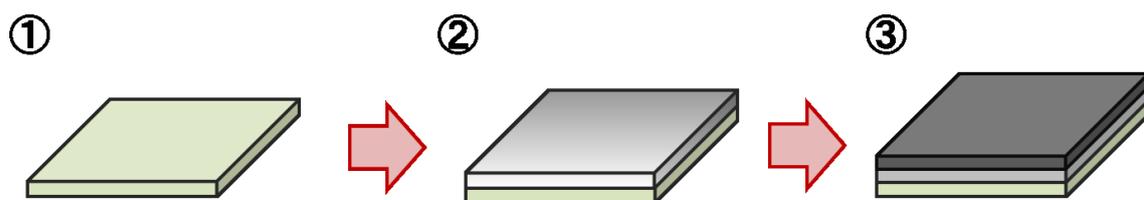
グラフェンは理論的には古くからその存在が予測されていたものの、実験的な試料の作製は長らく実現されなかった。2004年に Geim と Novoselov らがスコッチテープを用いて高配向性黒鉛(Highly-oriented pyrolytic graphite: HOPG)より単原子層を剥離して任意基板上へ転写する手法(機械的剥離法)を開発した事により、グラフェンがきわめて簡単に作製できる材料である事が示された(図 1.2)[2]。グラフェンの物性およびデバイスに関する報告の大半は、機械的剥離法によって作製されたグラフェン試料を用いて観測された結果である[1-3]。機械的剥離法は単結晶グラフェンを簡素なプロセスで得る事が出来るが、得られるグラフェンのサイズは最大数百  $\mu\text{m}^2$  に限定されており、グラフェンデバイスの特性を大きく左右する層数均一性の制御が困難である。よって、機械的剥離法はグラフェンのエレクトロニクス産業への応用を実現し得る手法とは言い難い。



- ① テープによりグラファイトから原子層を剥離
- ② 任意基板( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )へ転写

図 1.2 機械的剥離法によるグラフェンの作製

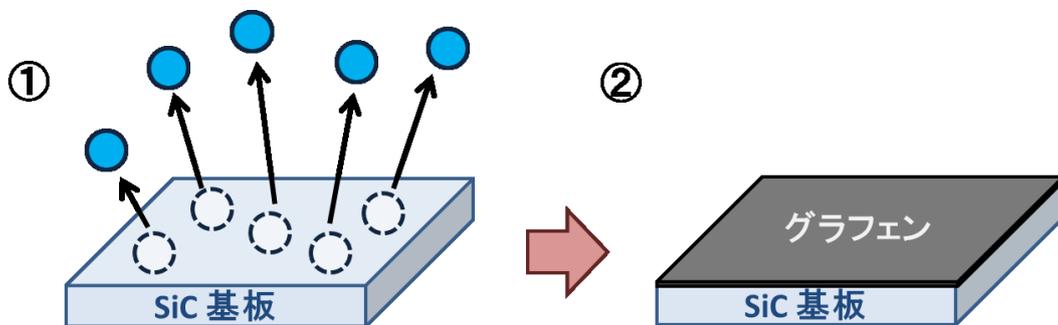
グラフェンのエレクトロニクス産業への応用を実現するためには、大面積かつデバイスプロセスに高い親和性を有するグラフェンを得られる手法を確立する事が望ましい。大面積のグラフェンを形成する代表的な手法が化学気相成長法(Chemical vapor deposition: CVD)である(図 1.3)[5-8]。任意基板上に触媒金属薄膜(Ni, Cu, Co 等)を形成し、メタン( $\text{CH}_4$ )等の炭素含有ガスを熱分解する事で触媒金属に炭素を固溶させると、冷却時に炭素が触媒金属上に析出して触媒金属の結晶方位に対してエピタキシャルなグラフェンが形成する。CVD 法では触媒金属の種類や熱分解条件の組み合わせによって、形成するグラフェンの層数均一性を制御する事が可能である。一方で形成されるグラフェンの結晶方位は触媒金属に対してエピタキシャルな関係にある事から、CVD 法において単結晶グラフェンを形成するためには単結晶の触媒金属が必要があり、そのためにグラフェンの結晶性制御のし難さが課題となっている[7][8]。また、CVD グラフェンの応用には触媒金属からの剥離と他基板への転写が必要であるが、そのプロセスの際にグラフェンの損傷を招く事が知られている[9]。



- ① 任意基板上に触媒金属(Co, Cu, Ni)形成
- ②  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガスを熱分解して触媒金属に炭素を固溶させる
- ③ 冷却時に炭素が触媒金属上に析出してグラフェンを形成

図 1.3 CVD 法によるグラフェンの作製

CVD 法以外で大面積のグラフェン形成が可能でありエレクトロニクス応用に有利な手法としては、2004 年に Berger らによって報告された炭化ケイ素(Silicon Carbide: SiC)熱分解法が挙げられる[10]。この手法は単結晶 SiC の表面(主に(0001)面や(0001-)面など)を超高真空中もしくは不活性ガス(Ar, N<sub>2</sub> 等)雰囲気中[11]で高温加熱する事によって Si 原子を脱離させ、表面に残留した C 原子が下地の SiC に対してエピタキシャルなグラフェンを形成する手法である(図 1.4)。こうして出来たグラフェンは SiC 上グラフェンと呼ばれる。



①SiC基板表面を高温加熱するとSi原子が熱脱離

②表面に残留したC原子がグラフェンを形成

図 1.4 SiC 熱分解法

SiC 熱分解法は CVD 法と同様にグラフェンの層数均一性の制御が可能であり、またウェハースケール以上の単結晶グラフェンを最も容易に得る事が出来る手法である。グラフェンの形成に用いる単結晶 SiC は近年になって次世代パワーデバイス材料の有力候補として需要が高まっており、その高品質化と低価格化が進んでいる事はこの手法に追い風といえる。一方で SiC 上グラフェンは基板との結合力が強く剥離転写が困難であるが、SiC は絶縁性が高くデバイス基板として利用可能であり剥離転写プロセスを必要としない[12]。以上の特徴から、SiC 熱分解法はエレクトロニクス応用に最も有利なグラフェン作製法であると考えられている。

## 1-2 SiC 上グラフェン

本研究ではグラフェンのエレクトロニクス応用を目的として、SiC 上グラフェンを研究対象としている。ここでは SiC 上グラフェンの主な特徴について述べる。

### 1-2-1 SiC の種類と構造

グラフェン形成の基板として用いる SiC は Si: 50%, C: 50% の組成を有する IV-IV 族化合物半導体であり、11% のイオン性を有する共有結合結晶である。SiC 結晶では Si-C 原子間距離が 0.189 nm と短く、結合エネルギーが高い(約 4.5 eV)。そのダイヤモンドに次ぐ高い硬度、そして高い熱伝導度と熱的・化学的な安定性から、工業的には研磨・研削材や耐火材、放熱材などとして利用されている。一方、半導体としてみると、その強い原子間結合力は広いバンドギャップ(2.23~3.26 eV)と高い絶縁破壊電界強度をもたらしており、耐環境半導体または電力用パワー半導体への応用が期待されている[13]。

SiC は c 軸(0001)方向に対して多様な積層構造をとるポリタイプを有する結晶として知られており、ポリタイプによって異なる物性を示す。図 1.4 に SiC の 3C, 4H, 6H のポリタイプを示す。ここで、数字はユニットセルの積層数を示し、C は Cubic(立方晶)、H は Hexagonal(六方晶)をそれぞれ意味する。一般には 4H および 6H の基板の購入が可能であり、グラフェンの形成にも主にそれらが使用されている。

SiC 基板表面の極性とオフ角度はグラフェンの形成に大きな影響を及ぼす重要なパラメータである。表面の極性について、主に成長面として用いられるのは、先にも述べたように Si 終端面(0001)と C 終端面(0001-)である。オフ角度は表面を数度の角度で切断することにより得られ、原子レベルで見ると表面はステップ・テラス構造となる。このような面では特異な成長モードやナノ構造の形成が期待されている[14]。本研究では 4H-SiC (0001) on-axis 基板 (Cree 社製)をグラフェンの形成に使用した

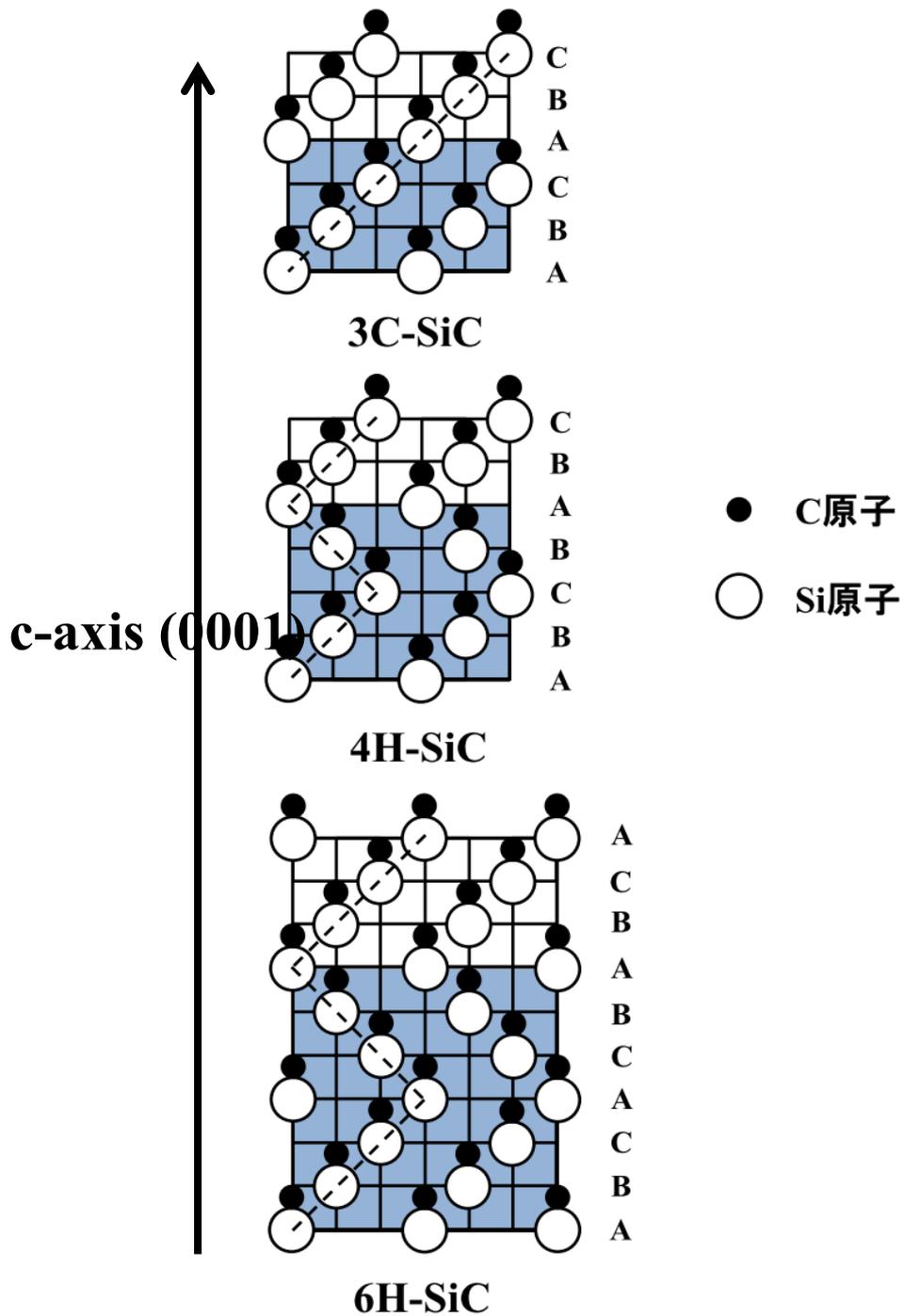


図 1.5 3C-, 4H-, 6H-SiC の積層構造の模式図

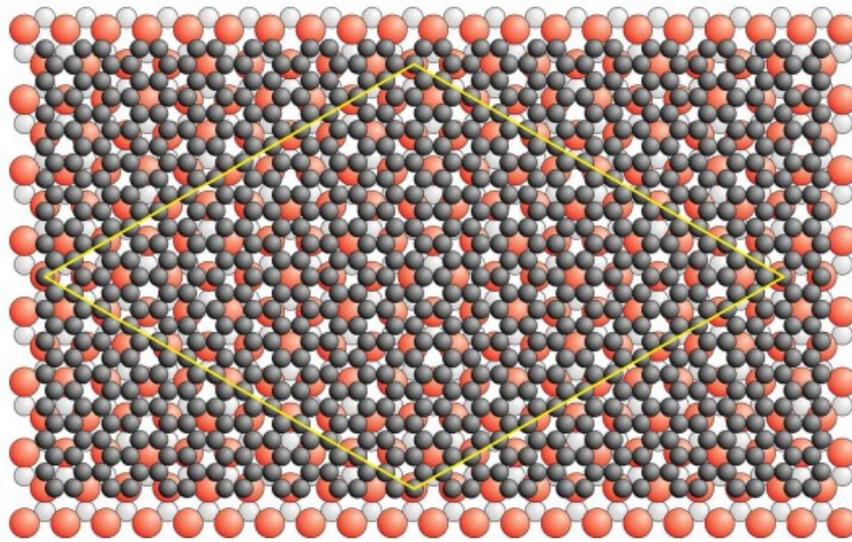
同図における”A, B, C”の表記は、六方最密充填構造における  
3種類の原子の占有位置(Si-C 対に相当)を意味している。

(参考文献[13]より引用)

## 1-2-2 SiC(0001)の熱分解によるグラフェンの成長

現在までに明らかになっている SiC (0001)の熱分解によるグラフェンの成長メカニズムについて述べる。SiC を超高真空中もしくは不活性ガス雰囲気下で高温加熱すると最表面の Si 原子の再配列構造が形成される。加熱する事によって Si 原子が選択的に脱離し、残った C 原子が自己組織的に  $sp^2$  結合の層であるグラフェンを形成する。しかし、SiC(0001)の熱分解において最初に形成される C 原子層は SiC(0001)の Si ダングリングボンドと周期的な  $sp^3$  結合を形成することによって安定な状態にあるカーボン再配列構造( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ )構造)である(図 1.6 と 1.7 中間)。この構造は SiC(0001)に対して  $30^\circ$  回転した状態で安定化しており、下地に対してエピタキシャルの関係にある。1 層目のグラフェンとも考える事が出来るが、基板と強く結びついているため電氣的に不活性で導電性が非常に低く、電子物性的にはグラフェンとしては見なされておらず、グラフェンの層数として数えないのが通例であり、バッファ層と呼ばれる事が多い。本論文でも以降、バッファ層と呼ぶ。

SiC(0001)がバッファ層によって覆われた後、さらに Si 原子が熱脱離する事によってバッファ層と SiC の界面に新たなバッファ層が形成する。これにより最初のバッファ層は SiC(0001)より切り離されて 1 層目のグラフェンが形成され、1 層グラフェン/バッファ層/SiC 基板という構造になる(図 1.7 右端)。このように SiC(0001)を熱分解すると、Si 原子の熱脱離によるバッファ層のエピタキシャル形成と、その切り離しによって単結晶のグラフェンが得られる[16]。1 層グラフェンの形成以降も Si 原子の熱脱離が進行する事によってグラフェン形成プロセスを繰り返し、グラフェンの層数が 2 層、3 層と増加していく事となる。Si 原子の熱脱離は加熱時の雰囲気や温度・時間等の条件の最適化によって制御が可能である。



-  C in  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  layer
-  C in SiC bilayer
-  Si in SiC bilayer

図 1.6 SiC(0001)に形成された $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 構造  
 图中的黄色いひし形で囲まれている領域は構造の単位胞を示す。  
 (参考文献[15]より引用)

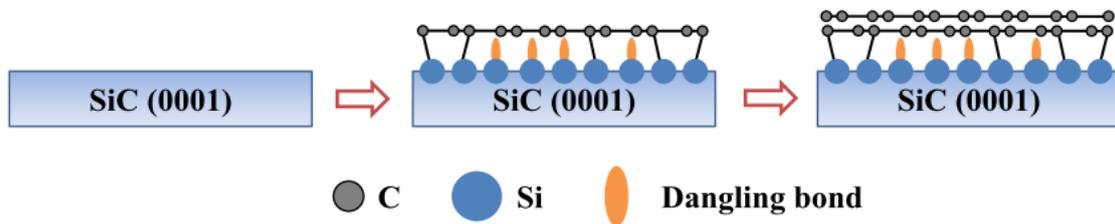


図 1.7 SiC(0001)における単層エピタキシャルグラフェンの成長過程  
 左から SiC 基板の加熱による Si 原子の脱離 $\Rightarrow(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 構造が形成する $\Rightarrow$   
 さらに Si 原子が脱離して次の $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 構造が形成して最初の構造が  
 SiC(0001)より切り離されて 1 層目のグラフェンとなる。

### 1-2-3 SiC 上グラフェンの電気的特性

SiC 上グラフェンは基板との強い相互作用により、一般的に広く研究で用いられている SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写されたグラフェンとは異なる電気的特性を示す事が知られている。ここでは SiC(0001)に成長した SiC 上グラフェンについて、現在まで分かっている特性について述べる。

Emtsev らは角度分解光電子分光法 (Angle Resolved Photo-Electron Spectroscopy: APRES)を用いて観察した SiC(0001)上に形成したバッファ層とグラフェンの K 点付近のエネルギー分散曲線を報告している(図 1.8)[15]。バッファ層ではグラフェンと同じように束縛エネルギー5 eV から 24 eV の間にかけて  $\sigma$  バンドが観察されるが、グラフェンのようにフェルミ準位近傍(K 点)には  $\pi$  バンドを持たず、 $g_1$  と  $g_2$  の二つの局在状態があるのみである。このように、バッファ層は伝導に寄与する状態を持たない。

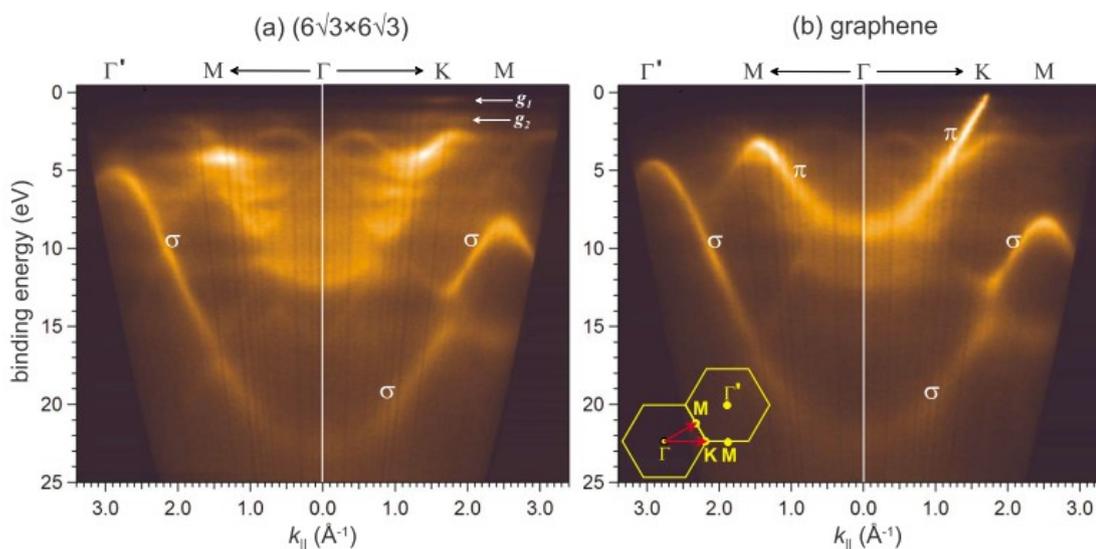


図 1.8 SiC(0001)上グラフェンの角度分解光電子分光(ARPES)スペクトル

(a) ( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ )構造のスペクトル (b) 1層グラフェンのスペクトル

