

高品質グラフェン作製技術の研究

永瀬 雅夫*

Study on Fabrication Method of High Quality Graphene

by
Masao Nagase

This report describes formation and evaluation techniques of high-quality graphene on silicon carbide (SiC) for new functional devices. Epitaxial graphene on SiC substrates is one of the most promising candidates for wafer-scale graphene. Large area graphene with minimal roughness was successfully fabricated using infrared rapid thermal annealing. A surface structure control technique was established to create a uniform single-crystal monolayer of graphene on a SiC substrate. Graphene nano-properties were measured using scanning probe microscopy (SPM) such as friction force microscopy (FFM) and Kelvin force microscopy (KFM). Graphene electrical properties, such as anisotropy of mobility and graphene-graphene contact system are also discussed.

Key words: Graphene, SiC, Rapid infrared thermal annealing, Scanning probe microscopy, van der Pauw method

1. はじめに

新規の炭素ナノ材料であるグラフェン^(1,2)はその優れた物性から各種の分野への応用が期待されており、多くの研究者の興味を引き付けている。特に、グラフェンは電子物性^(3,4)に優れているためポストシリコンの電子材料として多く研究がなされている。既に、グラフェンの電子デバイス応用を指向した研究がなされており、超高速の電界効果トランジスタ^(5,6)や光検出器⁽⁷⁾の可能性が示されており、さらに、その特徴的な諸物性を応用した幅広い領域のセンサデバイス^(8,9)を指向した検討もなされている。デバイス応用研究の多くは剥離グラフェンを用いて行われており、そのまま産業化することは不可能である。量産性のあるグラフェンの作製技術は限定されており、我々は、最も量産性に優れた技術であるSiC熱分解法⁽¹⁰⁻¹⁴⁾によるエピタキシャルグラフェン作製に取り組んでいる。SiC熱分解法で作製されるエピタキシャルグラフェンは

一般的に層数制御が困難で面内の均一性も良くないと考えられている。そこで、我々は、高均一な単層グラフェンの作製を目的に研究をすすめた。さらに、高均一なグラフェン膜の特徴を活かせる応用分野の探索も行っている。

本稿では、高品質グラフェンの作製手法、及び、その応用研究の事例について述べる。

2. 高品質グラフェン作製技術

グラフェン研究の多くでは、簡便な作製方法であるにも関わらず高品質なグラフェンが得られる剥離法で作製されたグラフェン片が用いられている。剥離法で作製可能なグラフェン片の典型的なサイズは10 μ m角以下であり、ナノ加工技術と組み合わせることによりデバイス研究が可能である。しかし、この手法では産業化は不可能であり、また、グラフェンの各種物性を活かすための大規模、大面積が必要な研究は不可能である。

我々が研究対象としているSiC熱分解法により作製されるグラフェンは原理的にウエハスケールで単結晶が得られる手法であり、大面積化に有利である。また、基板となるSiC単結晶は近年、パワーデバイスの実用化が開始

*徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
Institute of Technology and Science, The University of
Tokushima
連絡先：〒770-8506 徳島市南常三島町2-1

されたことから、非常に高品質な大口径のウエハが得られるようになっており、産業化という点で有望である。SiC熱分解法ではSi脱離を行うために、超高真空中で1100~1200°C⁽¹²⁾、不活性雰囲気中でも概ね1600°C以上⁽¹³⁾という高温加熱が必要である。一般的にこのような高温加熱は誘導加熱方式の加熱炉が用いられている。しかし、一般的な誘導加熱方式では基板の均一な加熱が困難であり、また、精密な温度制御も行うことが出来ない。そこで我々は赤外線ランプを熱源として回転楕円体ゴールドミラーにより試料部に赤外線を集光する方式の赤外線高速高温アニール装置を用いてグラフェン作製を試みている。^(15,16)SiC基板は赤外線に対しても透明であるため直接試料を加熱することは出来ない。そこで、カーボン製のサセプタ上に試料を載せて加熱する。カーボンは熱伝導性が高いため、サセプタの熱容量を十分小さくしておけば比較的容易に高い温度均一性と制御性が確保できる。Fig. 1はグラフェン作製に用いる温度プロファイル(実測値)の例である。室温から1200°Cまで約3分で昇温させ、温度の安定とガス出しをかねて30秒ほど保持した後、グラフェン作製に最適な昇温レート(5~10°C/sec)で温度を上昇させる。作製するグラフェン膜はバッファ層と呼ばれるカーボン層を合わせて実質的に原子層2層分と非常に薄い。そのため、非常に短時間に膜形成は終了する。また、SiC基板から脱離するSi原子はグラフェン膜を透過することが出来ないため、試料表面がグラフェンで覆われた段階で成長は自己停止する。これらの状況を考え合わせるとグラフェン膜の実効的な成長は昇温途中で起こっているものと考えられる。Fig. 1の昇温プロファイルでは最終的な到達温度は1600,1650,1700°Cとなっているが、最適な昇温プロファイルを選択するとすべての温度で形成されるグラフェンの実効膜厚はほぼ1層となることが確かめられている。すなわち、グラフェン形成は昇温過程の特定の温度領域で起こり自己停止しており、層数はそれ以降の加熱過程には影響を受けていないことが推測される。実際には欠陥等があればその部分でSiの脱離が進行するし、少量のSiは基板へも拡散が可能であるためSiCの熱分解が進みグラフェン形成は完全には自己しない場合もある。また過去の検討で、ステップ高さがある一定以上高い(概ね1nm以上)と、その部分での熱分解が促進され2層目のグラフェンが形成されることが確認されている。SiC基板の初期表面はCPM処理で仕上げられているためSiC層1-2層分のステップ構造がかるうじて確認出来る程度の非常に平坦な表面である。多くの既報のSiC上グラフェンの作製例では、この平坦表面を初期表面として水素雰囲気中でステップ構造を発達させてクリーニングを行う工程後にグラフェン形成を行っている。幅広のテラスが得られその上で単層グラフェンが形成されるが、ステップ部分での