(参考文献[15]より引用)

図 1.9 には Ohta らによって報告された SiC(0001)上に形成した単層および2層グラフェンのフェルミ準位近傍の ARPES のスペクトルを示す[17]。SiC 上で形成されたグラフェンにおいてもグラフェン特有の線形かつ伝導バンドと価電子バンドがディラック点で結合した電子状態[18]が観察されているが、SiC 上以外で形成されたグラフェンと異なり、ディラック点( $E_D$ )の位置がフェルミ準位より 0.4 eV 下側にシフトしており n 型となっている。これはバッファ層からのグラフェンに対する電子ドーピングに起因すると考えられている[19]。

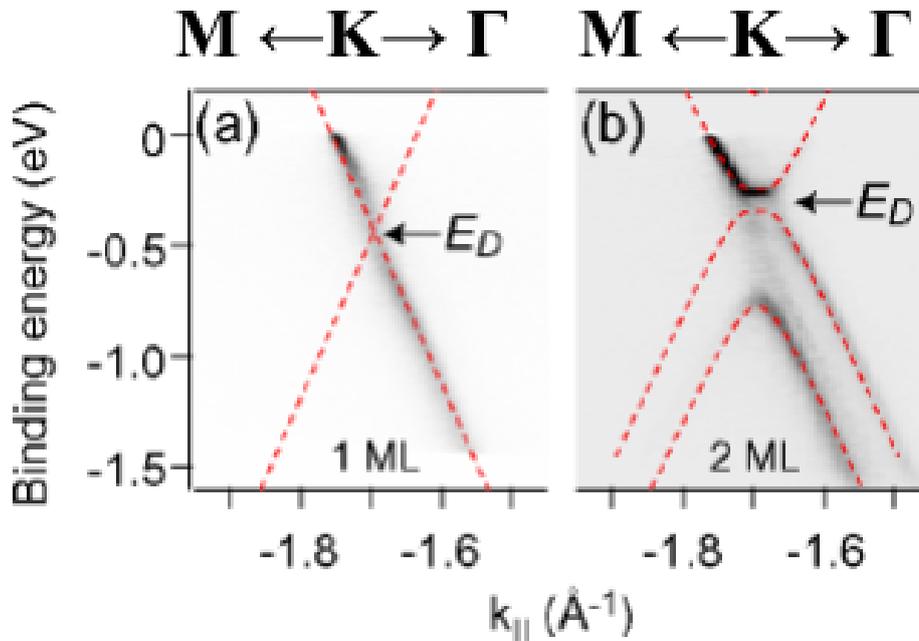


図 1.9 SiC(0001)上グラフェンのフェルミ準位近傍の ARPES スペクトル

(a) 単層グラフェンのスペクトル (b) 2層グラフェンのスペクトル

(参考文献[17]より引用)

SiC からのグラフェンに対する電子ドーピングは、SiC 上グラフェンのデバイスの特性に大きな影響を与える。Tanabeらは SiC(0001)上に形成した1層と2層が混在するグラフェンを図 1.10 に示すトップゲート式の電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor: FET)に加工して、その特性を報告している[12]。

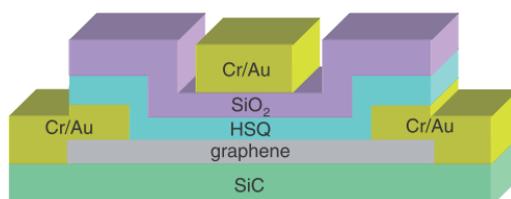


図 1.10 SiC(0001)上グラフェンのトップゲート式 FET

(参考文献[12]より引用)

図 1.11(a)と(b)に SiO<sub>2</sub>/Si 基板上的剥離グラフェンの FET[20]と SiC 上グラフェンの FET[12]の低温下における縦抵抗値のゲート電圧依存性をそれぞれ示す。グラフェン FET は電荷中性点を境界として n 型と p 型の両極性動作を示す。FET の縦抵抗値のゲート電圧に対する依存性は、電荷中性点において抵抗値が最大となるピーク状の特性を示す。このとき、中性状態のグラフェンは図 1.11(a)に示すようにゲート電圧 0V 付近において電荷中性点を示すが、n 型化している場合は負のゲート電圧で、p 型化している場合は正のゲート電圧でそれぞれ電荷中性点を示す。SiC 上グラフェンは図 1.11(b)に示すように負のゲート電圧 -40V において電荷中性点を示しており、この事は SiC からのグラフェンに対する電子ドーピングを示す。

図 1.12(a)と(b)に同じ FET で観測された低温下でのキャリア密度に対する移動度の変化を示す。剥離グラフェンの FET はキャリア密度が最小となる電荷中性点において最大 40,000 以上、キャリアがある状態でも約 10000 以上の移動度を示すのに対して、SiC 上グラフェンの FET は電荷中性点で最大 10,000 以上、キャリアがある状態で約 4000 であり剥離グラフェン FET より低い移動度を示す。SiC 上グラフェンの移動度低下の主要因は SiC 由来の電子ドーピングにあると考えられている。

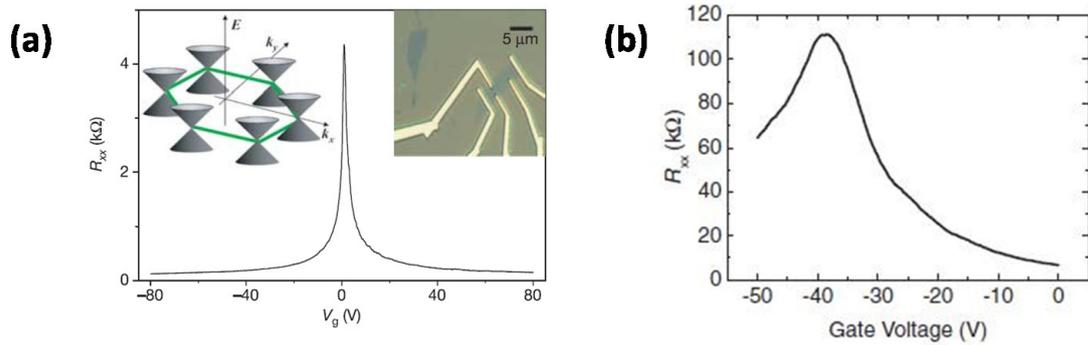


図 1.11 グラフェン FET の縦抵抗値のゲート電圧依存性

(a)  $T = 1.7\text{K}$  における  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に転写したグラフェンの FET の特性 [20]

(b)  $T = 2\text{K}$  における  $\text{SiC}$  上グラフェンの FET の特性 [12]

(参考文献[12][20]より引用)

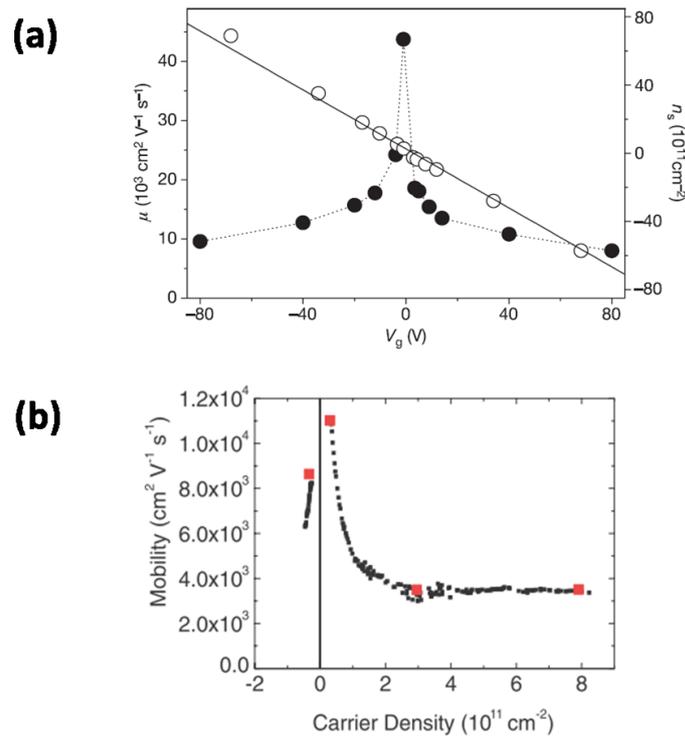


図 1.12 グラフェン FET のキャリア密度に対する移動度の変化

(a)  $T = 1.7\text{K}$  における  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に転写したグラフェンの FET の特性 [20]

(b)  $T = 2\text{K}$  における  $\text{SiC}$  上グラフェンの FET の特性 [12]

(参考文献[12][20]より引用)

### 1-3 本研究の目的

SiC 熱分解法により作製される SiC 上グラフェンはウェハースケール以上の層数均一性が高い単結晶グラフェンを比較的容易に得る事が出来、グラフェン作製に用いる SiC をデバイス基板として利用出来る事から、エレクトロニクス応用において大きなポテンシャルを秘めている材料であるが、それを十分に引き出すには至っていない。その最大の原因は前節において述べた SiC 基板由来の電子ドーピングによるグラフェンのキャリア移動度の低下である。SiC 上グラフェンは SiC と強く結合しているため、SiC より剥離して他の基板へ転写する事による問題解決は困難であり、よってそれ以外の SiC 上グラフェンの移動度増加のためのプロセスを提案する必要がある。

#### 1-3-1 SiC 上グラフェンの基板の選択的エッチングプロセスの最適化

本研究においてはまず SiC の基板効果を打ち消す事を目的として、グラフェンを成長した SiC 基板を選択的にエッチングして架橋グラフェンを作製するプロセスの最適化について検討した。架橋グラフェンとは、図 1.13(a)に示すように基板に形成した溝や穴に対してグラフェンをハンモックのように宙吊りにした構造であり、グラフェン固有の物性を探索する目的で利用される。Bolotin らは SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に形成した剥離グラフェンより作製した架橋グラフェンをデバイス化してその伝導特性を報告している。

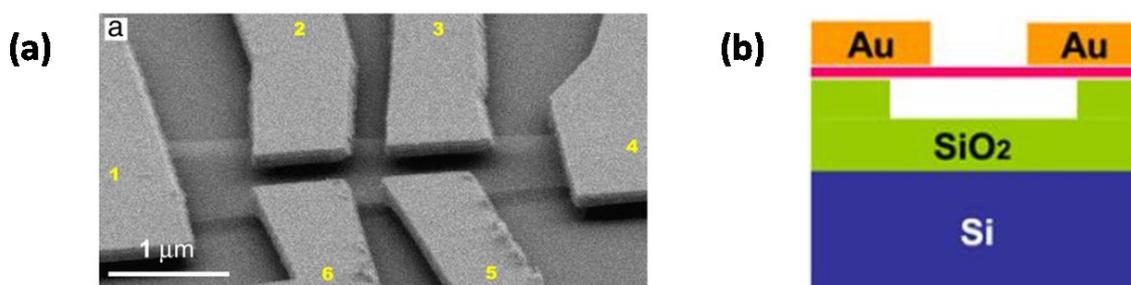


図 1.13 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に形成した剥離グラフェンから作製した架橋グラフェン

(a) 架橋グラフェン SEM 像 (b) 架橋グラフェンの断面図

(参考文献[21]より引用)

図 1.14 に SiO<sub>2</sub>/Si 基板上のグラフェンと架橋グラフェンで得られたそれぞれのデバイス特性の比較を示す。(a)に示す縦抵抗値のゲート電圧依存性より、架橋グラフェンは 0V において抵抗値が最大となる電荷中性点を示しており、中性化されている事を示している。アニールされた架橋グラフェンはそうでないものよりも鋭いピーク状の特性を示し、その移動度は(b)に示すように 10<sup>11</sup> オーダーのキャリア密度において 20,0000 cm<sup>2</sup>/Vs 以上となり、基板上にあるグラフェンよりも約 7 倍移動度が増加する。この特性の変化は基板由来の散乱やグラフェンと基板間界面の電荷不純物のドーピングが消失した事を示していると考えられている。

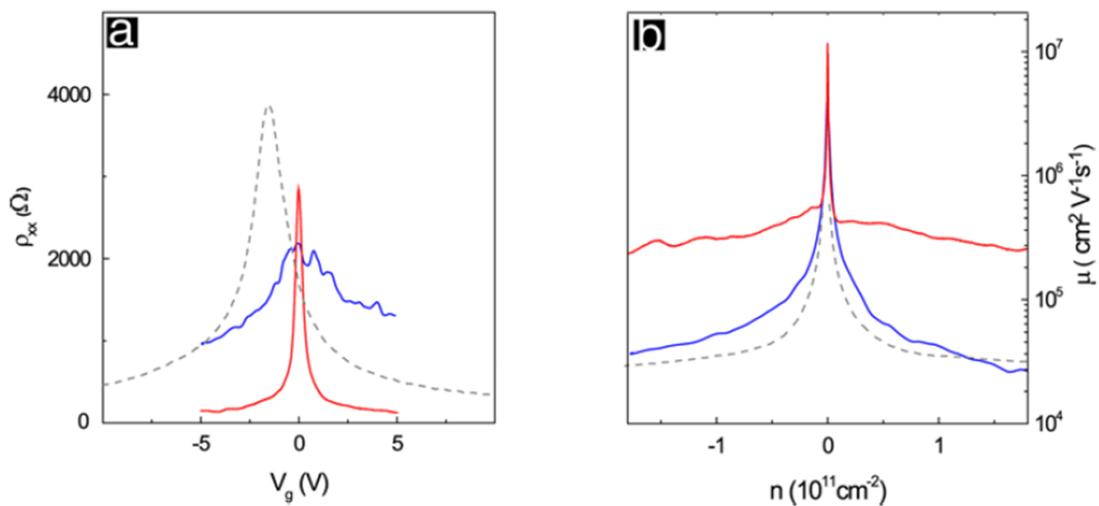


図 1.14 T = 5 K における SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンと架橋グラフェンのデバイス特性

(a) 縦抵抗値のゲート電圧依存性

(b) キャリア密度に対する移動度の変化

青と赤の実線はアニール前後の架橋グラフェンの特性を示し

灰色の破線は基板上グラフェンの特性を示す

(参考文献[21]より引用)

SiC 上グラフェンにおいても、グラフェンのパターニングと下地の SiC に対するウェットエッチング[22]の各プロセスをそれぞれ組み合わせて適用する事によって、図 1.15 に示すように SiC 上架橋グラフェンを作製した研究結果がいくつか報告されている[23-24]。架橋グラフェンを作製するための SiC 基板の選択的ウェットエッチングでは、希釈した KOH 水溶液中にパターニングされた SiC 上グラフェン試料を浸漬させ、それに電圧を印加して SiC と液中の水酸基間のエッチング反応を引き起こす。このとき、SiC に対して UV 光を照射して SiC 中に自由電子正孔対を生成する事でエッチング反応をアシストする手法(詳細な実験構成は 3 章にて述べる)が用いられている。

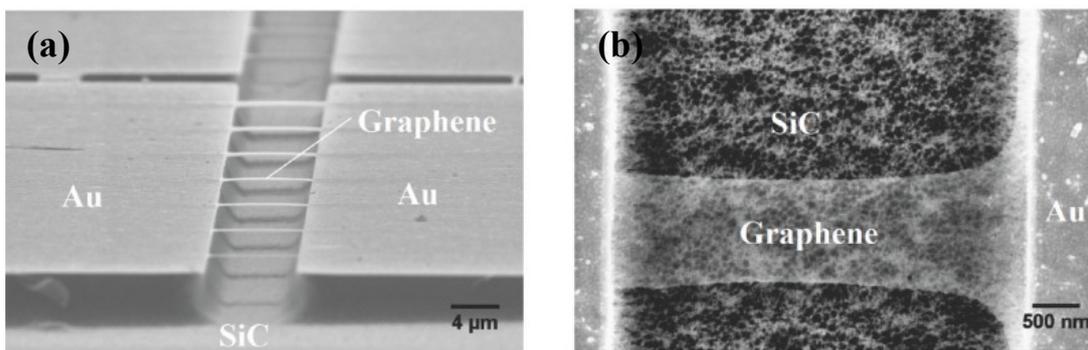


図 1.15 SiC 上グラフェンの下地の SiC を  
ウェットエッチングして作製した SiC 上架橋グラフェン

(a) 架橋構造アレイの SEM 像 (b) SEM で真上から観察した架橋構造

(参考文献[23]より引用)

SiC 基板の選択的ウェットエッチングプロセスによって、層数均一性が制御された単結晶の架橋グラフェンの実現と、基板効果によって抑制されている SiC 上グラフェン本来の伝導特性を引き出す事が期待されている。しかしながら、現状用いられているプロセスにおいては SiC 上架橋グラフェンの歩留まりは悪く、またその結晶性もウェットエッチング中のダメージによって劣化する事が問題となっている。

ウェットエッチング中のグラフェンに対するダメージの主要因として考えられるのが、エッチング反応をアシストするために試料に照射されている UV 光である。SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写された CVD グラフェンに対して真空中で UV 光を照射すると、図 1.16 に示すようにラマンシフト 1350 cm<sup>-1</sup> と 1600 cm<sup>-1</sup> にそれぞれ表れる D と G ピーク付近のラマンスペクトルが変化する事が Imamura らによって報告されている[25]。D と G ピークはそれぞれグラフェンの格子欠陥と結晶性に対応しており、UV 光の照射によって D ピークが増強して G ピークの形状がぼやけて減衰していく事から、UV 光照射によるグラフェンの結晶性の劣化を示している。

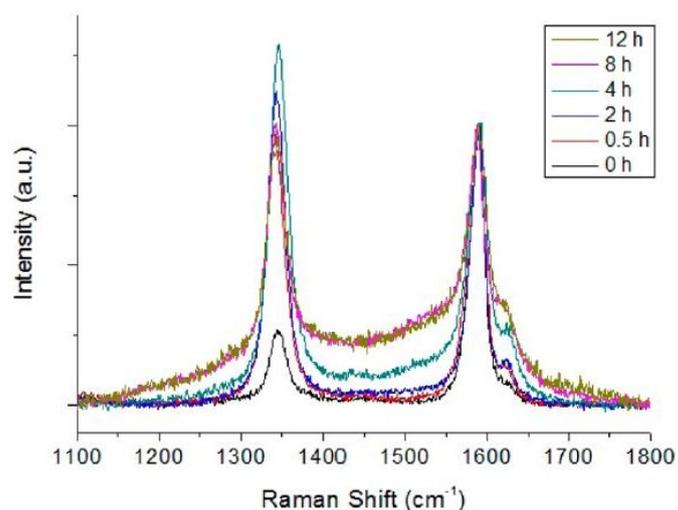


図 1.16 SiO<sub>2</sub> / Si 基板上に転写された CVD グラフェンで観測されたラマンスペクトルと UV 光照射によるその変化  
(参考文献[25]より引用)

以上に示した従来の研究報告を踏まえると、高品質な SiC 上架橋グラフェンを実現するため、ウェットエッチング中のグラフェンと SiC それぞれへの UV 光の影響を明らかにする必要がある。本研究では UV 光強度に対する SiC のエッチングレートの依存性、グラフェンの結晶性への影響、そして UV 光照射下で得た SiC 上架橋グラフェンの品質についてそれぞれ検討した。

### 1-3-2 オゾン処理による SiC 上グラフェンのキャリア密度制御

SiC 上グラフェンはグラフェン/SiC 基板界面のバッファ層からのキャリアドーピングの影響を強く受けるため、そのデバイスのキャリア移動度は、機械的剥離法で作製したグラフェンのデバイスの移動度よりも低い。また、その極性は電子ドーピングによって固定されるので、一般的に成長に用いられている半絶縁性(Semi-insulated: S.I.)や n-type の SiC に形成したグラフェンの極性は n 型となる。

SiC 上グラフェンのドーピングの中性化による移動度増加や極性の変調を目指して様々な試みがなされている。代表的なものとして、バッファ層と SiC の界面に水素をインタカレーションして切り離す事で、電子ドーピングの原因となっている界面構造を変化させたり[26]、アクセプタ分子を堆積する事などが挙げられる[27][28]。しかしながら、前者については処理によって試料面内における層数均一性の変化する事、後者についてはアクセプタ分子が大気中において不安定であるといった事などの問題を抱えている。

以上に述べた SiC 上グラフェンで検討された手法以外では、大気中での UV/オゾン処理下でグラフェンが改質する事によって p 型化する事が機械的剥離法によって作製されたグラフェン試料で報告されている。図 1.17 にグラフェンの改質のモデルを示す[29]。大気中においてグラフェンに UV 光を照射すると、大気中に含まれる酸素と水が分解されてオゾンと水酸イオンがそれぞれ発生し、グラフェンを構成する炭素と反応する事でフェノールやエポキシドを形成すると考えられている。

Zhang らは Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に転写したグラフェンのデバイスに UV/オゾン処理を行い、図 1.18 の(a)と(b)にそれぞれ示す処理前後のグラフェンで観測されたラマンスペクトルとデバイス特性の変化をそれぞれ報告している[30]。(a)より、処理時間が長くなるのに伴ってグラフェンの欠陥を示す D ピークの強度が増強し、結晶性を示す G ピークの形状は変化する。このラマンスペクトルの変化は UV/オゾン処理下でのグラフェン

の酸化を示していると考えられる。(b)より、処理前後で電荷中性点を示すデバイス抵抗の最大値は 10 V から 60 V に変化している。電荷中性点の正側へのシフトはグラフェンの p 型化を示すので、UV/オゾン処理下においてグラフェンが p 型化する事が分かる。この p 型化の原因についてはグラフェンの改質で出来た構造により電子が奪われる、処理下で何らかのアクセプタが吸着しているなどの議論がなされているが、正確な原因は分かっていない。

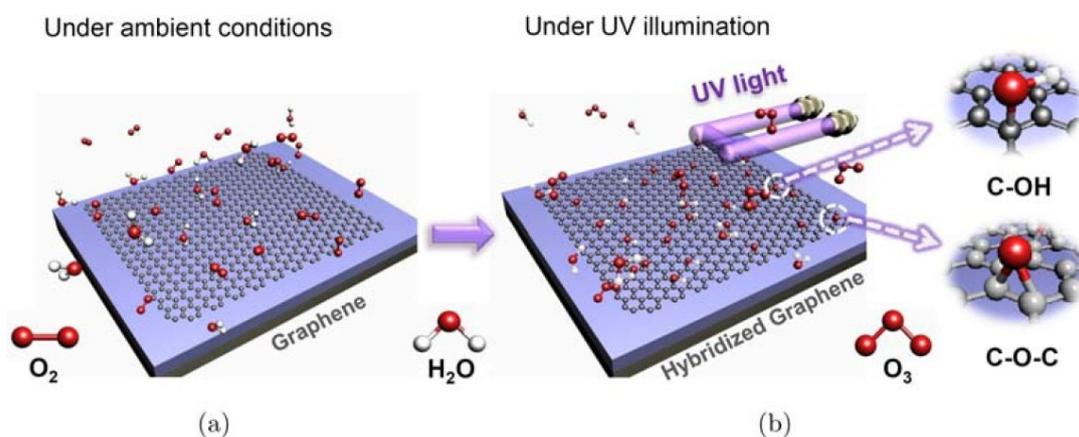


図 1.17 大気中における UV/オゾン処理下でのグラフェンの改質モデル

(参考文献[29]より引用)

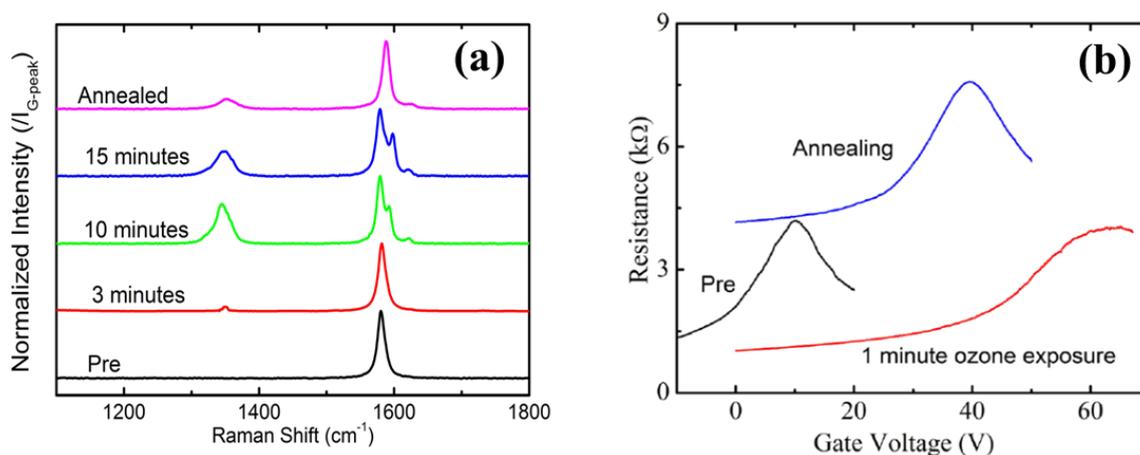


図 1.18 UV/オゾン処理下の SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンの改質とデバイス特性の変化

(参考文献[30]より引用)

(a) 処理前後のラマンスペクトル (b) デバイス抵抗値のゲート電圧依存性

現在まで SiC 上グラフェンに対する UV/オゾン処理を検討した結果は存在せず、SiC からの電子ドーピングを補償して中性化もしくは p 型化できるのか否かは明らかにされていない。また、Imamura らによって真空中であっても UV 照射下にグラフェンを置くと欠陥が形成される事が報告されているので[25]]、UV 照射とオゾンがもたらす効果はそれぞれ切り離して考える必要がある。よって、本研究では UV 光を用いずにオゾンを発生させて SiC 上グラフェンに曝露させる事で処理を行い、それによる SiC 上グラフェンのキャリア密度制御について検討した。

## 1-4 本論文の構成

ここで、本論文の構成について簡単に述べる。第 1 章(本章)では主なグラフェンの形成法と、我々が研究対象としている SiC 上グラフェンの特徴、そして本研究の目的について述べた。第 2 章では SiC 上グラフェン試料の作製技術と評価技術について述べる。第 3 章では本研究において用いたプロセスや実験方法の概略について述べる。第 4 章では UV 光照射による KOH 水溶液中の SiC 上グラフェンへの欠陥形成の有無の検証結果、SiC のエッチングレート UV 光強度に対する依存性とエッチング後のグラフェン構造の評価結果を述べて考察を行う。第 5 章では SiC 上グラフェンへのオゾン処理実験の概要について述べる。第 6 章ではオゾン処理による SiC 上グラフェンの多数キャリアタイプとキャリア密度の制御についての結果と考察を述べる。最後に第 7 章で本研究のまとめを行う。

## 参考文献

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nature Materials 6, 183 (2007).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Science 306, 666 (2004).
- [3] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer: Solid State Commun. 146, 351, (2008).
- [4] <http://grapheneindustries.com/?Products>
- [5] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff: Science 324, 1312 (2009).
- [6] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong: Nano Lett. 9, 30 (2009).
- [7] H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, and S. Mizuno: Nano Lett. 4, 7407 (2010).
- [8] B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, and S. Mizuno: Carbon 50, 57 (2012).
- [9] J. Kang, S. Hwang, J. Kim, M. Kim, J. Ryu, S. Seo, B. Hong, M. Kim, and J. Choi: Nano Lett. 6, 5360 (2012).
- [10] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer: J. Phys. Chem. B 108, 19912 (2004).
- [11] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller: Nature Materials 8, 203 (2009).

- [12] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Hibino: Appl. Phys. Express 3, 075102 (2010).
- [13] 松波弘之. 他 「半導体 SiC 技術と応用」(第 2 版). 日刊工業新聞社 pp. 9-23. (2011)
- [14] 齊木幸一朗. 他 「グラフェンの機能と応用展望 II」. シーエムシー出版 pp. 83-91. (2009)
- [15] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, and L. Ley: Phys. Rev. B 77, 155303 (2008).
- [16] H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, and H. Yamaguchi: Appl. Phys. Exp. 2, 065502 (2009).
- [17] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg: Phys. Rev. Lett. 98, 206802 (2007).
- [18] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim: Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).
- [19] S. Y. Zhou, G. -H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. -H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara: Nature Mater. 6, 770 (2007).
- [20] Y. Zhang, Y. Tan, H. Stormer, and P. Kim: Nature 438, 201 (2005).
- [21] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer: Solid State Commun. 146, 351 (2008).
- [22] M. Kato, M. Ichimura, E. Arai, and P. Ramasamy: Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4233 (2003).
- [23] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman: Nano Lett. 9, 3100 (2009).
- [24] M. Takamura, K. Furukawa, H. Okamoto, S. Tanabe, H. Yamaguchi, and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. 52, 04CH01 (2013).

- [25] G. Imamura, and K. Saiki: *J. Phys. Chem. C* 118, 11842 (2014).
- [26] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke: *Phys. Rev. Lett.* 103, 246804 (2009).
- [27] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. Maude, Th. Seyller, and H. Weber: *Phys. Rev. B* 81, 195434 (2010).
- [28] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke: *Phys. Rev. B* 81, 235401 (2010).
- [29] F. Gunes, G. Han, H. Shin, S. Lee, M. Jin, D. Duong, S. Chae, E. Kim, F. Yao, A. Benayad, J. Choi, and Y. Lee: *NANO* 6, 409 (2011).
- [30] E. Zhang, A. Newaz, B. Wang, C. Zhang, D. Fleetwood, K. Bolotin, R. Schrimpf, S. Pantelides, and M. Alles: *Appl. Phys. Lett.* 101, 121601 (2012).

## 第 2 章 SiC 上グラフェンの成長と評価

### 2-1 SiC 上グラフェンの成長技術

#### 2-1-1 SiC 基板の選択

本研究では、SiC の選択的ウェットエッチングの研究においては定電流の印加時に比較的コンタクトを取り易い 4H-SiC n-type、オゾン処理による電子物性変調の研究においては比較的絶縁性が高い 4H-SiC Semi-insulated(S.I.)をそれぞれ使用した(Cree 社製)。基板の面方位は(0001)の on-axis とした。また、基板をアニール装置のサセプターに入れる事が出来るようにおおよそ 10 mm 角に分割して使用した。

#### 2-1-2 SiC 基板の洗浄

SiC 上グラフェンの成長は基板の高温加熱によって行う。そのため、基板表面に有機物が付着したままの状態で行うと、有機物が燃焼しグラフェンへの欠陥導入や不整な成長を招く危険性がある。従って、グラフェンの成長前に SiC 基板を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.5 : 1)の混合溶液(ピラニア溶液)に 5 分間浸漬して溶液の酸化力によって基板表面の有機物を除去し、さらにピラニア溶液により形成された酸化膜を HF 水溶液(純水に対して濃度約 1%)に 1 分間浸漬する事によって除去した。それぞれの溶液への浸漬後は 20 分間純水で洗浄した。

#### 2-1-3 超高速赤外線アニール装置によるグラフェン成長

超高速赤外線アニール装置 SR-1800(サーモ理工社製)の加熱機構部の概要図を図 2.1.1 に示す。赤外線ランプより放射された赤外線がゴールド楕円ミラーによって反射されて SiC 基板を置いたサセプター(グラファイト製)に集光される事により試料が加熱される。試料の温度は放射温度計によって計測し、その温度データをフィードバックする事によって温度制御を行う。最高到達温度や昇温速度といった細かい温

度制御が可能であり、それらに対して強い依存性がある SiC 上グラフェンの成長層数の制御に適した装置である[1]。

洗浄を終えた SiC 基板は減圧 Ar 雰囲気下(100 Torr)で短時間の昇温の後、目標温度に到達させて加熱した。図 2.1.2 の(a)と(b)にそれぞれ 4H-SiC n-type と S.I.の加熱プロセスを示す。n-type の試料は 1 分間の昇温で目標温度 1750 °C に到達させて 5 分間その温度を維持しながら加熱し、その後自然冷却した。S.I.の試料は図に示すように 2 段階の昇温を経て目標温度に到達させたのちに同じよう加熱・冷却した。この時、加熱温度は 1600 ~1700°C、昇温レートは 6~7°C/s、加熱時間は 1~25 分間で試料によって調整した[1]。

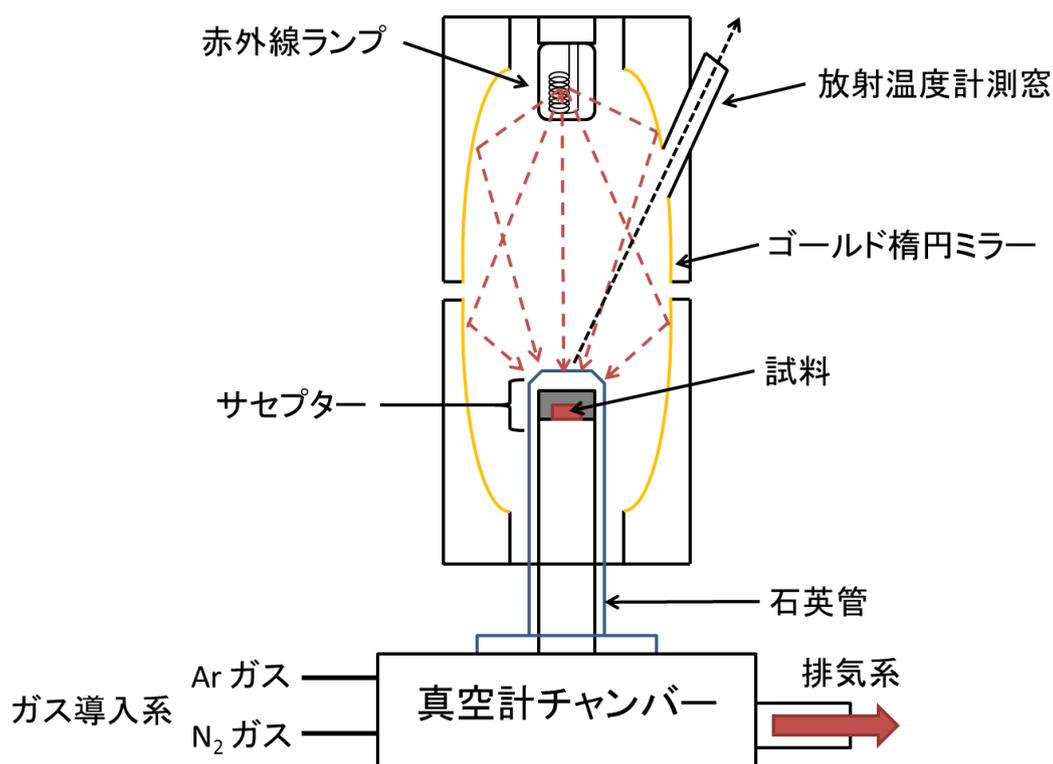


図 2.1.1 SR-1800 加熱機構部 概要図

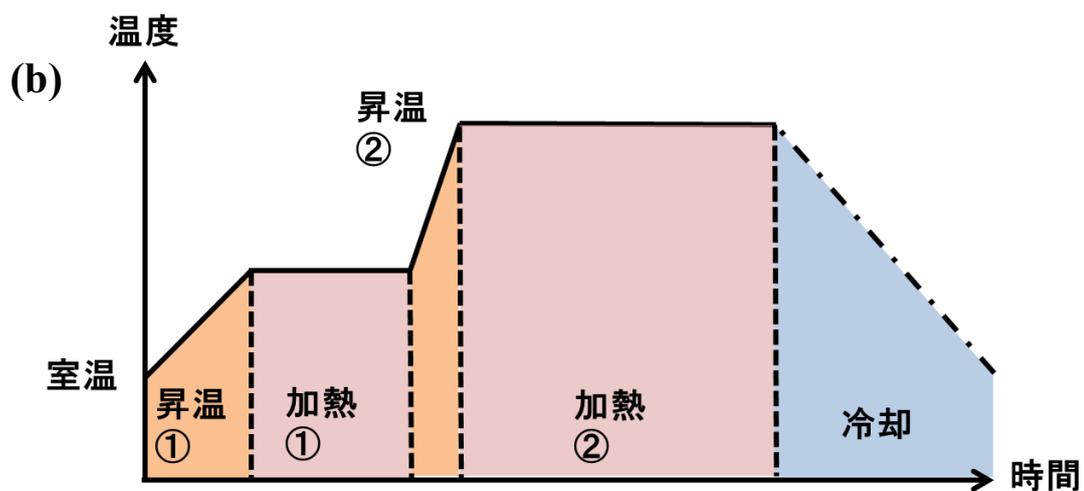
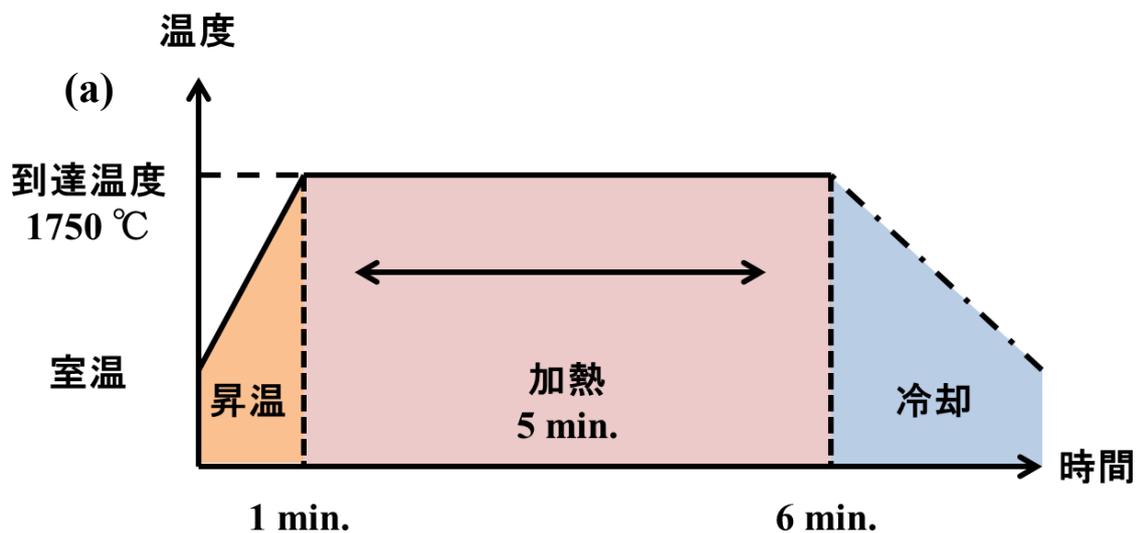


図 2.1.2 SiC 基板の加熱プロセス

(a) 4H-SiC n-type の加熱プロセス

(b) 4H-SiC S. I.の加熱プロセス

## 2-2 SiC 上グラフェンの評価技術

### 2-2-1 顕微ラマン分光法によるグラフェンの評価

顕微ラマン分光法は物質に対する入射光と散乱光の振動数の差(ラマンシフト)を測定する事によって、物質の分子構造や化学結合の状態に関する知見を得る分光法であり、ナノカーボン材料の研究においては必要不可欠な評価法である。グラフェンは炭素原子が  $sp^2$  結合をなした構造であるゆえ、同様の構造を持つグラファイトやカーボンナノチューブと共通のラマンピークを示す[2-6]。図 2.2.1(a)と(b)に Grafらによって測定された  $SiO_2/Si$  基板上に剥離転写した単層および2層グラフェンのラマンスペクトル(励起波長:532nm)をそれぞれ示す。図中においてグラフェンの結晶性を評価する上でよく利用されるピークは、D バンド( $\sim 1350cm^{-1}$ )、G バンド( $\sim 1600cm^{-1}$ )、D'バンド( $\sim 2700cm^{-1}$ )の3つである。D'バンドは  $G'$ 、2D 等の呼称があるが、本文では以下 2D と呼ぶことにする。次にそれぞれのピークの特徴について述べる。