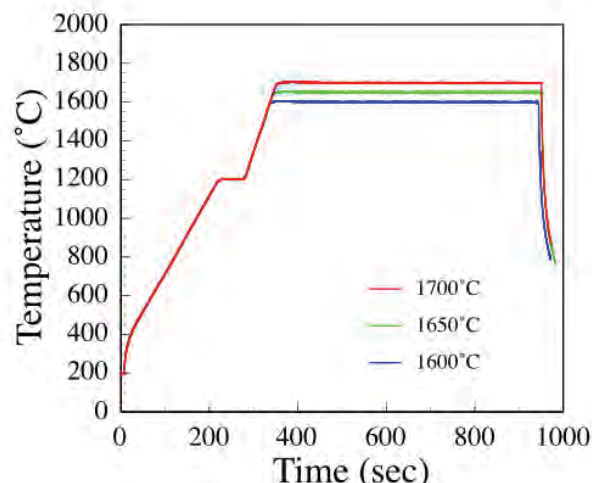


Fig. 1 Temperature profiles for graphene growth

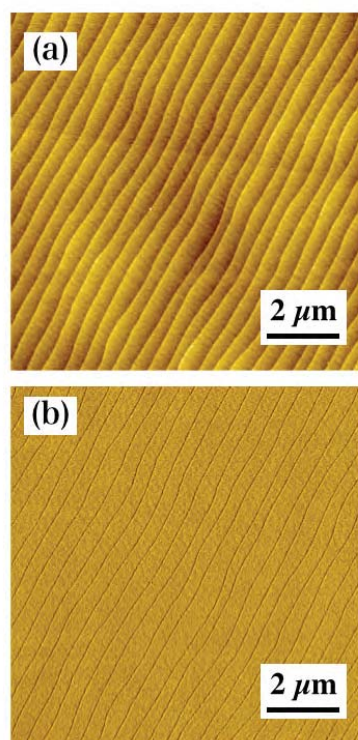


Fig. 2 Scanning probe microscopy (SPM) images of single-layer graphene on structure controlled surface. (a) Topographic image, (b) Phase image.

2層目グラフェンの形成が不可避である。そこで我々は、元々平坦である初期表面形状をなるべく保持したままグラフェンを形成することを目指した。超高真空中での検討結果では、最初のバッファ層形成時(グラフェン成長の最初期過程)に表面あれが起ることが指摘されており、この段階で表面さを発生させずにバッファ層形成からグラフェン形成まで至らせる必要がある。現在、我々

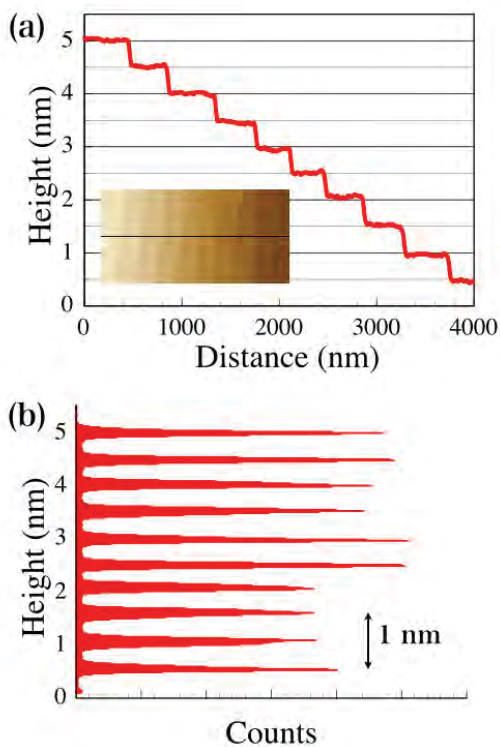


Fig. 3 (a)Cross-sectional surface profile of single-layer graphene. (b)Histogram of height of graphene on structure controlled surface.

が基板として用いている4H-SiC(0001)においては偶数SiC原子層分のステップ構造が安定で、最も高さの低い安定ステップ構造はSiC 2層分(0.5nm)であることから、0.5nm高さのステップ構造で覆われた表面が理想的な表面とい

える。精密な昇温プロファイルにより表面構造を制御して理想的な基板上にグラフェンを形成した例をFig.2に示す。非常に整ったステップテラス構造が観察される。位相像(Fig.2 (b))にはステップ構造以外のコントラストが観察されず(2層領域は通常暗い領域として観察される)、完全に単層のグラフェンで覆われていることが判る。

Fig. 3(a)に単層グラフェンの表面プロファイルを示す。すべてのステップ高さが0.5nmとなっている。Fig. 3(b)の高さヒストグラムの示す様にすべてのテラス部分の高さが正確に0.5nm毎となっている。ステップ高さはSiCの結晶性に基づいているため、非常に正確なスケールとなり得る。

Fig.4に単層グラフェンの断面TEM像を示す。Fig.4(b)のステップ部のTEM像から判るように、ステップ部分にも連続的にグラフェンが形成されている。このような成長様式はカーペット状成長とよばれ、段差を超えてグラフェンは成長する。SiC上グラフェンは下地のSiC結晶に対してエピタキシャルに成長することが知られており、段差部でも単結晶性は保たれておりと考えられており、この意味では試料スケールで単結晶グラフェンとなっている。我々の用いている試料サイズは10mm角(加熱装置の試料台の大きさで制限されている)であるため、10mm角の単結晶単層グラフェンが実現されているといえる。