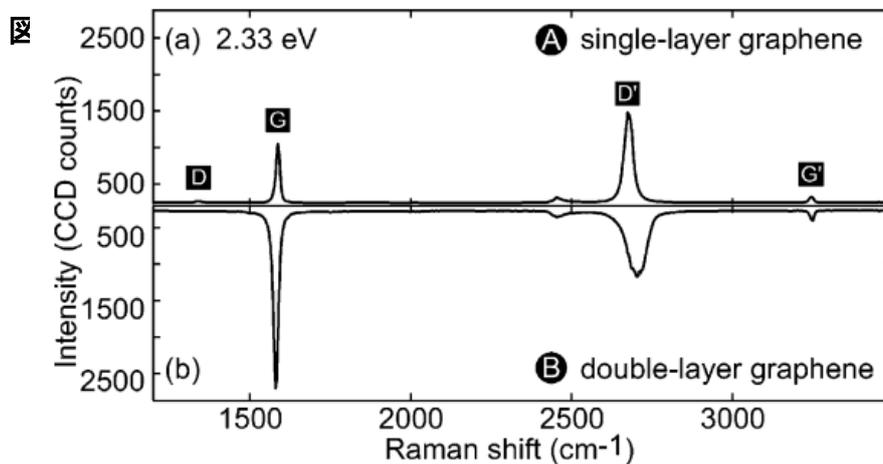


図 2.2.1  $SiO_2/Si$  基板上に剥離転写したグラフェンのラマンスペクトル

(a) 単層グラフェンのラマンスペクトル

(b) 2層グラフェンのラマンスペクトル

(参考文献[5]より引用)

## ・Gバンド

波数 1580~1600  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピークであり、炭素の  $\text{sp}^2$  結合のブリュアンゾーン中心である  $\Gamma$  点において、面内横光学(in-plane Transverse Optical Mode: iTO)モードのフォノンと縦光学(Longitudinal Optical: LO)モードのフォノンが縮退する事により現れる。図 2.2.2(a)に示すように他のピークと異なって 1 次過程によるラマン散乱である。グラフェンの評価においては、2D バンドとのピーク強度比や面積比よりグラフェンの層数やキャリア密度[7]を評価する際に利用される。一般的に単層グラフェンにおいては 2D バンドのほうが強度が大きく、2 層以上のグラフェンでは G バンドのほうが強度が大きい。また、そのピークが現れる波数はグラフェンへの応力印加によって生じるひずみにより定量的にシフト(引張応力で低波数側、圧縮応力で高波数側)する事が知られている[8]。

## ・Dバンド

波数 1350  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピークであり、図 2.2.2(b)に示すようにブリュアンゾーンの K 点と K' 点間における 2 次過程のラマン散乱によって現れる。フォノンが関与する非弾性散乱は 1 次のみであり、残りは電子のエネルギー変化(波数の変化)を伴わないグラフェン格子の欠陥による弾性散乱である[3]。グラフェンの欠陥量が多くなるほどそのピーク強度は大きくなるため、グラフェンの結晶性やダメージの評価に用いられる[9]。また、グラフェン格子の端部(エッジ)において増強する事が知られている[10]。

## ・2Dバンド

波数 2700  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピークであり、D バンドと同じく K 点と K' 点間の 2 次過程のラマン散乱により現れる。図 2.2.2(c)に示すように全て iTO フォノンが関与する非弾性散乱であり波数の変化を伴う。欠陥が存在しない場合は現れない D バンドと異なり、2D バンドは  $\text{sp}^2$  炭素結合の物質においては G バンドに匹敵するかそれ以上の

強度のピークとして現れる。

2D バンドは、グラフェン層数の増加に伴ってフォノンバンドの本数も増加するため、その過程はより複雑なものになり、ピークの成分も遷移の数だけ増加する。よって、グラフェンの層数評価においてはそのピーク半値幅の変化がよく参照される。前述の通り G バンドとのピーク強度比または面積比はグラフェン評価の重要な指標となっている。また、2D バンドのピーク位置は応力ひずみに対して G バンドよりも波数が大きくシフトする事が知られている[11]。

本研究では Renishaw 社製の顕微ラマン分光器 in-Via Reflex を用いて励起波長 532 nm、レーザー焦点径約 1  $\mu\text{m}$  でラマンスペクトルを測定した。

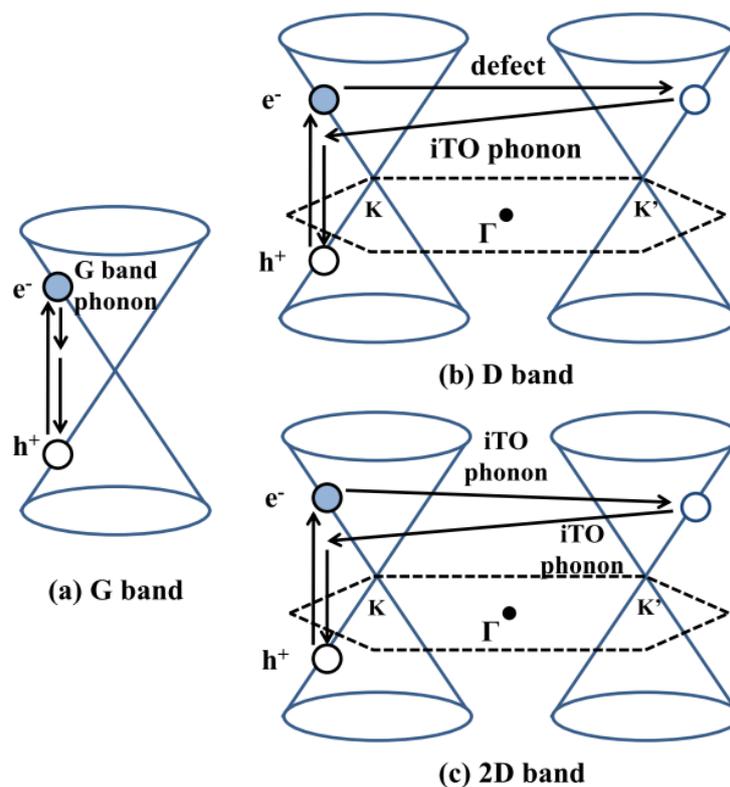


図 2.2.2 単層グラフェンにおける各ラマンピークの過程

(a) G バンドの過程 (b) D バンドの過程 (c) 2D バンドの過程

(参考文献[6]より引用)

## 2-2-2 走査プローブ顕微鏡による SiC 上グラフェンの評価

SiC 上グラフェン試料の表面形態と形成されたグラフェン層数を評価する手法として、走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy:SPM)は有効である。前者の場合は形状像を、後者の場合はグラフェンの層数変化に応じて位相のコントラストが変化する事から位相像を参照する。ただし、位相差は層数に対して定量性があるわけではなく、あくまでも画像内における相対的な変化を示している事に注意する必要がある。よって、SPM 像から層数を同定するには SPM 像と顕微ラマン分光法によって測定されたスペクトルを照合して、試料における支配的なグラフェン層数を把握しておく必要がある[1]。

図 2.2.3 に、ほぼ同じ領域で観察された SPM 像と顕微ラマンマップを示す。ここで、(c)の顕微ラマンマップは領域内における 2D バンドのピーク半値幅の変化をマップ化しており、 $50\text{ cm}^{-1}$  以下なら単層で明るい色を、以上なら 2 層で暗い色をそれぞれ示している。この事から、図 2.2.3 で観察された領域では、広い単層グラフェン領域と狭い 2 層グラフェンの領域がそれぞれ混在しており、よって(b)の SPM 位相像において観察される島状のコントラストの変化が、SiC 上グラフェンの層数変化を表している事が分かる。形状像と位相像両方で確認できる画像全体で斜めに走っている線は SiC の原子ステップを示している。

同じように、図 2.2.4 に別の試料で観察された SPM 像と顕微ラマンマップを示す。(c)に示すラマンマップから得られた 2D バンドのピーク半値幅のヒストグラムより、観察された領域には 2 層グラフェンが存在せず、単層グラフェンのみが形成されている事が分かる。このような領域の SPM 像では位相のコントラストが存在せず、原子ステップ由来の線のみが観察される。

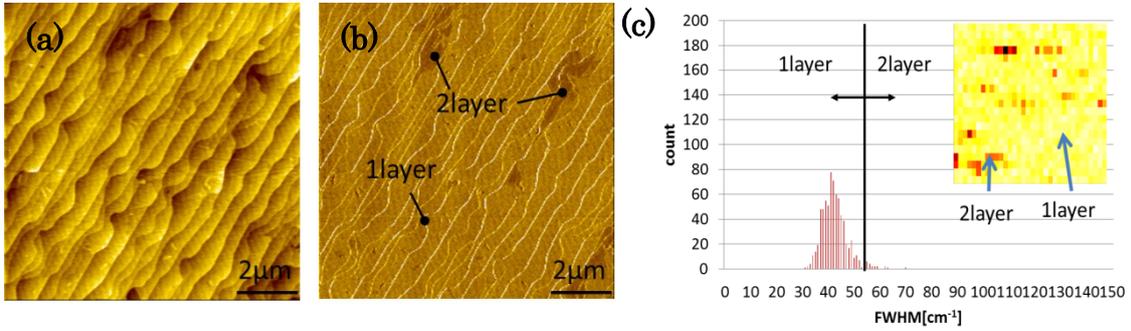


図 2.2.3 単層と2層が混在する SiC 上グラフェンの SPM 像とラマンマップ

(a) SPM 形状像 (b) 位相像 (c) 2D ピーク半値幅マップとヒストグラム

(参考文献[1]より引用)

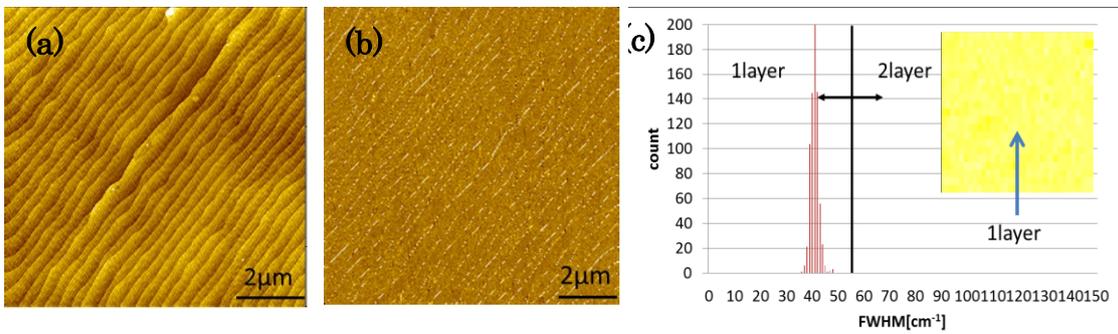


図 2.2.4 単層のみが形成された SiC 上グラフェンの SPM 像とラマンマップ

(a) SPM 形状像 (b) 位相像 (c) 2D ピーク半値幅マップとヒストグラム

(参考文献[1]より引用)

### 2-2-3 van der Pauw 法による SiC 上グラフェンの電気的特性の評価

グラフェンの移動度やキャリア密度などの電気的特性の評価は試料をデバイスに加工して行う事が一般的であるが、デバイスプロセスの適用がグラフェン本来の電気的特性を変調する事も指摘されている[12]。SiC 上グラフェンは van der Pauw 法を用いる事によって、デバイスに加工しなくても電気的特性の評価を行う事ができる[13]。ここではホール効果と van der Pauw 法の原理について述べる。

#### ・ホール効果

ホール効果を測定することによって半導体材料の抵抗率、キャリア密度、キャリア移動度を知ることができる[14]。

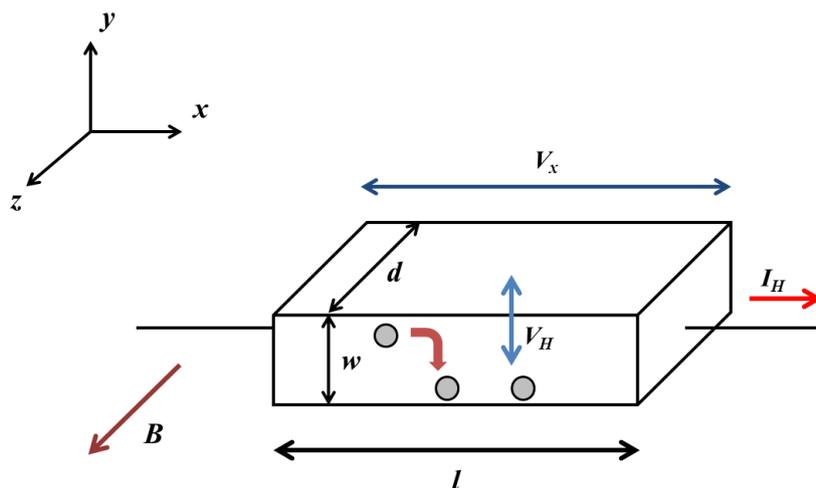


図 2.2.5 : p 型半導体の棒状の試料

今ここで、図 2.2.5 のような p 型半導体を考える。まず電流  $I_H$  は、

$$I_H = qp v_x w d \quad (2.1)$$

と書ける(p は正孔密度)。さらに x 方向の電圧を  $V_x$  とすると、抵抗率  $\rho$  は

$$\rho = \frac{I_H l}{V_x w d} \quad (2.2)$$

となる。

次に磁場 $B$ の中を運動する正孔に働く力を考える。最高に働く力はベクトルで、

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.3)$$

である。ここで $\vec{v}$ は正孔の速度ベクトル、 $q$ は正孔の電荷素量である。これを成分ごとに分けて記述すると、

$$\begin{cases} F_x = q\{E_x + (v_y B_z - v_z B_y)\} \\ F_y = q\{E_y + (v_z B_x - v_x B_z)\} \\ F_z = q\{E_z + (v_x B_y - v_y B_x)\} \end{cases}$$

磁場 $B$ は $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ であり電流 $I_H$ は $x$ 方向のみに流れるので $\vec{v} = (v_x, 0, 0)$ となり、

$$\begin{cases} F_x = q(E_x) \\ F_y = q(E_y - v_x B_z) \\ F_z = q(E_z) \end{cases}$$

このとき、電流は $y$ 方向には流れないため、 $F_y = 0$ であるから、

$$E_y = v_x B_z \quad (2.4)$$

ここで、式(2.1)より

$$v_x = \frac{I_H}{qpwd} \quad (2.5)$$

となる。さらに式(2.4)と式(2.5)から

$$E_y = v_x B_z = \frac{I_H B_z}{qpwd} \quad (2.6)$$

この $y$ 方向の電場 $E_y$ によりホール電圧 $V_H$ が生じる。

$$V_H = -\int_w^0 E_y dy = -\int_w^0 \frac{I_H B_z}{qpwd} dy = \frac{I_H B_z}{qpd} \quad (2.7)$$

このときホール係数 $R_H$ は次の様に定義される。

$$R_H = \frac{V_H d}{I_H B_z} = \frac{1}{qp} \quad (2.8)$$

ここで、抵抗率 $\rho$ は $\mu_p$ を正孔の移動度として、

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_p} \quad (2.9)$$

と書けるので、

$$\mu_p = \frac{R_H}{\rho} = \frac{1}{\rho q p} \quad (2.10)$$

となる、また n 型半導体でキャリアが電子の場合は、

$$\mu_n = \frac{R_H}{\rho} = \frac{1}{\rho e n} \quad (2.11)$$

ここで e は電子の電荷素量、n は電子のキャリア密度である。

### ・ van der Pauw 法

薄膜試料の抵抗率とホール移動度を測定する方法として、van der Pauw 法がある。van der Pauw 法は試料を棒状に加工することがなく、薄膜試料の抵抗率とホール移動度を測定することができる。この方法は、1958 年に L. J. van der Pauw によって提唱された[15]。試料を加工することなく測定できる方法であるが以下の制約がある。

- ・4 つの電極全てを試料の縁に置かなければならない。
- ・これらの電極は十分に小さくなければならない。
- ・試料は均一な厚さでなければならない。
- ・試料は均質で欠陥が存在してはならない。

また、試料の形状は任意で測定可能であるが、誤差が大きくなるため、円や正方形といった対称な形状のものが用いられる。ここでは、図 2.2.6 のような正方形の薄膜試料を考える。この試料には左上の頂点に電極 A、反時計回りに B, C, D とそれぞれ電極が設置される。

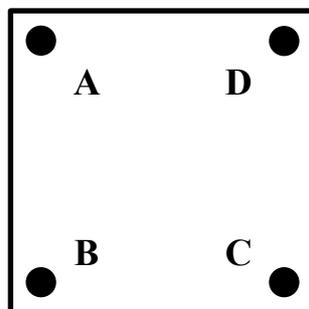


図 2.2.6：正方形薄膜試料

試料の抵抗率を求めるには、AB 間に電流  $I_{AB}$  を流した時の DC 間の電圧  $V_{DC,BC}$  間に電流  $I_{BC}$  を流した時の AD 間の電圧  $V_{AD}$  が必要になる。更にこれらを用いて、抵抗値  $R_{AB,DC}$  と  $R_{BC,AD}$  を次のように定義する。

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (2.12)$$

$$R_{BC,AD} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (2.13)$$

すると、試料の抵抗率  $\rho$  は

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}}{2} f \left( \frac{R_{AB,DC}}{R_{BC,AD}} \right) \quad (2.14)$$

で与えられる。ここで、 $d$  は試料の厚さ、 $f$  は  $R_{AB,DC}/R_{BC,AD}$  の比の関数として、下の関係を満たすものである。

$$\text{は} \left( \frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} \right) = f \operatorname{arccosh} \left( \frac{\exp(\ln 2)/f}{2} \right) \quad (2.15)$$

ここで、 $R_{AB,DC}$  と  $R_{BC,AD}$  がほぼ等しいならば、 $f$  は次のように近似することができる。

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} \right)^4 \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (2.16)$$

抵抗率  $\rho$  からシート抵抗は  $R_S$  は

$$R_S = \frac{\rho}{d} \quad (2.17)$$

と求まる。

次に移動度を求める。まず、AC 間に電流  $I_{AC}$  を流した時の BD 間の電圧  $V_{BD}$  を、磁場を印加している場合としていない場合で測定し、それらの差  $\Delta R_{AC,BD}$  を求める。

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}(B) - V_{BD}(0)}{I_{AC}} \quad (2.18)$$

とすると、Hall 係数 $R_H$ は

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{AC,BD} \quad (2.19)$$

となり、Hall 移動度 $\mu_H$ は

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (2.20)$$

キャリア密度  $n$  は

$$n = \frac{1}{R_H q} = \frac{B}{qd \Delta R_{AC,BD}} \quad (2.21)$$

で求めることができる。ここで、 $B$  は磁束密度、 $q$  は正孔の電荷量である。

## ・ 測定装置

移動度の測定は van der Pauw 法に基づいた 4 端子測定で行う。試料の固定には Ecopia 社製スプリングボード、測定装置には KEITHLEY 社製 2400 型ソース・メータを用いる。図 2.2.7 は、磁場を印加する時のスプリングボード周辺の概略図である。試料は 2 つのネオジウム磁石の中心軸上にセットされる。磁石間の距離は 27[mm]である。磁場を印加しない場合は、スプリングボードをネオジウム磁石の間から取り出して測定する。

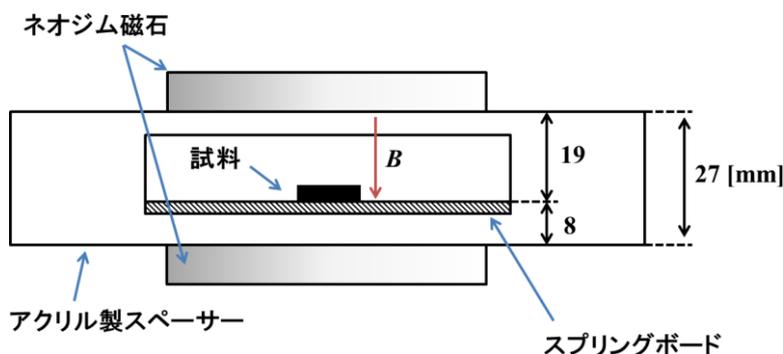


図 2.2.7：正方形薄膜試料

(参考文献[13]より引用)

## 参考文献

- [1] 奥村俊夫. 修士論文「SiC 上グラフェン膜質と表面形態の相関に関する研究」  
徳島大学 (2014).
- [2] 斉藤理一郎. 「ナノカーボンの共鳴ラマン分光」. 炭素 No. 205 (2002).
- [3] 斉藤理一郎. 「カーボンナノチューブのラマン分光、蛍光分光による評価」. CPC  
研究会報 (2006).
- [4] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S.  
Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim: Phys. Rev. Lett. 97,  
187401 (2006).
- [5] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz:  
Nano Lett. 7, 238 (2007).
- [6] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: Physics  
Reports 473, 51 (2009).
- [7] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S.  
Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood: Nat.  
Nanotechnol. 3, 210 (2008).
- [8] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, G. S. Huang, and U. Schwingenschlogl: Phys. Rev. B 83,  
115449 (2011).
- [9] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R.  
Saito: Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 1276 (2007).
- [10] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S.  
Novoselov, D. M. Basko, and A. C. Ferrari: Nano Lett. 9, 1433 (2009).
- [11] J. Rohrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Graupner, and L. Ley: Appl.  
Phys. Lett. 92, 201918 (2008).