3. SiC上グラフェンのナノ物性評価

SiC上グラフェンの基本的な物性について各種の検討を行っている。グラフェンには各種の特徴的な物性があるが、本質的に二次元材料であるため、その各種物性に直

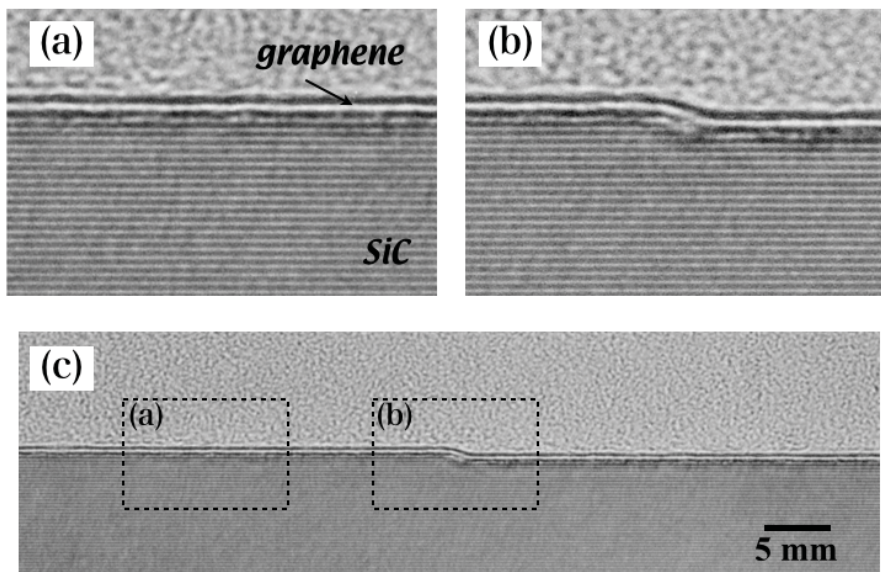


Fig. 4 Cross-sectional TEM image of single-layer graphene on SiC. (a) Terrace region. (b) Step region. (c) Wide area image.

接アクセスできるという特徴がある。特に、走査プローブ顕微鏡を用いればこれら特徴的な物性を直接的に評価することが可能である。本章では、走査プローブ顕微鏡を用いたナノ物性評価のうち、摩擦力和表面電位に関する結果を紹介する。

3.1. グラフェンの摩擦力顕微鏡像

SiC上グラフェンの層数判別には通常、ダイナミックフォースモードの位相像を用いる。励振状態にあるプローブと試料との相互作用の位相を画像化しており、比較的安定的に画像化可能であるため、ナノオーダーでの膜厚分布の評価法として標準的に用いられているが、実際にはその画像化原理はよくわかっていない。力(ダイナミックフォース)の位相を表しているため、プローブ-試料間相互作用のエネルギー散逸量を画像化していると考えるのが妥当であるが、表面状態によってはコントラストが反転する場合もあり、表面電位等より複雑な要因が混入している可能性がある。一方、摩擦力に関しては比較的理理解が容易であり、定量的な情報が得られる可能性もある。Fig. 5(b)はSiC上グラフェンの摩擦力顕微鏡像である。形状像(Fig.5 (a))から判るように、画像中央部に高さの高いステップ構造がある。摩擦像ではこのステップ構造の下側に摩擦力に小さな領域が存在することが判る。この

摩擦力に小さな領域が2層領域であり、周囲は単層グラフェンとなっている。グラファイトは層間の相互作用が主に弱いファンデルワールス力であるため摩擦力の小さな材料として知られている。グラフェンでも同様であるが層間力が小さく水平方向の力に対して変位しやすい性質を反映して膜厚が増えるほど摩擦係数が小さくなる。走査プローブ顕微鏡ではコンタクトフォースを一定に制御して像を得ているため摩擦係数がほぼそのまま画像に反映される。詳細には、実効的なヤング率が層数に依存しその結果、接触面積が変わるためその補正を行う必要があるが、定性的に摩擦力に小さい領域がグラフェン層数は大きい。

グラファイトの原子レベルの摩擦力像は古くから知られているが、グラフェンでも同様の原子レベル像が得られる。特に、SiC上グラフェンでは基板に対してエピタキシャル成長をするため、下地の結晶方位と対応する摩擦力像が得られる。Fig. 6はSiC上グラフェンの摩擦力像を示す。Fig. 6(a)はSiC基板の[11-20]方位に走査を行った場合、(b)は[1-100]方位に走査を行った場合の摩擦力像であり、基板結晶方位を基準にして対称的な摩擦像が得られることかた下地基板に対してエピタキシャル成長をしていることが判る。なおこれらの摩擦力像は、炭素ハニカム構造の中心部 (hollow site) にプローブがスティック (固

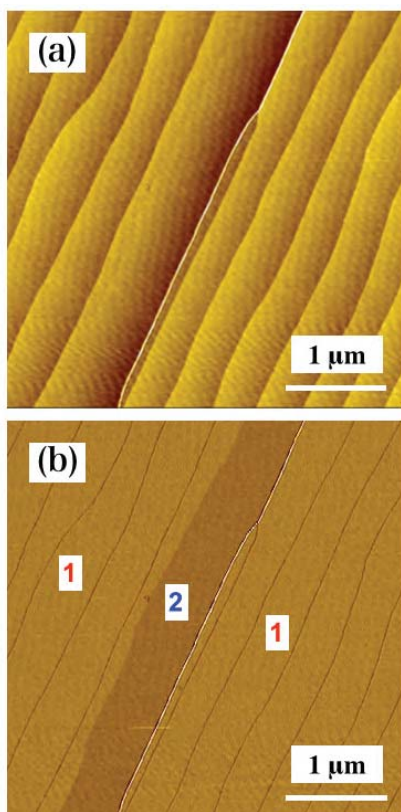


Fig. 5 Graphene on SiC substrate. (a)Topographic image. (b)Friction force image.

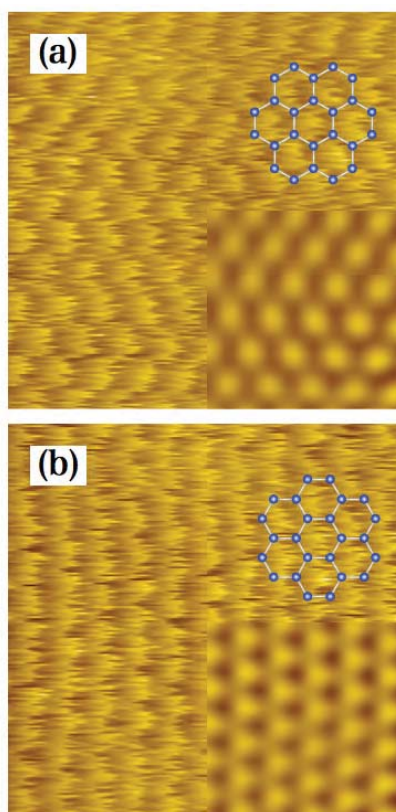


Fig. 6 Friction force images of graphene on SiC. (a) [11-20] direction scan. (b)[1-100] direction scan.

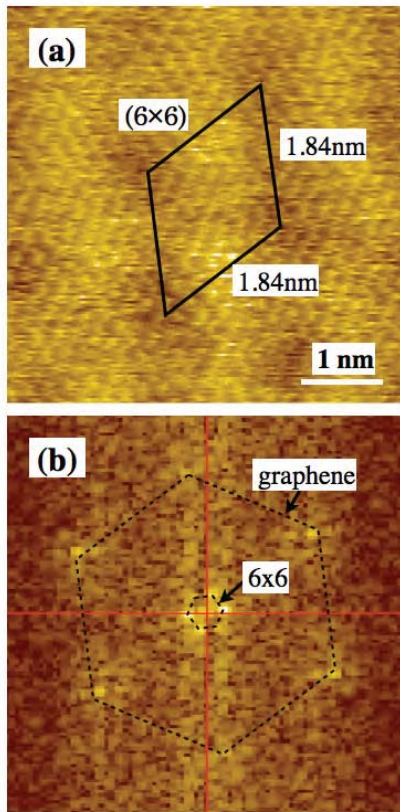


Fig. 7 (a) Friction force images of graphene on SiC.
(b) 2D FFT spectrum of (a).

着) することが原因といわれており、原子像ではない。Fig. 7(a)はFig. 6よりも視野の広い摩擦画像である。SiC上グラフェンの最上層（グラフェン層）の下にはバッファ層とよばれるカーボン層が存在する。このカーボン層は下地SiCとの相互作用により $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ と呼ばれる超格子構造となっている。摩擦画像を用いるとグラフェン層下のバッファ層の構造を可視化することが可能である。 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ の基本構造はグラファイト 6×6 構造であること

が知られておりFig. 7(a)では摩擦力のコントラストとして観察されている。Fig. 7(b)の2D-FFTスペクトルにしめすように 6×6 構造となっていることが判る。

3.2. グラフェンの表面電位顕微鏡像

SiC上グラフェンは基板との相互作用により通常、電子ドープ状態となっている。さらにグラフェンは外部の環境から影響を受けてドーピングされる⁽¹¹⁾ことも知られている。剥離グラフェンではFET構造を作製して各種のドーピング効果が確認されているが、一方で多くの擾乱要因（主にプロセス）により定量的な検討は困難である。SiC上グラフェンではプロセスの影響を排除した状況でドーピングの状況を確認することが可能である。Fig. 8(b), (c)はSiC上グラフェンの表面電位顕微鏡(KFM: Kelvin force microscopy)像である。Fig. 8(a)の形状像に示すように高さの高いステップ構造の下側に2層グラフェンが形成されている。Fig. 8(b), (c)の表面電位像では2層領域が1層領域に比べて明るくなっており、表面電位が高いことが判る。Fig. 8(b)は大気圧下、Fig. 8(c)は窒素雰囲気中で計測したKFM像である。窒素雰囲気中のKFM像は全体的に明るくなっており表面電位が高くなっている。この状況をFig. 9にまとめた。2層グラフェンの表面電位は1層グラフェンの表面電位に比較して60~80mV高い。また窒素雰囲気中では大気中に比べて160mV程度高い。すなわち、窒素中では大気中より強く電子ドープされている状態になっていることを示している。我々の試料は大気中でvan der Pauw法により試料の移動度とキャリア密度を算出することが出来る。このキャリア密度からディラック点からのフェルミレベルのずれを推測することが可能⁽¹⁷⁾であり、単層グラフェンで、Fig. 9下図に示すように大気中ではフェルミレベルはディラック点の229meV高い位置にあることが推測される。窒素中では403meVとより電子ドープになっていることが推定される。窒素により電子ドープすることは考えに

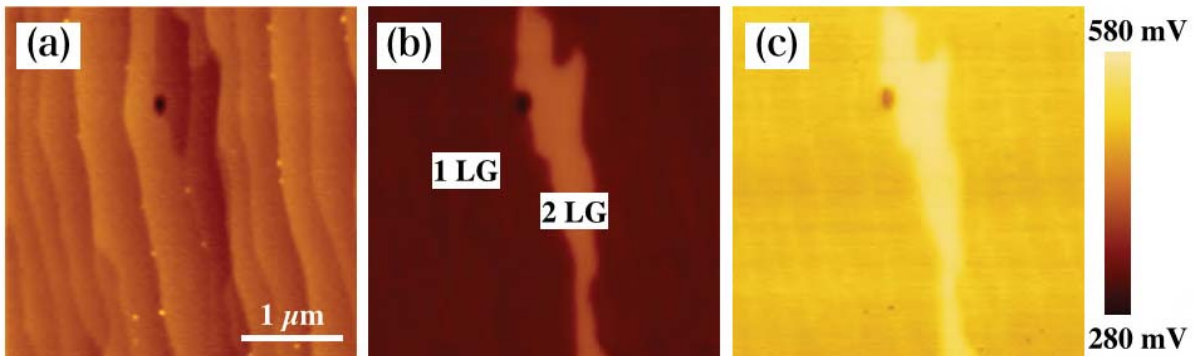


Fig. 8 (a) Topographic image of graphene on SiC.
(b) KFM image in Air. (c) KFM image in N₂.