[12] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, and A. T. Charlie Johnson: Nano Lett. 9, 1472 (2009).

[13] 小林慶祐. 学士論文「SiC 上グラフェンにおける移動度の異方性」徳島大学 (2012).

[14] デイター・K・シュロウダー: 「半導体材料・デバイスの評価-パラメータの測定と解析評価の実際」(第3版). シーエムシー出版 (2012).

[15] van der Pauw. L.J. : A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, Philips Research Reports, Vol.13, p.1-9 (1958).

## 第3章 SiCの選択的ウェットエッチング関連の実験方法

### 3-1 試料作製プロセスの流れ

ウェットエッチング用の試料は以下の流れ(図 3.1(a)-(c))で作製した。

#### ① SiC (0001) n-type でのグラフェン形成

2章の2.1において述べた流れと条件に従い SiC(0001) n-type にグラフェンを形成し、走査プローブ顕微鏡(Bruker Multimode AFM)と顕微ラマン分光器(Renishaw in-Via Reflex)を用いて、試料に単層と2層のグラフェンがそれぞれ約5割の割合で形成されている事を確認した(図 3.2)。

#### ② SiC 上グラフェンのパターニング

フォトリソグラフィによって、SiC のウェットエッチング時にグラフェンが架橋構造になるようパターニングを行った。手順は以下の通りである。

- ① レジスト S1813 (Shipley 社製)を3秒間 500 r.p.m.のち 50秒間 4000 r.p.m.で塗布し、ホットプレート上で5分間 90°C でプリベーク。
- ② 露光機(MIKASA MA-10)を用いて10秒間パターン露光。  
のち現像液 351(Shipley 社製)を用いて現像。
- ③ O<sub>2</sub> プラズマエッチング装置 YAMATO PR301 を用いて不要なグラフェンを除去。ガス流量 10 sccm、出力は 100 W、エッチング時間は1分とした。
- ④ 50 °C のアセトン温浴でレジストを除去して1分間流水洗。

#### ② グラフェン架橋端部への Au/Ti マスク蒸着

グラフェン架橋構造の端部を保護するためのマスクを蒸着した。SiC 上グラフェンのパターニング時と同じくパターンを形成した後、電子ビーム蒸着装置によって Au/Ti(200 nm / 5 nm)マスクとエッチング中の電源との接続用の電極を蒸着した後、50 °C のアセトン温浴によってリフトオフを行った。

#### ④ SiC 基板の選択的ウェットエッチング

一連の試料準備プロセスの後、図 3.1(d)に示すように SiC 基板を選択的にウェットエッチングした。ウェットエッチング時の詳細な実験図は 3-2 節で述べる。

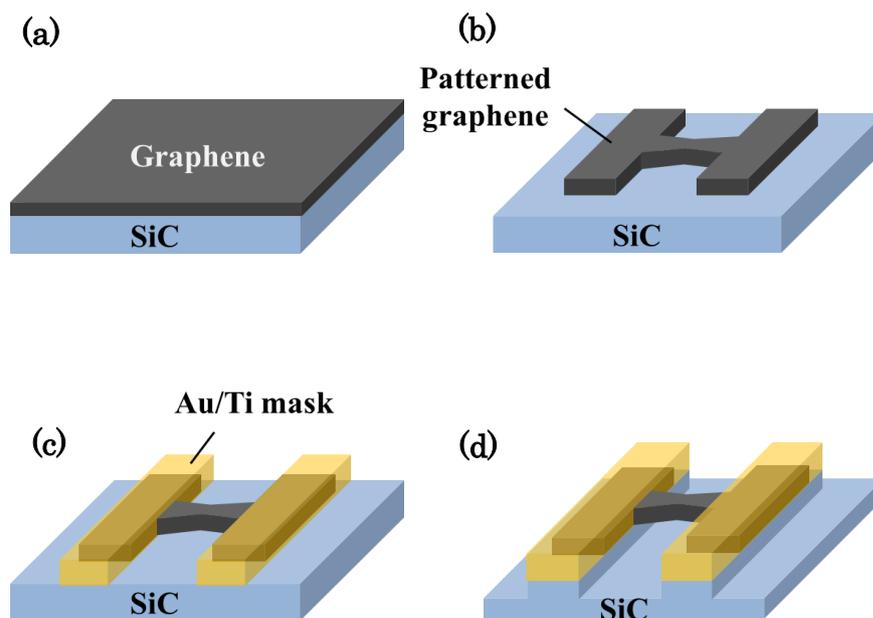


図 3.1 プロセスの流れ

- (a) SiC(0001)上へのグラフェン形成
- (b) SiC 上グラフェンのパターニング
- (c) グラフェン架橋端部へ Au/Ti マスク(200 nm / 5 nm) を蒸着
- (d) SiC 基板のウェットエッチング

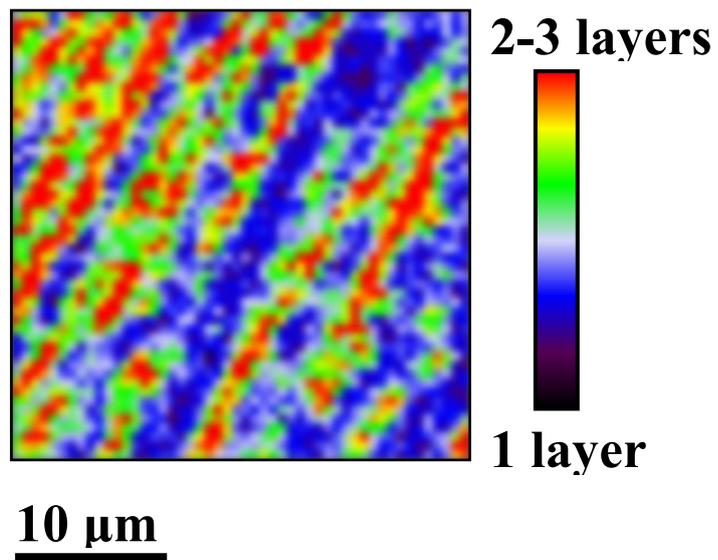
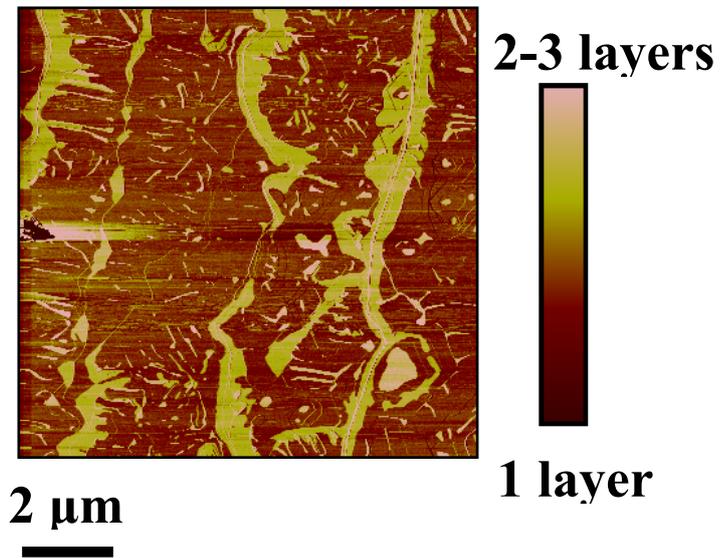


図 3.2 SiC 上グラフェン試料の層数分布

(a) SPM 位相像

(b) 顕微ラマン 2D ピーク半値幅マップ

### 3-2 SiC の選択的ウェットエッチングの実験構成

図 3.3 に本研究で行った SiC の選択的ウェットエッチングの実験構成を示す。パターン化された SiC 上グラフェン試料の SiC 基板部を陽極、白金(Pt)ワイヤを陰極、Ag/AgCl (3M NaCl)を参照電極として、それぞれポテンシostat(ALS/CH Instruments Electro Chemical Analyzer Model 600B)に接続した。陽極と陰極間の電圧は定電流モード( $0.5 \text{ mA/cm}^2$ )でポテンシostatによって制御される。接続された試料と各電極はKOH水溶液(1 wt%)で満たされたクォーツセルに図のように配置して3時間通電してSiCとKOH間で電気化学エッチング反応を起こした。グラフェンのパターンがある領域にはXe光源(HLS 100UM HOYA SCHOTT)から光ファイバーを通してUV光を照射して、SiCに電子正孔対を生成する事によってエッチング反応を促した[1]。このとき光ファイバー開口部と試料間の距離は7 mmとした。

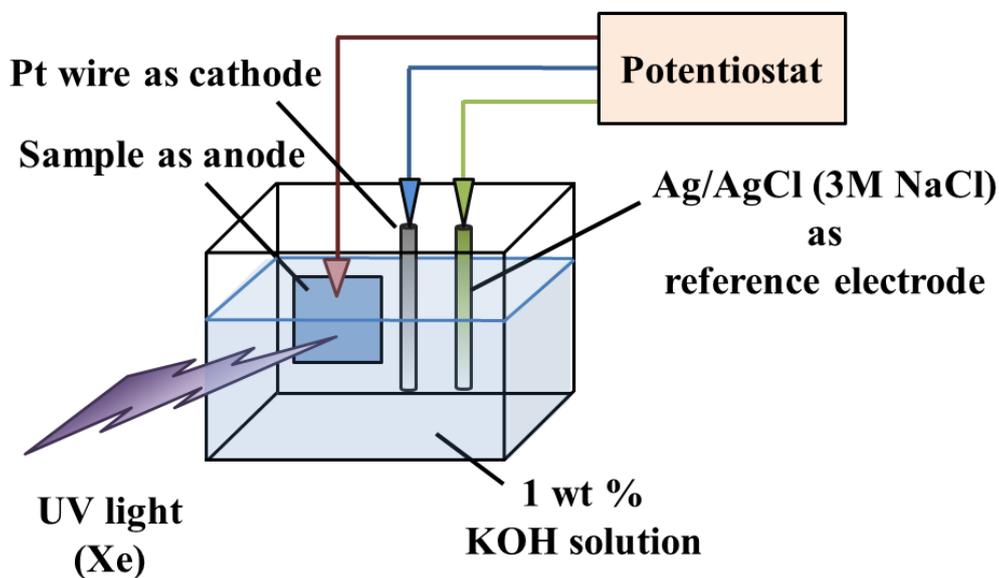


図 3.3 SiC の選択的ウェットエッチングの実験構成図

### 3-3 パターン領域における照射 UV 光の強度分布の測定

図 3.4(a)に試料のパターン領域の詳細図を示す。試料の中央より下側の 6 mm × 3.3 mm の領域をさらに 22 × 5 個のブロックに区切った。各ブロックには図の右側に示すグラフェン架橋構造を 10 個形成した。架橋構造の長さは 10 μm、幅は 4 μm とした。試料上側の Au/Ti 電極はポテンシオスタットと SiC のコンタクトを改善するために形成した。

UV 光強度とエッチングレートの定量性を調べるための前準備として、光強度計 (PS10Q COHERENT High Sensitivity Thermopile Sensors)を用いて、UV 光焦点面の水平方向の中心線に沿って UV 光強度(波長  $\lambda_{UV}=300$  nm)を測定し、パターン領域における照射 UV 光の強度分布を調べた。その測定結果を図 3.4(b)に示す。パターン領域における UV 光強度は焦点中心で最大(約 50 mW/cm<sup>2</sup>)となり、そこから離れるに従い弱くなる山型の変化を示す。その変化は図のように単一の正規分布曲線によってフィッティングする事が出来る。この測定結果から、パターン領域における UV 光強度は図 3.4(c)に示すように同心円状に分布している事が推測できる。

### 3-4 エッチングレートの測定と架橋構造の評価

ウェットエッチング後の各ブロック付近のエッチングレートは、Au/Ti マスク部と SiC 底面の段差を段差計(Alpha-Step 500)を用いて測定し、そこから算出した。

ウェットエッチング後のグラフェン構造の評価は走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM, Zeiss Ultra 55)と顕微ラマン分光器を用いる事で、ウェットエッチング前後の構造の変化またはグラフェンへの欠陥導入の有無について検証した[2][3]。

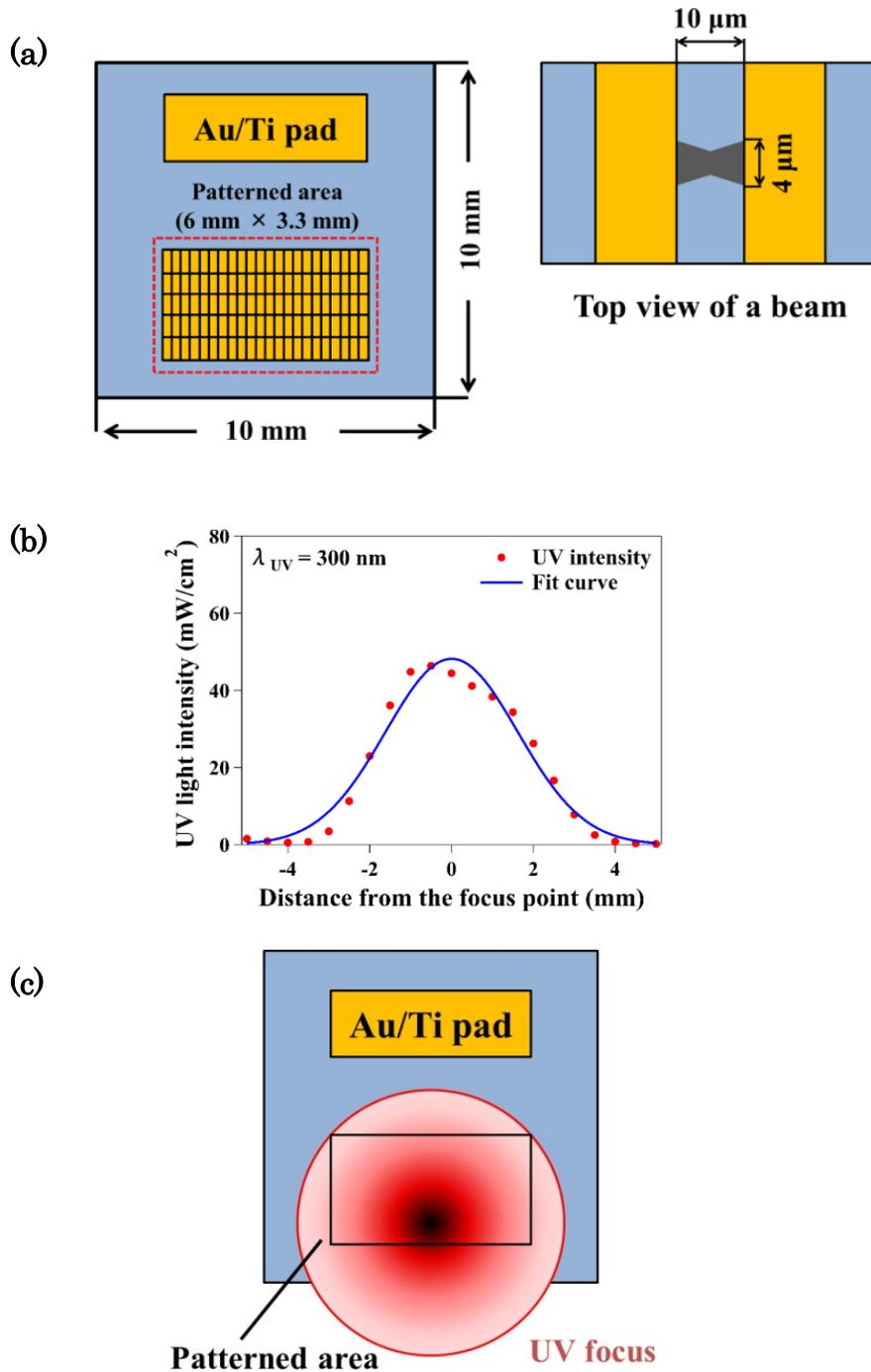


図 3.4 試料のパターン配置と照射 UV 光の強度分布

(a) 試料のパターン配置と一架橋構造の上面図

(b) UV 光焦点からの距離と光強度の関係

(c) パターン領域において推測される光強度分布

## 参考文献

- [1] M. Kato, M. Ichimura, E. Arai, and P. Ramasamy: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4233 (2003).
- [2] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman: Nano Lett. 9, 3100 (2009).
- [3] M. Takamura, K. Furukawa, H. Okamoto, S. Tanabe, H. Yamaguchi, and H. Hibino: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 04CH01 (2013).