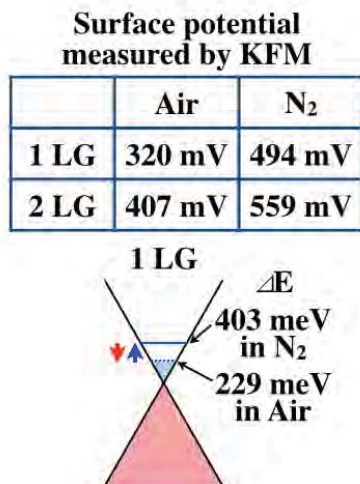


Fig. 9 Surface potential measured by KFM

くいので、大気により正孔ドーピングとなっていることが推測される。酸素や水はグラフェンに対してpドーピングの効果がある⁽⁸⁾といわれている。大気中のこれらの成分がpドーピングの原因であると思われる。さらに、グラフェンには極微量なガス成分に感度があることも知られており、このような観点も含めて今後の検討が必要である。SiC上グラフェンは、剥離グラフェン等では行えない洗浄処理が可能である特徴があり、さらに加工等を行わなくても直接的に電子物性の把握が可能であることから、定量的な検討が可能であると考えられる。

4. グラフェンの電子でバイス化にむけて

我々のグラフェン作製技術では試料サイズ(10mm角)でほぼ均一な単層単結晶グラフェンが得られる。本章では、この特徴を活かした研究事例を2件紹介する。

4.1. グラフェンの抵抗率の異方性

SiC上グラフェンはステップ-テラス構造の上に形成されており、その影響を無視することは出来ない。ステップ-テラス構造は基板の結晶性を反映しており、non-off基板と呼ばれる基板傾斜を故意に導入していない基板においても僅かな基板傾斜からステップ-テラス構造が出現する。Fig. 3の試料の基板傾斜は0.07°であり、この場合、0.5nm高さステップに対して平均400nm程度のテラス幅となる。ステップ部分での電子物性はテラス部分とは異なることが予測されその影響の定量的な把握は重要である。ステップ部の電子物性への影響の研究はこれまでも例があるがいずれもマイクロレベルでの検討であり、デバイスプロセスが必要⁽¹⁸⁾であったり、大がかりな装置(超高真空四探針STM⁽¹⁹⁾)が必要である。我々の試料は10mm角の正方形試料全面にほぼ均一なグラフェンが形成されている。従って、試料上のミクロスコピックなス

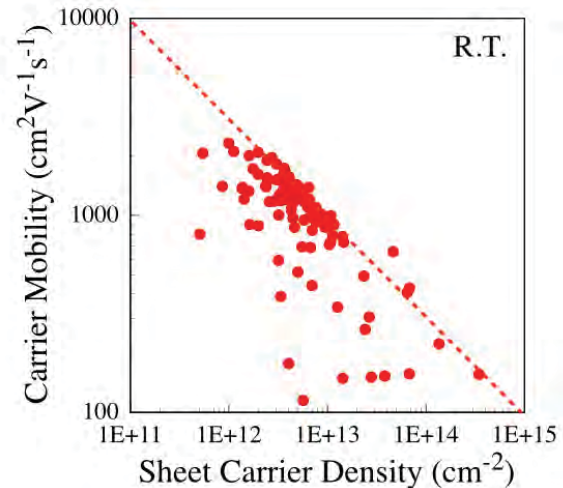


Fig. 10 Plot of carrier mobility v.s. sheet carrier density of graphene on SiC fabricated using infrared thermal annealer.

テップ-テラス構造に関する物性情報をマクロレベルで定量評価できる可能性がある。

Fig. 10に本研究室で作製した131個のグラフェン試料の移動度 μ とシートキャリア密度(n)の相関を示す。移動度とシートキャリア密度の計測は専用治具と永久磁石を用いてvan der Pauw法に基づいて行っている。4つの電極は正方形試料の4角に設置して、抵抗率とホール係数を測定している。SiC上グラフェンでは基板との相互作用により電子ドーピングになっていることが知られており、作製条件により基板との相互作用の大きさが異なり、それによりキャリア密度が変調されているものと推測される。ここで重要なのは、シートキャリア密度と移動度に強い相関関係が観察される点である。大部分の試料は点線で示す $1/\sqrt{n}$ のトレンドに載っている。一般的に、グラフェンのキャリア密度が増大すればキャリア散乱により移動度は低下することが知られており、このトレンドに従うことは試料面内の電子物性がほぼ一定であることの傍証となる。一方で、このトレンドから外れている試料は不均一性があることが推定できる。

ステップ-テラス構造に由来する異方性は抵抗率の異方性として観察されることが予測される。均一性の高い試料を用いればマクロレベルで抵抗率の異方性が観察出来ることが期待される。抵抗率の異方性を計測するにあたり、従来のvan der Pauw法に基づき異方性を計測可能な手順を考案した。従来のvan der Pauw法は4つの電極のみを用いて抵抗率とホール係数を計測している。抵抗率の計測では互いに直交する抵抗率を平均化することが通例であり、異方性は打ち消されてしまう。異方性を計測するために、以下の様な改良を加えたalined vander Pauw法⁽²⁰⁾を考案した。

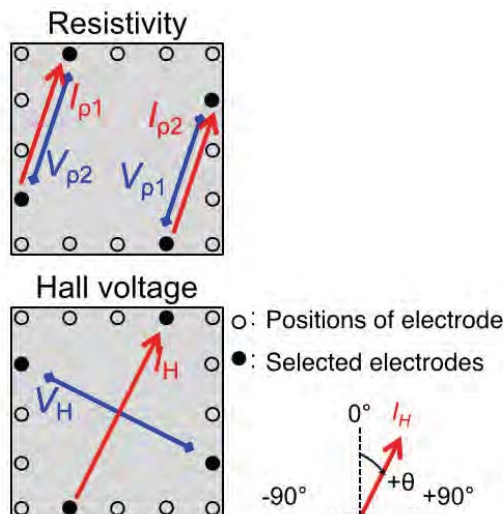


Fig. 11 Schematic of aligned van der Pauw method.