## 第4章 グラフェンを形成した SiC 基板の選択的ウェットエッチングに対する UV 光の光強度の影響

### 4-1 UV 光照射による SiC 上グラフェンへの欠陥導入の検証

UV 光照射によって誘起されるグラフェンへの欠陥導入については、CVD プロセスで形成したグラフェンを用いた研究で報告があり[1]、本研究のウェットエッチングでも同様の懸念がある。よって、最初に UV 光照射が SiC 上グラフェンへ欠陥を導入するかどうか検証するため、KOH 水溶液(1 wt%)中に浸漬した SiC 上グラフェン試料の UV 光焦点となる領域(UV 光照射時に強度  $I_{UV} \approx 50 \text{ mW/cm}^2$  の UV 光が分布)において、UV 光照射前後にそれぞれのラマンスペクトルを測定して比較した。

ここで、SiC 上グラフェンのラマンスペクトルの評価における注意点を述べる。図 4.1(a)に示すように、SiC 上グラフェンのラマンスペクトルには波数  $1300\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  にかけて、SiC 基板のラマンスペクトルが重畳している。よって、SiC 上グラフェンにおいて D ピークのピーク強度による欠陥評価や G ピークを用いたグラフェン層数およびドーピングの評価を正しく行うためには、SiC 基板由来の信号を減算して、図 4.1(b)に示すようにグラフェン由来のピークのみを抽出する必要がある。しかしながら、D 付近のピーク( $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ )については、欠陥が存在しない高品質な SiC 上グラフェンであっても SiC 加熱時の熱変形由来の信号やバッファ層由来のラマンスペクトルが重畳するためにピークが生じているという指摘もある[2-6]。

図 4.2 に UV 光照射前後の焦点付近における SiC 上グラフェンのラマンスペクトルを示す。照射前後で共に  $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  に僅かにピークが確認できるが、照射後そのピーク強度は変化していない。この結果より、本研究で用いた SiC 上グラフェンは KOH 水溶液中に浸漬して光強度  $I_{UV} \approx 50 \text{ mW/cm}^2$  の UV 光を照射したとしても、その影響を無視できる結晶性を有する事を確認した。

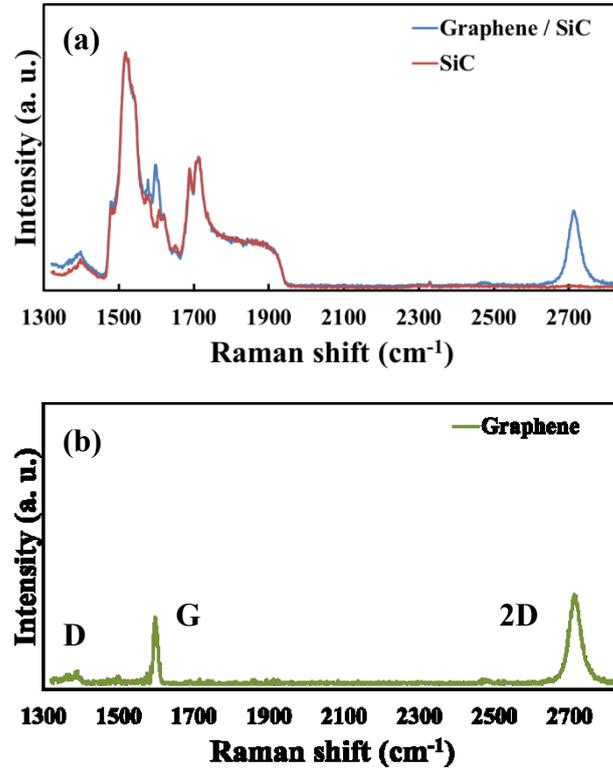


図 4.1 SiC 上グラフェンのラマンスペクトル

(a) 試料と SiC 基板のラマンスペクトル

(b) SiC 基板減算後の試料のラマンスペクトル

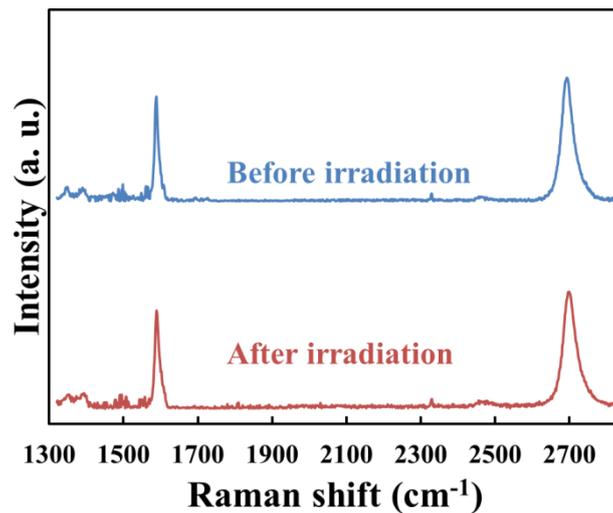


図 4.2 UV 光照射前後の SiC 上グラフェンのラマンスペクトル

## 4-2 SiC のエッチングレートの UV 光強度に対する依存性

ここでは SiC のエッチングレートの UV 光強度に対する依存性について議論する。図 4.3 にパターン領域中の各ブロックに分布する UV 光の強度と、SiC のエッチングレートとの関係をプロットしたグラフを示す。UV 光強度に対する SiC のエッチングレートの変化傾向は二つに区分される。まず、分布している UV 光強度が低い領域 ( $I_{UV} < 20 \text{ mW/cm}^2$ ) においては、エッチングレートは  $2.0 \text{ }\mu\text{m/h}$  に達するまでは非線形な増加傾向を示す。分布する UV 光強度が高い領域 ( $I_{UV} > 20 \text{ mW/cm}^2$ ) では、エッチングレートの増加は収まり、最終的に  $2.5 \text{ }\mu\text{m/h}$  で飽和する。

以上に述べた UV 光強度に対する SiC のエッチングレートの 2 つの変化傾向は、エッチング反応を担う SiC 中の自由電子正孔対の生成量の UV 光強度に対する依存性から説明できる。 $20 \text{ mW/cm}^2$  の光強度を境に自由電子正孔対の生成量の増加は飽和し、それが SiC のエッチングレートの変化に反映される。

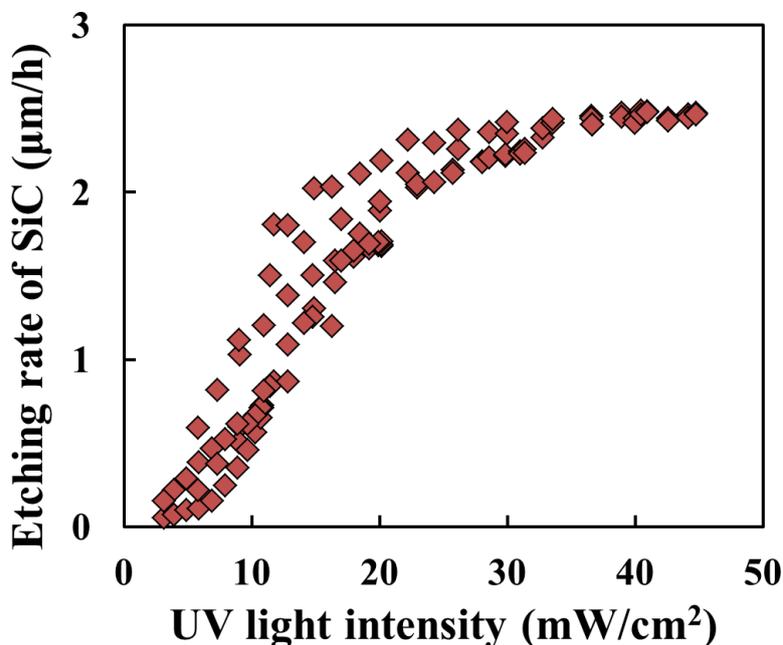


図 4.3 パターン中の各ブロックに分布する UV 光強度と SiC のエッチングレートの関係

### 4-3 ウェットエッチング後のグラフェン構造

図 4.4(a)にエッチング深さ約 1.5  $\mu\text{m}$  のブロックにおいて得られたグラフェン構造の SEM 像を示す。図 4.4(b)に示すようにウェットエッチング前後のグラフェンのラマンスペクトルの生データ(SiC 基板信号減算前)を比較すると、グラフェン由来のピークである G と 2D の各ピーク強度が約 10 倍以上増強し、それに対してラマンシフト 1400  $\sim$  2100  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる SiC 基板由来のピークの強度は減衰した。

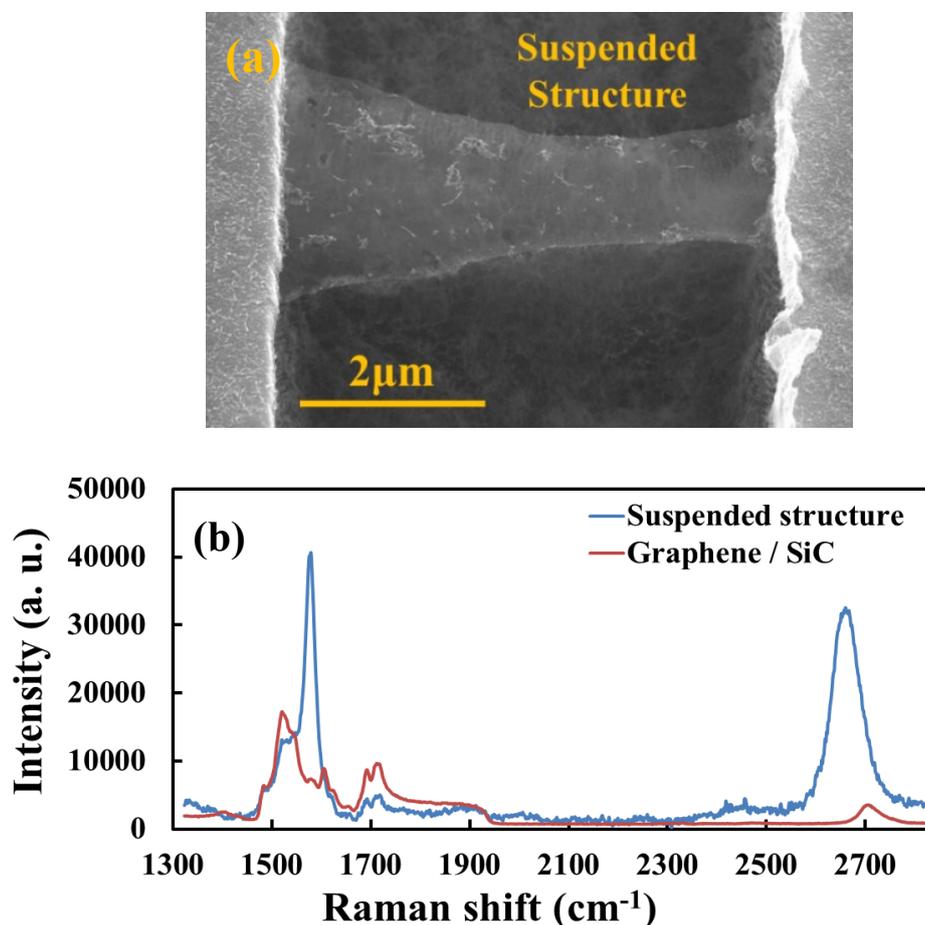


図 4.4 ウェットエッチング前後のグラフェン構造

(a) ウェットエッチングによって得られたグラフェン構造の SEM 像

(b) ウェットエッチング前後のグラフェンのラマンスペクトルの生データの比較

ここで、SiC 基板由来のピーク強度の変化が反映するウェットエッチング前後の構造変化について考察する。図 4.5(a)にエッチング前後のラマンシフト  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近の SiC 基板由来のピークの形状の変化を示す。ピークの強度はエッチング後に約半分まで減衰する。グラフェンの下地の SiC が選択的にエッチングされるという事は、グラフェンと SiC 間に空間が形成される事になる。このとき、顕微ラマン分光法の測定におけるレーザ光焦点がグラフェン表面にあるとすると、焦点は SiC 基板が遠ざかるため、結果として SiC 基板のピーク強度の減衰を招くと考えられる。SiC 上グラフェンの顕微ラマン分光法を用いた評価において、SiC 基板のピーク強度が  $z$  方向のレーザ光焦点位置に対して依存性を持つ事が明らかになっており[2][4-6]、本研究で観測された SiC のピーク強度の減衰は従来の研究報告において得られた知見とも一致する。

ラマンシフト  $1712\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の変化より、エッチングによってグラフェンと SiC 間に出来た距離について考察する。エッチング前のピーク強度は図中の赤色の破線で示すように約 9000 であるが、エッチング後は約 5000 となる。図 4.5 に示す  $z$  方向のレーザ焦点位置の変化(正負はそれぞれ SiC 表面より、高さ方向と深さ方向いずれに離れるかを示す)に対する  $1712\text{ cm}^{-1}$  のラマンピークの強度の変化をプロットしたグラフに、エッチング前後のピーク強度をそれぞれ照合してみると、エッチング後の強度変化は、レーザ焦点が SiC 表面から高さ方向に約  $2\text{ }\mu\text{m}$  離れた時の変化と一致する。この事から、エッチングによって出来たグラフェンと SiC 間の距離は約  $2\text{ }\mu\text{m}$  であり、得られた構造が架橋グラフェンである事を示している。

架橋グラフェンであるにも関わらず、ラマンスペクトルから SiC 基板由来のピークが完全に消滅しないのは、架橋グラフェンと SiC 間に十分に距離が無いために架橋グラフェンの真下の SiC の信号を取得しているためであると考えられる。

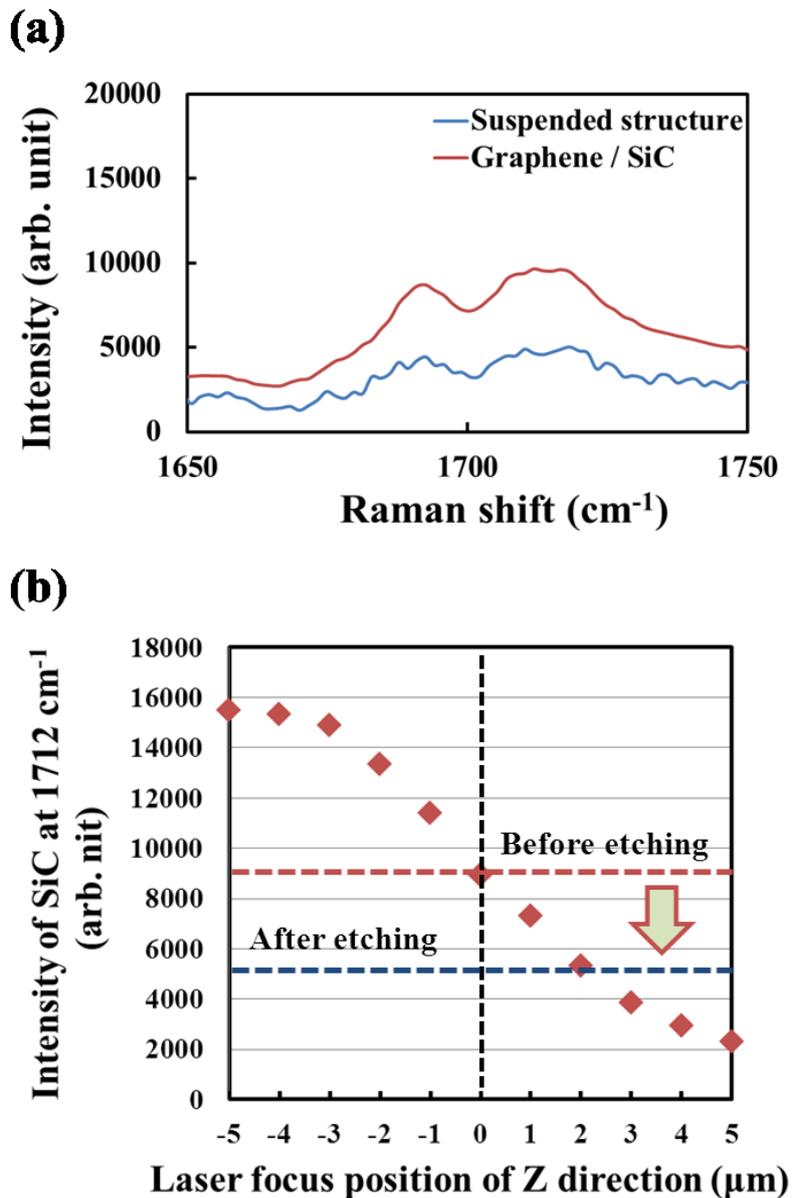


図 4.5 SiC 基板由来のピーク強度の減衰が示す構造変化

- (a) ウェットエッチング前後のラマンシフト  $1700 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク形状の変化
- (b) ラマンシフト  $1712 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の  $z$  方向のレーザ焦点位置に対する依存性

#### 4-4 SiC 上架橋グラフェンのラマンスペクトルによる評価

ここでは本研究で得られた SiC 上架橋グラフェンにおいて観測されたラマンスペクトルより、その結晶性と構造について議論する。SiC 基板の信号を減算して抽出した、ウェットエッチング前後の試料のラマンスペクトルを図 4.6 に示す。本研究で観測されたスペクトルでは G と 2D のピーク強度の増加と形状の変化が確認されたが、従来の研究報告において確認されているウェットエッチング後の SiC 上架橋グラフェンでの D ピークの強度の増加[7][8]は確認されなかった。この結果は UV 光照射下においてウェットエッチングを行っても、その条件が十分最適化されていれば SiC 上グラフェンの結晶性は損なわれない事を示している。

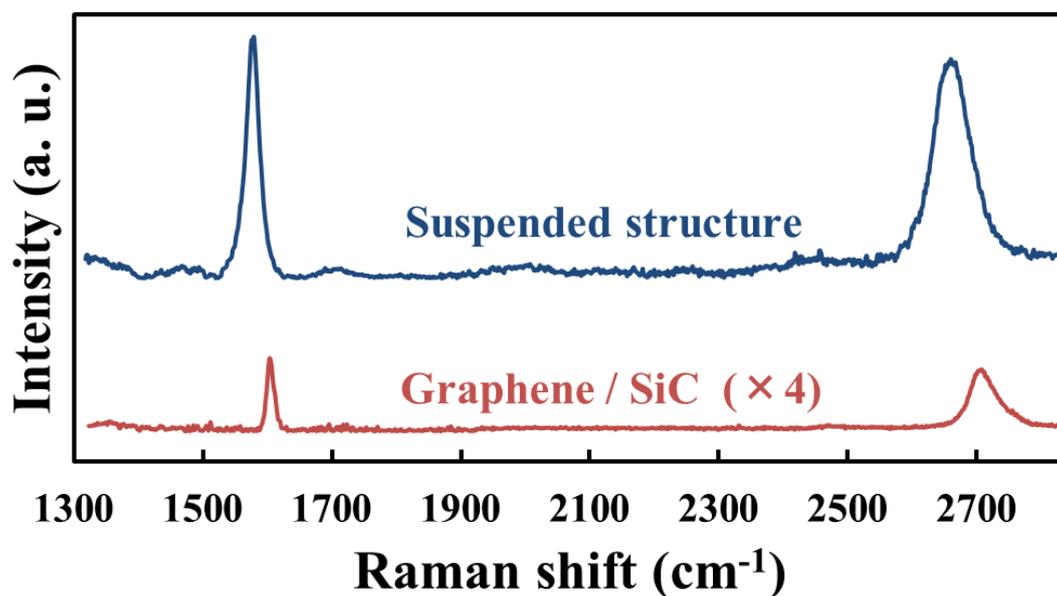


図 4.6 ウェットエッチング前後のグラフェン架橋構造のラマンスペクトル  
(ウェットエッチング前のスペクトルは 4 倍に拡大している)

表 4.1 にはウェットエッチング前後のラマンピークのパラメータを示す。エッチング前後で G と 2D ピークの位置はそれぞれ大きく低波数側へシフトし、2D ピークの半値幅は  $48 \text{ cm}^{-1}$  から 2 層グラフェンの典型的な値である  $62 \text{ cm}^{-1}$  に増加した。

表 4.1 ウェットエッチング前後のラマンピークのパラメータ

	Gピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2Dピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	2Dピーク半値幅 ( $\text{cm}^{-1}$ )
エッチング前	1605	2709	48
エッチング後	1577	2661	62

まず、各ピークの低波数側シフトの原因について議論する。SiC 上グラフェンはその形成の際に SiC を高温加熱するので、SiC は熱膨張する。加熱後の冷却時に SiC は再び収縮して元の状態に戻っていくが、このときに SiC はグラフェンよりも大きい熱膨張係数を持つため、グラフェンに対する圧縮応力が生じる[9]。この圧縮応力によってグラフェンの格子振動数が変調されて、それがラマンスペクトルに反映されるため、一般的に SiC 上グラフェンにおいて観測される G と 2D の各ピーク位は、剥離転写プロセスを経て作製された無応力状態のグラフェンと比較して高波数側に現れる事が知られている[9][10]。

ウェットエッチングを経てグラフェンが SiC から切り離された場合、SiC のグラフェンに対する圧縮応力は消失するため、G と 2D ピークは無応力状態の単層グラフェンで観測されるラマンスペクトルと同様に  $1585 \text{ cm}^{-1}$  と  $2683 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ現れる[11]と予測されていたが、本研究で観測された架橋グラフェンのラマンスペクトルの各ピークは表 4.1 に示すようにより低波数側に現れた。これは架橋グラフェンに引張応力が

生じている事を示唆している[12]。引張応力によるラマンピークの低波数側シフトは従来の架橋グラフェンやメンブレン構造を扱った研究報告の知見と一致しており、架橋グラフェンに曲げが生じているか[13]、両端部を支える金属の応力[14]が原因と考えられる。

続いて、2Dピークの半値幅が増加が示す、ウェットエッチングによるグラフェンの構造変化について考察する。SiC(0001)上に形成したグラフェンは図 4.7(a)に示すように、グラフェンと SiC の界面に、SiC と部分的に結合したグラフェンライクな C-rich 層(バッファ層)を有する事は第 1 章で述べた通りである[15]。グラフェンが形成した SiC 基板をウェットエッチングすると、図 4.7(a)-(b)に示すように界面のバッファ層は SiC から切り離されてグラフェンとなり、よってグラフェンの層数は元の状態よりも増加すると考えられる。本研究で観測された 2D ピークの半値幅の増加も、このバッファ層のグラフェン化による層数の増加を反映していると解釈できる。

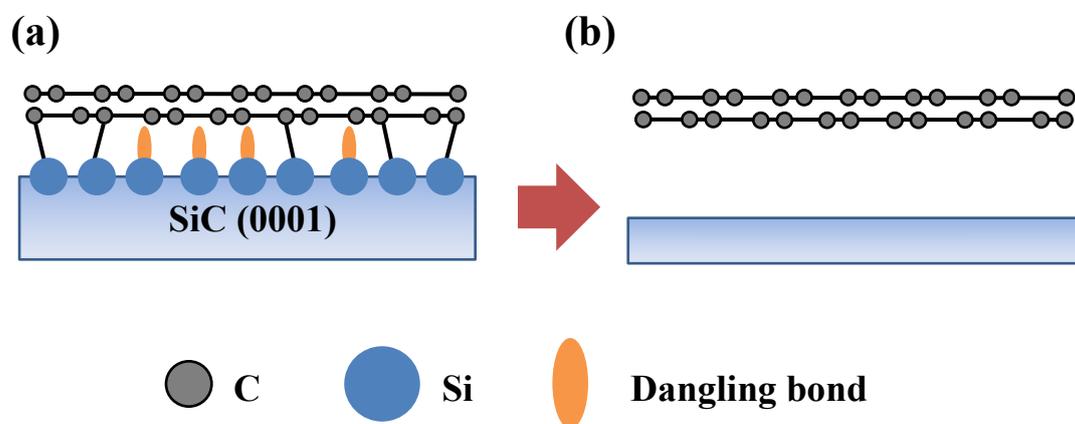


図 4.7 ウェットエッチングによる SiC からのバッファ層の切り離しとグラフェン化

(a) SiC 上に成長した単層グラフェンの断面図

(b) ウェットエッチングによる SiC 上グラフェンの構造変化の断面図

## 4-5 まとめ

本章では SiC 上架橋グラフェン作製のための、グラフェンを形成した SiC 基板の選択的ウェットエッチングにおいて、エッチング反応をアシストするために用いられる UV 照射光の光強度がグラフェンと SiC のエッチングレートにそれぞれ与える影響について研究した結果をまとめた。

機械的剥離法や CVD 法で作製されたグラフェンを扱った従来の研究報告とは異なり、UV 光照射が SiC 上グラフェンの結晶性に対して影響を及ぼさず、また UV 光照射下でのウェットエッチングを経ても結晶性は劣化しない事を示した。SiC のエッチングレートは UV 光強度に対して依存性を持っており、増加段階と飽和段階の 2 つの変化傾向を示す事が明らかになった。本研究において得られた SiC 上架橋グラフェンで観測されたラマンスペクトルには欠陥の増加を示す変化が確認されなかった事から、エッチング条件とグラフェンの結晶性が十分に最適化されているのであれば、UV 光照射下のウェットエッチングによって高品質な SiC 上架橋グラフェンを得られる事を示した。

## 参考文献

- [1] G. Imamura, and K. Saiki: *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 11842.
- [2] 岩田 義之. 学士論文 「SiC 上グラフェンのラマン分光法における基板効果評価」  
徳島大学 (2013).
- [3] F. Fromm, M. H. Oliveira Jr., A. Molina-Sanchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, and T. Seyller: *New. J. Phys.* 15, 043031 (2013).
- [4] 青木 翔. 学士論文 「SiC 上グラフェンのラマン分光法における基板効果評価」  
徳島大学 (2014).
- [5] 井口 宗明. 修士論文 「顕微ラマン分光法を用いた SiC 上グラフェンの欠陥評価  
技術の研究」 徳島大学 (2014).
- [6] J. Kunc, Y. Hu, J. Palmer, C. Berger, and W. A. de Heer: *Appl. Phys. Lett.* 103,  
201911 (2013).
- [7] M. Takamura, K. Furukawa, H. Okamoto, S. Tanabe, H. Yamaguchi, and H. Hibino:  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 04CH01 (2013).
- [8] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman: *Nano Lett.* 9, 3100 (2009).
- [9] N. Ferralis, R. Maboundian, and Carlo Carraro: *Phys. Rev. Lett.* 101, 156801 (2008).
- [10] R. O, A. Iwamoto, Y. Nishi, Y. Funase, T. Yuasa, T. Tomita, M. Nagase, H. Hibino,  
and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 06FD06 (2012).
- [11] A. C. Ferrari: *Solid State Commun.* 143, 47 (2007).
- [12] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N.  
Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C.  
Ferrari: *Phys. Rev. B* 79, 205433 (2009).
- [13] 1) J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M.  
Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen: *Science* 315, 490 (2007).

[14] H. Shioya, M. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, and S. Tarucha: *Nano Lett.* 14, 1158 (2014).

[15] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, and L. Ley: *Phys. Rev. B* 77, 155303 (2008).

## 第 5 章 SiC 上グラフェンに対するオゾン処理実験

### 5-1 本研究で用いた処理装置の概要

本研究では SiC 上グラフェンに対するオゾン処理実験において、ドライクリーニング装置 UV-1 (Samco 社製)を使用した。UV-1 のオゾン発生機構は無声放電方式(図 5.1)と UV ランプ方式の両方あるいはいずれかを選択して使用する事ができる。前者はオゾン発生機構において最も一般的な方法であり、図 5.1 に示すようにガラスやセラミックスなどの誘電体によって表面を被覆した電極とそうでない電極を対向させて、交流電圧を印加して放電させる。すると、電子衝突によって酸素分子が解離し、それによって生じた酸素原子が別の酸素分子と結合してオゾンが発生する。後者は波長 184.9 および 253.7 nm の UV 光を試料を設置したチャンバー内で照射して、前者と同じようにオゾンが発生させる。この UV 光照射はオゾン発生というよりは、主にデバイスプロセスにおけるフォトリソ残渣のアッシングのために利用されており、発生オゾンの濃度は無声放電方式のほうが高い[1]。

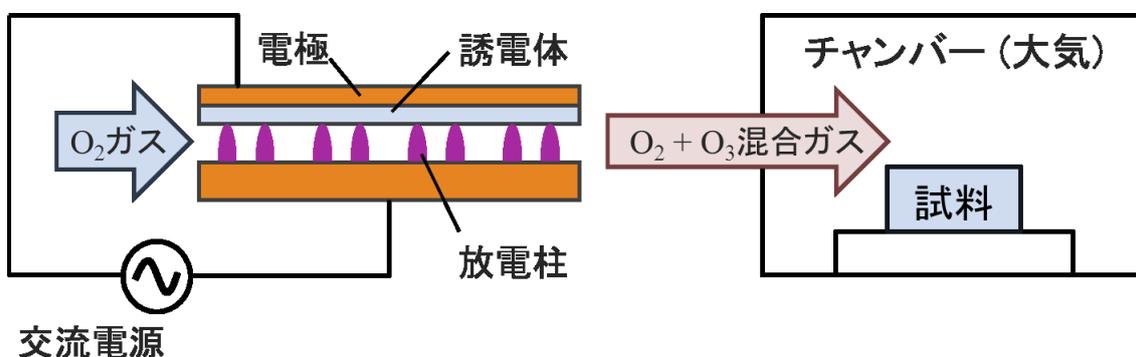


図 5.1 無声放電方式によるオゾンの発生

ここで、UV ランプ方式はチャンバー内で UV 光を照射するため、試料発生したオゾンのみならず UV 光照射による影響も受ける事が懸念される。このオゾンと UV 光照射の複合処理「UV/オゾン処理」による SiC 上グラフェンへの影響は未知数であるが、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写したグラフェンへの UV/オゾン処理による欠陥形成が報告されている[2]。本研究では UV 照射によってグラフェンに影響が及ぶ事を避けるため、無声放電方式の機構のみを使用した「オゾン処理」を行った。

## 5-2 オゾン処理実験を行った試料

本研究において、オゾン処理は SiC 上グラフェンのキャリア密度制御とそれによる移動度の向上を目的として行うため、2 層以上のグラフェンと比較してキャリア密度が低く移動度が高い単層グラフェンが均一に形成された試料を用いる事が望ましい。

本研究の 5-6 章で扱う試料は、2 章に示した SiC 上グラフェンの成長プロセスに従い、4H-SiC S.I.基板の(0001)面を、単層グラフェンが比較的形成しやすい 100 Torr の Ar 圧下で 1600 °C 前後でアニールする事によって作製した[3][4]。

作製した試料の面内におけるグラフェンの層数分布は、図 5.2 (a)に示す試料面内の各 5 点において、顕微ラマン分光器と DFM を用いて観察した。図 5.2 (b)に顕微ラマン分光器によって取得したラマンスペクトルを基に作成した 2D バンドの半値幅 (FWHM)マップを示す。全ての測定領域において単層グラフェンの典型的な半値幅である 30-40 cm<sup>-1</sup>を示しており[5]、この測定結果より試料表面の 9 割以上が単層グラフェンに覆われていると確認できる[3][4]。同一の測定領域において取得した DFM 位相像を図 5.3 (c)に示す。全ての測定領域において SiC の原子層ステップ以外のコントラストが存在しない事から、ラマン半値幅マップで取得した試料表面のグラフェンの層数分布と一致している。このようにしてラマンマップと DFM 位相像から試料面内の単層グラフェンの被覆率が 9 割以上である事を確認した試料を実験に用いた。

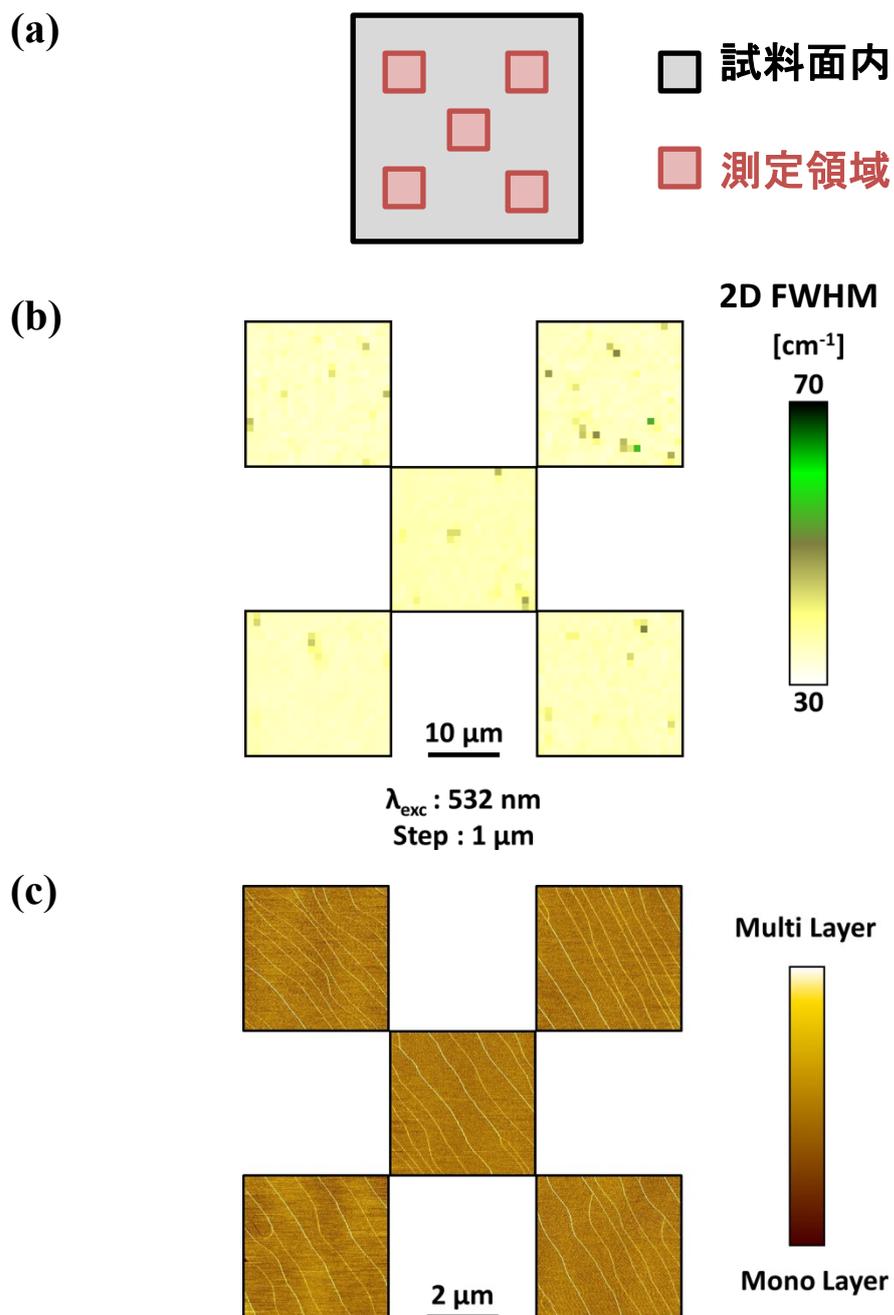


図 5.2 オゾン処理実験の試料のグラフェン層数分布の観察

- (a) 試料における測定領域 5 点
- (b) 試料面内 5 点で取得した 2D バンドの半値幅(FWHM)マップ
- (c) 試料面内 5 点で取得した DFM の位相像

### 5-3 オゾン処理の条件

オゾンの酸化力は極めて強く、処理条件次第でグラフェンの結晶性の劣化および破壊を招く危険性があるため、従来の研究結果を踏まえて慎重に処理条件を選択する必要がある[6]。表 5.1 に本研究におけるオゾン処理の基本的な条件を示す。処理は図 5.1 で示した通り無声放電をかけてオゾンを発生させ、それをチャンバーに酸素ガスと共に送り込む事によって行う。熱活性反応によるグラフェンの酸化を避けるために試料を載せるステージの温度は室温固定とした。なお、1 回当たりの処理時間は実験によって異なるため、詳細は 6 章において実験結果と共に述べる。

表 5.1 オゾン処理実験の基本的な処理条件

使用装置 (オゾン発生原理)	Samco UV-1 (無声放電方式)
チャンバー内の雰囲気	大気中
チャンバー内への酸素流量	0.1 ℓ/min
チャンバー内のステージ温度	室温 (25 °C)
1 回当たり処理時間	実験によって選択

### 5.4 オゾン処理前後の電気的特性の評価

グラフェンはデバイスプロセスの際に用いられるフォトリジストの残渣により、キャリア密度や移動度等の電気的特性が変調される事が確認されている[7]。本研究では as-grown の試料のオゾン処理前後のキャリア密度および移動度の変化を評価するために 2 章で示した通り Van der Pauw 法を用いた。

## 参考文献

- [1] 日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会:「オゾンハンドブック」.  
サンヨー書房 (2004).
- [2] E. Zhang, A. Newaz, B. Wang, C. Zhang, D. Fleetwood, K. Bolotin, R. Schrimpf, S. Pantelides, and M. Alles: Appl. Phys. Lett. 101, 121601 (2012).
- [3] 奥村俊夫. 修士論文「SiC 上グラフェン膜質と表面形態の相関に関する研究」.  
徳島大学 (2014).
- [4] 中島健志. 卒業論文「均一単層グラフェン成長のための表面構造制御」.  
徳島大学 (2013)
- [5] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz:  
Nano Lett. 7, 238 (2007).
- [6] W. Liu, X. Tran, X. Liu, J. Wei, H. Yu, and X. Sun: ECS Solid State Lett. 2, M1  
(2013).
- [7] 有月琢哉. 卒業論文「SiC 上グラフェンにおけるデバイス化プロセス技術の研究」.  
徳島大学 (2014).

## 第 6 章 オゾン処理による SiC 上グラフェンのキャリア密度制御

### 6-1 オゾン処理による SiC 上グラフェン中の pn 極性の変化

オゾン処理による SiC 上グラフェン試料のキャリア密度と移動度の変化を検証するため、試料に 2 分間のオゾン処理を行い、処理前後の各段階でホール測定を行った。ホール測定で得られた多数キャリア、キャリア密度、移動度を図 6.1 に示す。オゾン処理によって SiC 上グラフェンの極性は n 型から p 型に変化した。処理後の試料の極性が時間経過によって元の状態に回復するか検証したが、処理後 50 日間 p 型の極性を維持し最終的に正孔密度は  $10^{13}$  オーダーまで増加した。この検証結果は、SiC 上グラフェンの極性を変化させる原因となっている、オゾン処理下で吸着したアクセプタが自然脱離しない事を示している。

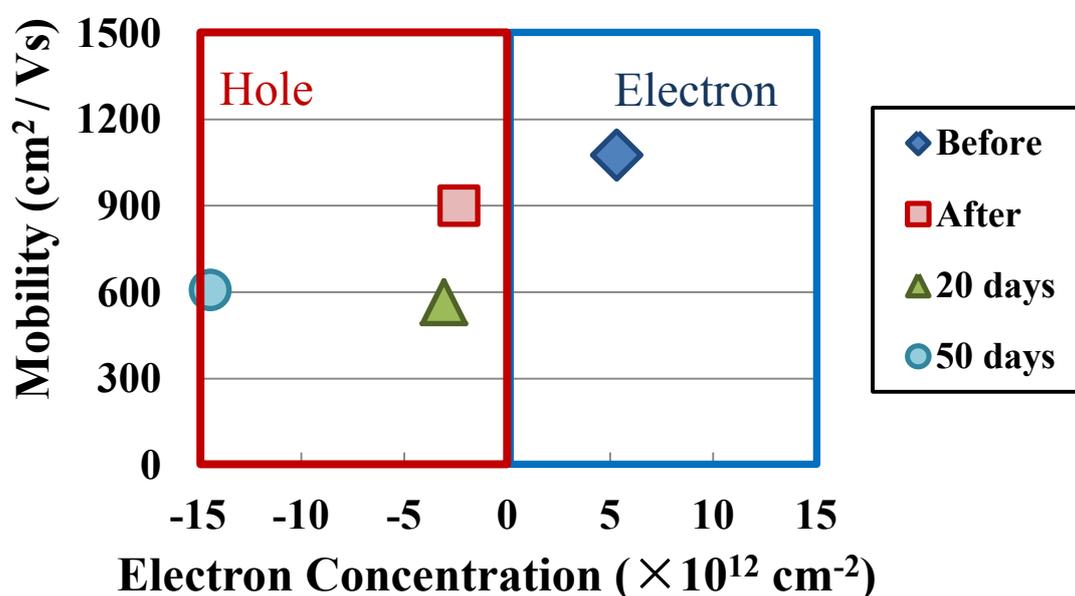


図 6.1 オゾン処理前後のキャリア密度と移動度の変化

## 6-2 オゾン処理と純水洗浄によるグラフェンの pn 極性の可逆変化

別の試料に対して 2 分間のオゾン処理を行い、その次に純水洗浄を行って、処理前・処理後・水洗後の各段階でホール測定を行う事で、SiC 上グラフェンの pn 極性の变化の原因となっているアクセプタを水洗によって除去できるのかを検証した。

図 6.2 に一連の処理によるキャリア密度と移動度の変化を示す。オゾン処理によって試料の極性は n 型から p 型に変化(図中の青い矢印)し、純水洗浄によって極性は再び p 型から n 型に戻った。この結果より、オゾン処理による SiC 上グラフェンの極性は可逆変化である事が分かった。純水洗浄によってオゾン処理下でのグラフェン表面に吸着するアクセプタの大半は除去され、それに伴いグラフェンは元の極性を回復すると考えられる。