- ・ 試料周辺に複数組の電極を配置する
- ・ 抵抗率とホール係数を計測する際の電流方向を揃える

Fig. 11に実際に用いた電極配置と抵抗率、ホール係数計測の概略図を示す。この例では、正方形試料の1辺を4分割して電極を配置している。実際には、4つの1組の電極の配置を替えながら計測を行った後、対応する方位の抵抗率、ホール係数を計算することとなる。

Fig. 12に実際に計測した抵抗率の方位依存性を示す。同時に通常のvan der Pauw法の配置で計測した抵抗率も示してある。-45°付近で抵抗率は最小となり、+45°付近で抵抗率が最大となる。Fig. 12の挿入図は試料のSPM形状像である。ステップに平行な方向で抵抗率が最小となり、ステップに垂直な方向で抵抗率が最大となることが判る。図中の曲線は、ステップテラス構造を模擬した抵抗ネットワークの抵抗率をデバイスシミュレータSPICEを用いて計算した結果である。ほぼサインカーブとみなせる計算結果となっており、実験結果を良く再現している。この結果は、10mm角というマクロレベルでステップテラス構造に由来する抵抗率の異方向性が計測できたことを意味している。

Fig. 13にaligned van der Pauw法により計測した、移動度とシートキャリア密度の方位依存性を示す。シートキャリア密度は計測方位によらずほぼ一定となっており正しく測ることが出来ている。もし、試料内にマクロレベルでの不均一があればこのシートキャリア密度の不均一性として顕れる。実際に、いくつかの試料ではシートキャリア密度は一定とならず正しい評価が出来ない。移動度については、抵抗率に対応して-45°付近で最大となる。この最大値はテラス部分の実質的な移動度を表していると考えられる。通常のvan der Pauw法で計測した

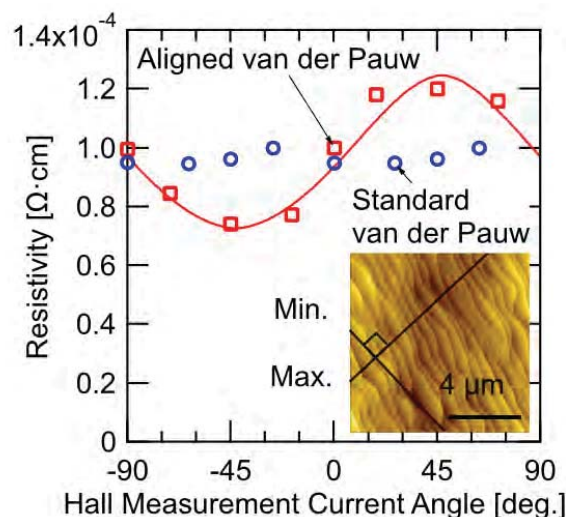


Fig. 12 Current angle dependence of resistivity measured by aligned van der Pauw method for graphene on SiC.

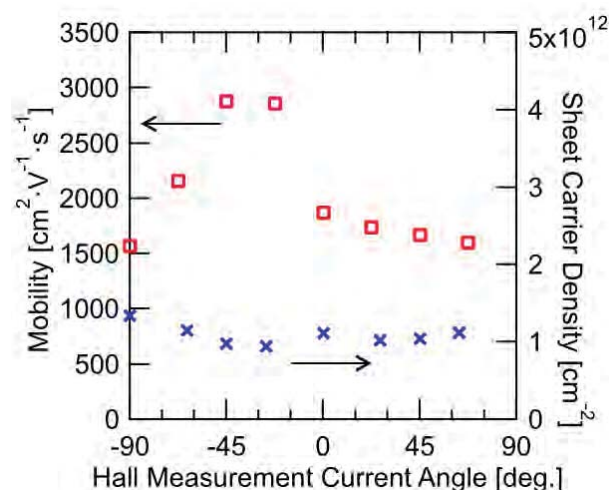


Fig. 13 Current angle dependence of mobility and sheet carrier density measured by aligned van der Pauw method for graphene on SiC.

移動度の値は約2000 cm^2/Vs であるので、テラス部分の移動度は1.5倍の約3000 cm^2/Vs となっている。このように、抵抗率の方位依存性を計測することにより、ステップ部分の影響を排除してテラス部分での実効的な移動度を計測することが可能である。従来はこのような計測は、実際にテラス幅よりも小さなデバイスを作製して計測する必要があった。aligned van der Pauw法を用いればグラフェン膜を加工することなくその品質を評価することが可能であり、より高品質なグラフェン膜の作製に寄与することが期待される。

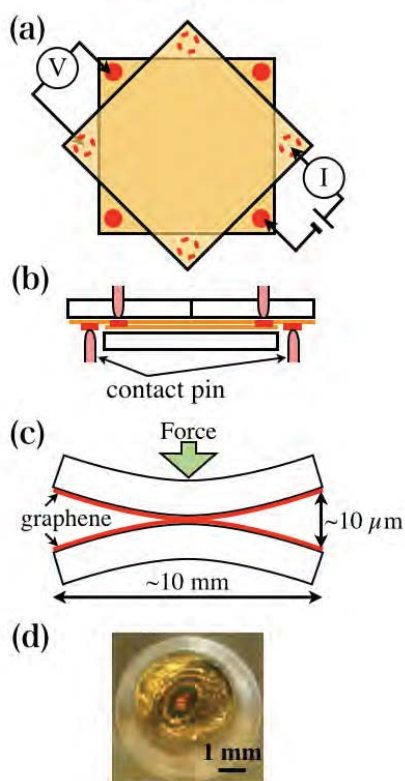


Fig. 14 Schematic of stacked graphene device. (a) Top view. (b) Side view. (c) Graphene-graphene point contact. (d) Photograph of Newton rings of graphene-graphene stacked junction device.

4.2. グラフェン積層接合デバイス

我々の作製するグラフェンは表面構造制御により単層単結晶の高品質グラフェンを得られる特徴がある。特に、ステップ高さを精密に制御して最小の状態にしており、原子レベルで平坦な表面のグラフェンが形成されている。この特徴を活かしたデバイス構成について検討を行った。シリコンのpn接合ではウエハスケールの直接接合に大口径のダイオードやサイリスタが実用化されている。シリコンの場合、非常に平坦な表面が得られることと、常温で仮接合を行った後、高温（800°C以上）でアニールすることにより接合部を永久接合化することが可能であり高品質なウエハスケールの接合デバイスが得られる。我々のグラフェンも高い平坦性が実現されているため直接的に接合することにより接合デバイスが得られる可能性がある。Fig. 14にグラフェン積層接合デバイスの概略を示す。Fig. 14(a)の上面図に示す様に2枚のSiC上グラフェン試料を45°互いに傾けてグラフェン面同士を接合して、四隅に電極を設置する。電極はリソグラフィ技術で作製したものではなく、金箔を置くのみでオーミックコンタクトを形成することが可能である。Fig. 14(b)の側面図に示すように電極にコンタクトピン（実際にはM1ネジ）

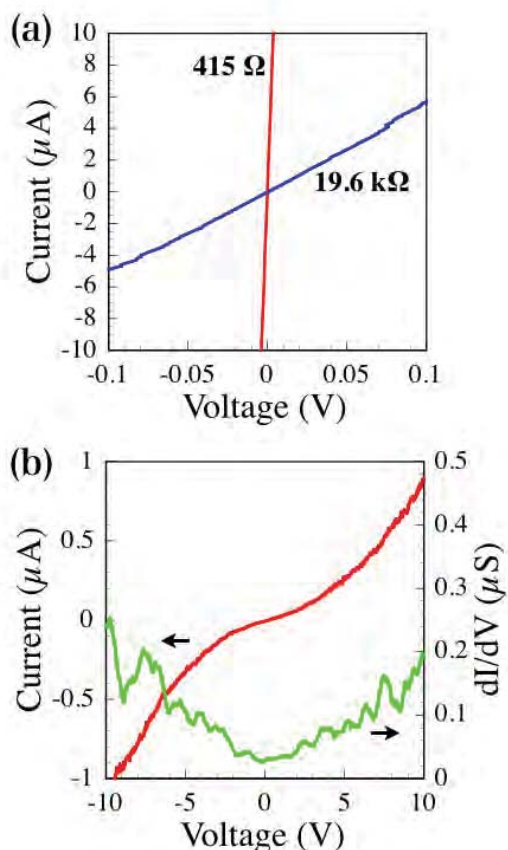


Fig. 15 Electrical characteristics of graphene-graphene stacked junction device. Both graphene samples are electron doped (n-type). (a) Ohmic junction at high contact force. (b) Non-ohmic (tunneling) junction at low contact force.

を接触させることによりコンタクトを取る。Fig. 14(a)に示す様に電流源と電圧計を接続すればコンタクト特性を計測することが可能である。全面に荷重をかけた場合、試料同士のコンタクトはエッジでのコンタクトになる可能性が高い。そこでFig. 14(c)に示す様に4角をコンタクトピンで押さえた状況で試料の中央に荷重をかけることでわずかに試料をたわませて中央部でのみグラフェン同士を接触させてグラフェン-グラフェン積層接合の特性を計測した。試料同士のコンタクト状態はSiC基板が透明であるためFig. 14(d)に示す様にニュートンリングにより確認が可能である。また、このニュートンリングの間隔、本数より試料のたわみを推測することが出来、この例ではたわみ量は2つの試料の合計で約10 μmとなっている。この状態で、荷重をわずかに変化させることによりコンタクト面積を変化させることが可能である。Fig. 15にSiC上グラフェン同士の接合の電気特性を示す。SiC上グラフェンは通常は電子ドープ状態（n-type）になっており、接合の特性はオーミックとなる。Fig. 15(a)には荷重を大きくして接触面積を大きくした場合の特性と、荷重を小さく

くして接触面積を小さくした場合の特性が示してある。それぞれ抵抗は415 Ωと19.6 kΩとなっている。CVDグラフェン同士の接合のコンタクト抵抗値($6.67 \times 10^{-9} \Omega \text{m}^2$)⁽²¹⁾を参考にして接合面積を計算すると、それぞれ、16 μm^2 、0.34 μm^2 となり、ミクロンオーダーのポイントコンタクトが実現されていることが推測される。このコンタクトサイズはニュートンリングから予測される試料のそり量と荷重の見積りからも妥当な値であると推定される。Fig. 14(b)の非線形な電流電圧特性はオーミックな領域からさらに荷重を小さくした場合の特性である。対称的な非線形特性を示しており、典型的なトンネル接合の特性となっている。グラフェン-グラフェン間のトンネル電流を観測していると推定される。現状では、試料間隔を計測する手段がないためトンネル特性の正確な把握は困難であり、今後の課題である。

SiC上グラフェンは通常は電子ドーパ状態 (n-type) であるが、水素中でアニールを行う事により、SiC表面を水素で終端することによりバッファ層 (6 $\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 構想) と基板との相互作用を無くして擬似的な自立グラフェンを作製することが可能である。この時、単層グラフェン (+バッファ層) は2層グラフェンに変換されると同時に正孔ドーパ状態 (p-type) となる⁽²²⁾ことが知られている。Fig. 16は通常電子ドーパ状態のSiC上グラフェンと水素処理を行った正孔ドーパ状態のグラフェンの接合の特性を示している。非対称で非常に強い非線形の特性が得られている。これまで、グラフェン面内での多くのp-n接合の報告がなされているが、いずれも線形 (オーミック) な接合特性しか得られていない。剥離グラフェンの積層接合でのp-n接合の報告もあるが、ゲート電界により片側をn-type、もう一方をp-typeとしているため非常に弱

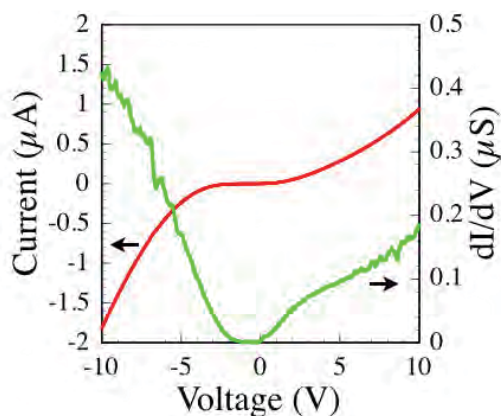


Fig. 16 Electrical characteristics of graphene-graphene stacked junction device. One of graphene sample is as-grown electron doped (n-type). The other is hydrogen annealed sample (p-type).