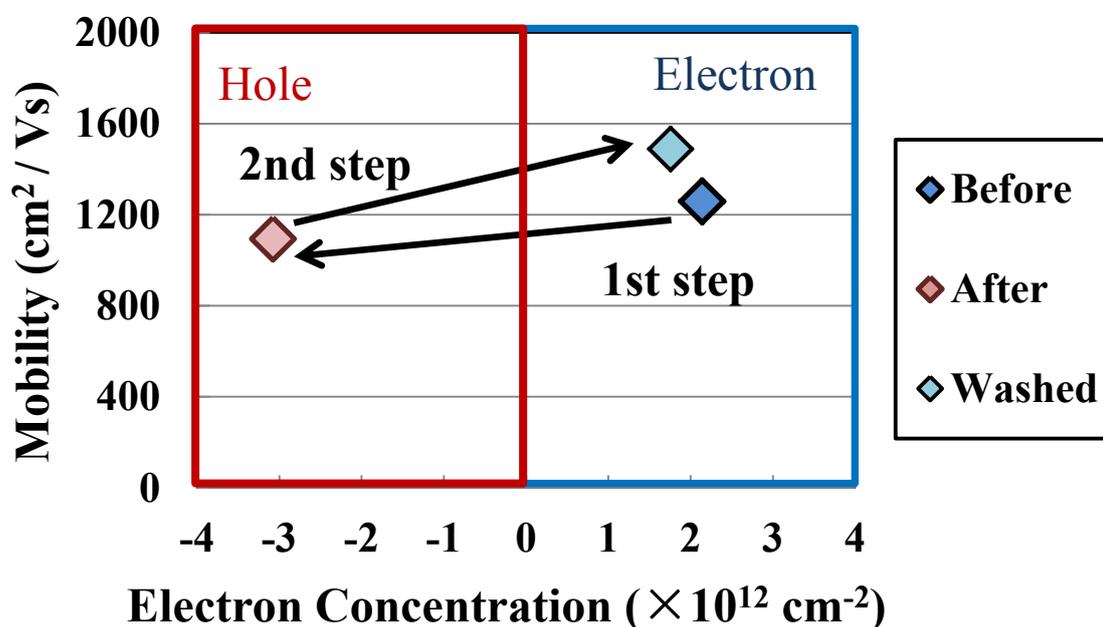


図 6.2 オゾン処理と純水洗浄による SiC 上グラフェンの極性の可逆変化

一連の処理の各段階におけるホール測定で得られた試料の多数キャリア、キャリア密度、移動度を表 6.1 に示す。処理前の試料の移動度と、処理を経て水洗した後の試料の移動度を比較すると 18 %増加しており、キャリア密度も  $0.38 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  減少している。この結果は、純水洗浄によっても除去されないアクセプタがグラフェン中に蓄積され、カウンタードーピング物質としてグラフェンのキャリア密度を低下させている事を示している。

表 6.1 一連の処理の各段階におけるキャリア密度と移動度の変化

段階	多数キャリア	キャリア密度 ( $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
処理前	電子	2.14	1259
処理後	正孔	3.08	1093
水洗後	電子	1.76	1487

### 6-3 オゾン処理の累積に伴うキャリア密度と移動度の変化

オゾン処理下でグラフェンに吸着するアクセプタは強い正孔ドーピングをグラフェンにもたらし、しかし、純水洗浄後も残留するアクセプタを累積させる事で、SiC 上グラフェンのキャリア密度を任意の値まで制御できると考えられる。そこで、オゾン処理時間の累積に対する SiC 上グラフェンのキャリア密度および移動度の変化について検証した。

同じ試料に対して1分、2分、3分、4分、5分のオゾン処理を順に行い、それぞれの処理後に試料を10分間の純水洗浄にかける事で試料のオゾン処理時間を累積させ、累積時間が増える毎にホール測定を行った。図 6.3 に実験によって得られた、オゾン処理時間の累積に対する SiC 上グラフェンの電子密度と移動度の変化を示す。累積処理時間3分までは残留アクセプタからのカウンタドーピングによって電子密度が低下して、それに伴って移動度が増加していくが、それ以上累積が増加すると逆に電子密度が増加して移動度が低下していく。

表 6.3 に各累積処理時間における移動度の増減率を示す。本研究で得られた移動度の最大増加率は累積処理時間3分における+36.2%、最大減少率は15分における-65.9%だった。オゾン処理の累積時間が少ない段階では残留アクセプタはカウンタドーピングによって SiC 上グラフェンの電子密度を減少させて移動度を増加させるが、累積時間が多くなると逆に電子密度の増加と移動度の減少を招く。後者の変化は、オゾン処理下においてグラフェンに欠陥が形成され、処理の累積に伴って欠陥が増加して結果的にグラフェンの伝導特性を劣化させている事を示していると考えられる。

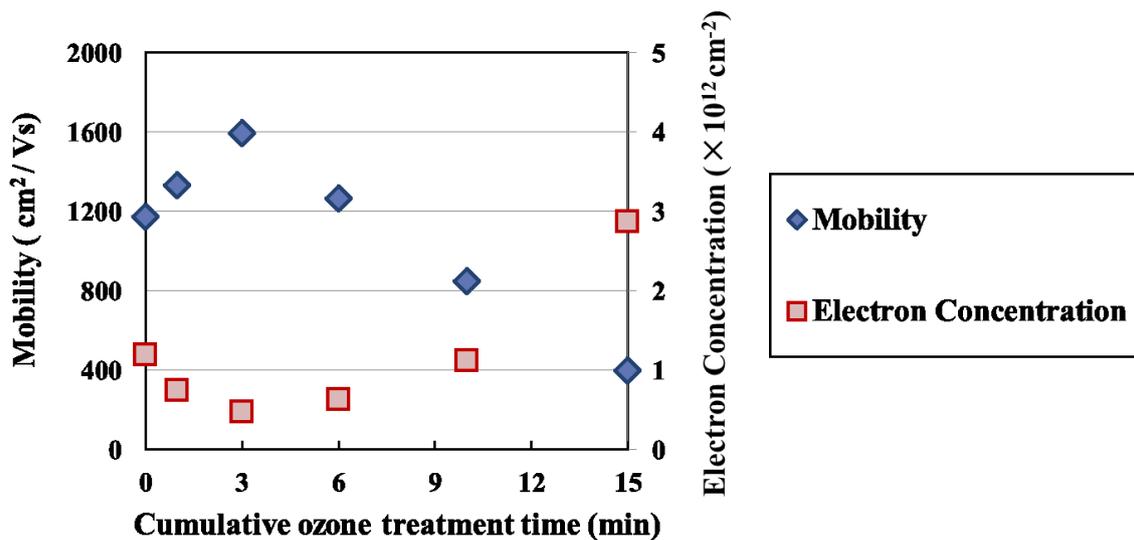


図 6.3 オゾン処理時間の累積に対する移動度と電子密度の変化

表 6.2 各累積処理時間の移動度の増減率

累積処理時間 (分)	電子密度 ( $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	移動度増減率 (0分基準)
0	1.19	1171	—
1	0.75	1331	+ 13.7 %
3	0.47	1595	+ 36.2 %
6	0.63	1265	+ 8.0 %
10	1.12	846	- 27.8 %
15	2.87	399	- 65.9 %

図 6.4 に試料の手つかずの状態(累積処理時間 0 分)とオゾン処理を累積した状態とでそれぞれ観測したラマンスペクトルを示す。(a)に示す 2 分間処理を累積した試料のラマンスペクトルは、手つかずの状態の試料でラマンスペクトルに対して、グラフェンの格子欠陥量を参照する D ピーク( $1350\text{ cm}^{-1}$ )付近の強度に変化が見られないが、(b)に示す処理を 15 分累積した試料では、D バンド付近の強度が手つかずの状態と比較して僅かに増加しており、オゾン処理の累積に伴うグラフェンの格子欠陥の増加を示している。

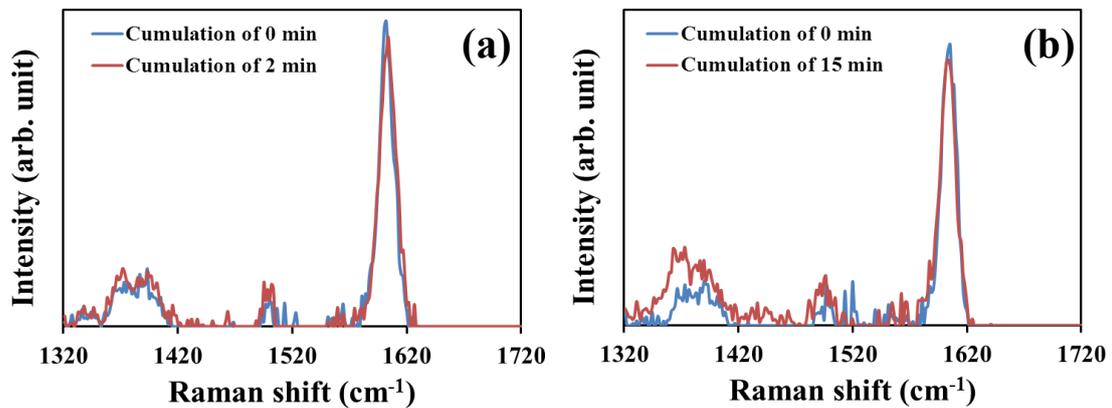


図 6.4 オゾン処理の累積による D バンド付近のラマンスペクトルの変化

- (a) 累積処理時間 0 分と 2 分の試料のラマンスペクトルの比較
- (b) 累積処理時間 0 分と 15 分の試料のラマンスペクトルの比較

## 6-4 グラフェンの原子密度中のカウンタードーピング物質密度の割合

本研究で観測されたオゾン処理の累積に伴う SiC 上グラフェンの伝導特性とラマンスペクトルの変化は、オゾン処理によってグラフェンに残留するアクセプタが、本質的にはグラフェンに形成する欠陥に類するものである事を示している。

表 6.3 に従来行われているグラフェンに対する不純物ドーピングと、本研究におけるオゾン処理下での SiC 上グラフェンに対するアクセプタの蓄積によるドーピングでの移動度の変化をそれぞれ比較して示す。剥離グラフェンや CVD グラフェンでは窒化によるグラフェンへのドーピングが検討されているが、いずれも処理前と比較して最大移動度は半減しており、本研究で行われたオゾン処理下における SiC 上グラフェンへのアクセプタの蓄積による移動度の増加は、SiC 上グラフェン特有の性質であるという事が分かる。

表 6.3 不純物ドーピングによるグラフェンの移動度の変化

試料	ドーピング手段	処理前移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	処理後移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
剥離グラフェン <sup>[1]</sup>	窒化 ( $\text{NH}_3$ アニール)	15000	6000
CVD グラフェン <sup>[2]</sup>	窒化 ( $\text{NH}_3$ 熱分解)	1200	450
SiC 上グラフェン (本研究)	酸化 (オゾン処理)	1171	1595 (増加) 399 (減少)

最後に、最大の移動度増加率が得られた累積処理時間 3 分の試料の電子密度より、オゾン処理によって導入されるカウンタードーピング物質のグラフェンシートに対する最適な比率について考察する。手つかず (累積処理時間 0 分) の状態の試料との電子密度差は  $-0.72 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  だから、同じ量のカウンタードーピング物質がグラフェン格子中に存在すると考えられる。グラフェンシート中の炭素原子の密度は  $3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  であるから[3]、カウンタードーピング物質のそれに対する比率は以下のよう  
に計算できる。

$$\frac{\text{カウンタードープ量 } (0.72 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2})}{\text{グラフェンシートの炭素原子密度 } (3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2})} \times 100 \% = 0.019 \% \quad (6.1)$$

処理時間の累積が大きくなり、導入されるカウンタードープ源の量の比率が最適値よりも大きくなってグラフェン格子へ導入される欠陥量が増加すると、伝導特性を改善する効果が消えて、本研究で示した実験結果のようにグラフェンの伝導特性が劣化していくと考えられる。

## 6-5 まとめ

この章では SiC 上グラフェンのオゾン処理によるキャリア密度制御について示した。オゾン処理によるアクセプタの吸着により SiC 上グラフェンの極性は n 型から p 型に変化した。また、処理後の純水洗浄によってアクセプタを除去する事で pn 極性の変化をリセットできる事と、純水洗浄後もアクセプタが蓄積する事によってグラフェンの電子密度は軽減する事を示した。オゾン処理と純水洗浄を繰り返す事でグラフェンに対して処理を累積させていくと、累積が小さい段階ではアクセプタの蓄積による移動度の増加を、累積の大きい段階では欠陥形成による移動度の低下を招く事を示した。

## 参考文献

- [1] B. Guo, Q. Liu, E. Chen, H. Zhu, L. Fang, and J. R. Gong: Nano Lett. 10, 4975 (2010).
- [2] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu: Nano Lett. 9, 1752 (2009).
- [3] E. Pop, V. Varshney, and A. Roy: MRS BULL 37, 1273 (2012).

## 第 7 章 総括

本研究では、SiC 熱分解法によって SiC(0001)上に形成したグラフェンの移動度増加のためのプロセス提案と最適化に向けて、グラフェンを形成した SiC 基板の KOH 水溶液中での選択的ウェットエッチングと、オゾン処理を用いた SiC 上グラフェンのキャリア密度制御法についてそれぞれ検討した。ここでは本研究で得られた知見をまとめる。

### ・グラフェンを形成した SiC 基板の選択的ウェットエッチングをアシストする UV 光の光強度の影響

SiC 基板のウェットエッチングにおいてエッチング反応をアシストする目的で照射される UV 光の光強度が、SiC 上グラフェンの結晶性と SiC のエッチングレートに対して与える影響についてそれぞれ検討した。

濃度 1wt%の KOH 水溶液に浸漬した SiC 上グラフェン試料に対して UV 光を照射して、照射前後のグラフェンの結晶性をラマンスペクトルから評価した。その結果、機械的剥離法や CVD 法等で作製された SiO<sub>2</sub>/Si 基板上グラフェンに対する検討結果とは異なり、UV 光照射は SiC 上グラフェンの結晶性に対して影響を与えない事が明らかになり、SiC 上グラフェンのデバイスプロセスに対する親和性の高さを改めて示す結果となった。

SiC のエッチングレートは UV 光強度に対して依存性を持ち、その傾向は増加段階と飽和段階の 2 つに分かれる。この傾向の変化は、エッチング反応を担う SiC 中の自由電子正孔対の生成量の UV 光強度に対する依存性によって説明する事が出来る。本質的には SiC のエッチングレートの変化は自由電子正孔対の生成量の変化を反映しているといえる。

ウェットエッチングによって得られた架橋グラフェンで観測されたラマンスペクトル中の G ピークや 2D ピークの強度が約 10 倍増加する事が確認されたが、欠陥量を反映する D ピークの強度は変化しなかった。この結果はエッチング条件と SiC 上グラフェンの結晶性が十分に最適化されていれば、ウェットエッチングによって高品質な SiC 上架橋グラフェンが得られる事を示している。

#### ・オゾン処理による SiC 上グラフェンのキャリア密度制御

SiC 上グラフェンの SiC からの電子ドーピングを、オゾン処理によるグラフェンへの正孔ドーピングにより補償してキャリア密度制御と移動度の増加を検討した。

オゾン処理下でアクセプタが吸着する事によってグラフェンの極性は n 型から p 型へ変化した。p 型化したグラフェンは純水洗浄によって吸着したアクセプタが除去され、元の極性を回復する。また、純水洗浄によって極性を回復したグラフェンのキャリア密度は処理前の状態よりも減少し移動度は増加した。これは純水洗浄によって除去されないアクセプタがグラフェン中に蓄積されて、カウンタードーピングしている事を示している。

オゾン処理と純水洗浄を繰り返し、グラフェンに対して処理を累積させてグラフェンへのアクセプタを徐々に蓄積させる事によって、グラフェンのキャリア密度を減少させられるか試みた。処理の累積が小さい段階ではキャリア密度の減少による移動度の増加を示したが、累積が大きい段階ではグラフェンの欠陥が増加する事で伝導特性が劣化し移動度は減少した。本質的にはオゾン処理下でグラフェンに蓄積されるアクセプタは欠陥に類するものであると考えられる。機械的剥離法や CVD 法で作製されたグラフェンに対する不純物ドーピングに関する従来の研究結果と比較すると、不純物を利用したカウンタードーピングによる移動度の増加は SiC 上グラフェン特有の現象であると考えられる。

## 謝辞

本研究の内容は徳島大学大学院先端技術科学教育部システム創生工学専攻永瀬研究室在籍時に行われたものです。

徳島大学工学部の永瀬雅夫教授には修士課程以来長きに渡り、懇切丁寧な御指導をいただきました。5年間の大学院生活は人間として学ぶ事が多くありました。心より深く感謝致します。

同大学工学部の酒井士郎教授には大学院生活の開始時に永瀬研究室への配属に便宜を図って頂き、また本論文の審査において貴重な御意見を頂きました。深く感謝致します。

同大学工学部の直井美貴教授には実験で使用する装置や薬品の使用方法について丁寧に御指導頂き、また本論文の審査において有益な御討論を頂きました。深く感謝致します。

同大学工学部の富田卓朗准教授と大野恭秀准教授には本研究を遂行するにあたって種々の有益な御討論、御助言を頂きました。ここに深く感謝致します。

同大学工学部の岡田達也教授には本研究を遂行する上で欠かせない顕微ラマン分光器を借用させていただきました。ここに深く感謝致します。

同大学工学部の敖金平准教授には半導体デバイスプロセス並びにオゾン処理装置の使用方法について御指導頂きました。ここに深く感謝致します。

同大学工学部の電気電子工学科職員の東知里氏と武市泰典氏には実験に必要な道具や薬品を準備して頂くなど、本研究を遂行するにあたって種々の御支援をいただきました。ここに深く感謝致します。

日本電信電話株式会社 物性科学基礎研究所での長期実習期間中には機能物質科学研究部の低次元構造研究グループの皆様にお世話になりました。

日比野浩樹部長には大学院生活の開始時より研究に必要な多くの試料を提供して頂くと共に、本研究を遂行するに当たり多くの御指導御鞭撻を頂きました。心より深く感謝致します。また、本研究を遂行するにあたって古川一暁主任研究員と高村真琴社員には、全般に渡り数々の御指導御鞭撻を頂きました。心より深く感謝致します。

永瀬研究室の皆様には5年間の生活全般において大変お世話になりました。

卒業生の田尾拓人氏(現 カネカ)、奥村俊夫氏(現 日亜化学工業)、伊澤輝記氏(現 日亜化学工業)には本研究を遂行する上で必要な試料の提供および評価に協力して頂きました。ここに感謝致します。

修士課程 2 年の小林慶祐氏には移動度測定装置の使用方法を御指導頂くと共に有益な討論をしていただきました。ここに深く感謝致します。

修士課程 2 年の中島健志氏と 1 年の有月琢哉氏には本研究に多くの試料を提供して頂きました。ここに深く感謝致します。

修士課程 1 年の青木翔氏と泰地耕作氏には本研究に関わる試料の評価に協力して頂きました。ここに深く感謝致します。

最後に、長い学生生活において様々な暖かい御支援を賜りました母と義父と妹、祖父母に深く感謝致します。

## 関連業績

### ■ 出版論文

1. Ryong-Sok O, Makoto Takamura, Kazuaki Furukawa, Masao Nagase, and Hiroki Hibino

“Effects of UV light intensity on electrochemical wet etching of SiC for the fabrication of suspended graphene”

Japanese Journal of Applied Physics 54, 036502 (2015)

### ■ ポスター発表

#### < 国際会議 >

1. Ryong-Sok O, Makoto Takamura, Kazuaki Furukawa, Masao Nagase, and Hiroki Hibino

“Effects of UV light intensity on electrochemical wet etching of SiC for the fabrication of suspended graphene”

26<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference

8p-11-20, Sapporo, Nov. 2013.

### ■ 登壇発表

#### < 国内会議 >

1. ”SiC 上グラフェン架橋構造作製のための電解エッチング条件の検討”

第 62 回応用物理学会関係連合講演会

27p-G12-6, 2013 年 3 月, 神奈川

2. ”SiC 上グラフェンのオゾン処理によるキャリア密度制御”

第 64 回応用物理学会関係連合講演会

19p-E2-7, 2014 年 3 月, 神奈川