いp-n接合しか形成することができずやはり線形な特性しか得られていない。SiC上グラフェンはn-type(as grown)で 10^{12} cm^{-2} 台、p-type(水素処理)で概ね $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のキャリア密度があり、ゲート電界では実現が非常に難しい高いキャリア密度が簡単に実現されている。このような高いキャリア密度同士のグラフェンを接合することによりFig. 16に示すような強い非線形のp-n接合が実現できる。このようなp-n接合は強い整流特性があることからスイッチデバイスとして期待出来る。グラフェンはバンドギャップが無いため通常の構成のFETデバイスでは高いon/off比を得ることができず、スイッチデバイスとして使用することが出来ない。これに対して、ここで示した積層グラフェンp-n接合では高いon/off比が実現されている。また、従来の半導体のp-n接合同様の特性が期待されるため、光応答性もある可能性があり、太陽電池や光検出器、さらには発光ダイオード等の応用の可能性もある。特に、光関係についてはグラフェンの本質的な特性上、現在、急速に発展しているTHz領域に関しても適用可能であることが推測され、今後、より一層の検討を行う予定である。

5. おわりに

高品質な単層単結晶グラフェンの作製技術から、それを応用したデバイスまでの一連の研究の一部の成果を紹介した。我々の技術で作製したSiC上グラフェンは試料全面に均一な特性のグラフェンが得られる特徴があり、今後の各種の研究により、これまでにない多くの知見が得られることが期待される。特に、均一性を活かして非常に簡便な電子物性計測法であるvan der Pauw法によりグラフェンの物性変調の概略を把握できる点は重要である。この点に関しては今後、グラフェンのデバイス化に必須であるグラフェン電子物性に対する各種のデバイスプロセスの影響の検討で大いに役に立つことが期待される。さらに、この特徴は各種のセンサデバイスの開発に繋がることも期待される。また、各種のナノ物性評価についても剥離グラフェンと異なり観察場所の探索を行う必要がないため多くの知見が得られる可能性があり、今後も検討を進める。特に、環境制御下 (真空、ガス雰囲気、液中) でのナノ物性評価は興味深い現象が多く観察される可能性がある。本稿の最後に紹介したグラフェン積層接合についてはSiC上グラフェンならではの特徴を活かしたデバイスであり、pn接合が実現できたことから、幅広い領域のデバイスへ展開が可能な技術であり今後、最も期待されるテーマである。

なお、本稿にまとめるにあたりご協力を頂いた学生諸君と共同研究でお世話になった山口浩司氏、日比野浩樹氏、影島博之氏(現島根大学教授)をはじめとするNTT物性科学基礎研究所の関係各位に感謝する。なお本研究の一部

は科研費(22310086, 21246006, 26289107)の補助を得て行われた。

参考文献

- (1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
- (2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438**, **197** (2005).
- (3) K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer: Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- (4) S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim: Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- (5) D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, F. Xia, and P. Avouris: Utilization of a buffered dielectric to achieve high field-effect carrier mobility in graphene transistors, *Nanolett.* **9**, 4474 (2009).
- (6) Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris: 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene, *Science* **327**, 662 (2010).
- (7) F. Xia, T. Mueller, Y.-M. Lin, A. V.-Garcia and Ph. Avouris; Ultrafast graphene photodetector, *Nat. nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- (8) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Mat.* **6**, 652 (2007)
- (9) T. C.-Karni Q. Qing, Q. Li, Y. Fang, and C. M. Liever; Graphene and nanowire transistors for cellular interfaces and electrical recording, *Nanolett.* **10**, 1098 (2010).
- (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: Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem B* **108**, 19912 (2004).
- (11) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).
- (12) H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi and H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **77**, 075413 (2008).
- (13) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhr, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller, *Nature mat.* **8**, 203 (2009).
- (14) H. Hibino, H. Kageshima, and M. Nagase: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374005 (2010).
- (15) T. Tao, T. Okumura, N. Takeshi, O. Ryongsok and M. Nagase :Highly uniform mono-layer graphene on SiC, Abstract of 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research 2013 (RPGR 2013), 12a-P3-29 (2013).
- (16) 永瀬 雅夫 :高品質単結晶グラフェンの作製技術,-大学発!次世代を担うR&D特集-,月刊機能材料 **34**, 28 (2014).
- (17) O. Ochedowski, B. Kleine Bussmann, B. Ban d'Etat, H. Lebius, and M. Schleberger: Manipulation of the graphene surface potential by ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 153103 (2013).
- (18) S. Odaka, H. Miyazaki, S.-L. Li, A. Kanda, K. Morita, S. Tanaka, Y. Miyata, H. Kataura, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi: Anisotropic transport in graphene on SiC substrate with periodic nanofacets, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 062111 (2010).
- (19) M. K. Yakes, D. Gunlycke, J. L. Tedesco, P. M. Campbell, R. L. Myers- Ward, C. R. Eddy, Jr., D. K. Gaskill, P. E. Sheehan, and A. R. Laracuate: Conductance Anisotropy in Epitaxial Graphene Sheets Generated by Substrate Interactions, *Nano Lett.* **10**, 1559 (2010).
- (20) K. Keisuke, T. Shinichi, T. Takuto, O. Toshio, N. Takeshi, A. Takuya, O. Ryong-Sok and M. Nagase: Resistivity anisotropy measured using four probes in epitaxial graphene on silicon carbide, *Appl. Phys. Express* **8**, 036602 (2015).
- (21) Y. Kim, H. Yun, S.-G. Nam, M. Son, D. S. Lee, D. C. Kim, S. Seo, H. C. Choi, H.-J. Lee, S. W. Lee, and J. S. Kim: Breakdown of the Interlayer Coherence in Twisted Bilayer Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 096602 (2013).
- (22) C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke: Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).