

次世代チャネル材料適用に向けた多層グラフェンの構造及び 電子状態の評価

Analysis of the crystal and electronic structures of the multi-layer graphene using by hard x-ray photoelectron spectroscopy and grazing incidence x-ray diffraction applying to future channel materials

近藤 大雄, 二瓶 瑞久, 佐藤 信太郎, 栗野 祐二

Daiyu Kondo, Mizuhisa Nihei, Shintaro Sato, Yuji Awano

(株) 富士通研究所 ナノテクノロジー研究センター

Nanotechnology Research Center, Fujitsu Laboratories Ltd.

硬 X 線光電子分光及び微小角入射 X 線回折により異なる成長条件で作製した多層グラフェン及び触媒薄膜の電子状態及び結晶構造の観測から、グラフェンの結晶性と触媒金属等の成長条件との相関を分析した。その結果、多層グラフェン構造の成長時間依存性が明らかとなり、また、多層グラフェン成長に触媒金属から構成された金属カーバイド(Fe_3C)が関与していることを見出した。

キーワード： 多層グラフェン、硬 X 線光電子分光、微小角入射 X 線回折、次世代チャネル材料

はじめに

現在、CMOS のチャネル材料としてシリコンが用いられているが、CMOS の高速化へ向けて多くの課題が顕在化してきている。例えば、チャネル移動度の向上のために歪チャネルなどの方法が導入が進められている一方で、シリコンを大きく上回る高い電子移動度を有する材料をチャネルとして用いることが多くの研究者らによって提案されてきている。そのような高電子移動度の材料の中で、我々は次世代ナノカーボン材料として注目されているグラフェンの適用を検討している。グラフェンは、従来用いられているシリコンと比較し、数桁高い電子移動度だけでなく、高い耐電流密度許容電流密度耐性、熱伝導率をはじめとした優れた物理的性質を有し[1]、ポストシリコンとなり得る潜在性を有する電子デバイス材料として非常に注目されている。

これまで、我々はチャネル材へのグラフェン適用を念頭に、グラフェン成長技術の開発を行ってきた。前回までの課題(2007B1861)において、620°Cで作製した多層のグラフェンを微小角入射 X 線回折により分析を行い、グラフェンの結晶性に成長条件が寄与することを明らかにした。本課題では、硬 X 線光電子分光及び微小角入射 X 線回折により異なる成長条件で作製した多層グラ

フェンの電子状態や構造を観測し、グラフェンの結晶性と触媒などの成長条件との相関を分析することで、多層グラフェン成長プロセスを最適化することを目的とする。

実験

硬 X 線光電子分光、及び微小角入射 X 線回折は BL46XU において行った。分光装置として SES R-4000、回折装置として ATX-GSOR を用いた。硬 X 線のエネルギーは 8 keV である。光電子の出射角は基板表面垂直方向から 10 度である。X 線の入射角は 0.2° 、入射光エネルギーは 10.9 keV である。多層グラフェンは CVD 法によりアセチレン・アルゴン混合ガスを原料ガスとして 620°C で成長し、触媒には鉄薄膜を用いた。

実験結果

図 1 に C 1s 内殻準位光電子スペクトルを示す。それぞれ、(a) CVD 成長前の鉄薄膜、(b) CVD により 20 分成長を行った試料、(c) CVD により 60 分成長を行った試料を測定した結果である。図のように、CVD 成長前には、カーボン(C)由来の光電子ピークを観測しなかった。一方、20 分間の CVD 成長後、さらに 60 分成長後には何れもカーボン由来の光電子ピークを観測した。走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡による観察から、同様の試料で多層グラフェン生成を確認していることから、これらの光電子ピークは多層グラフェン由来であると同定した。成長時間に応じて光電子強度が増大しており、グラファイト構造が成長時間に依存して成長することを示している。

図 2 に 60 分成長を行った多層グラフェンを微小角入射 X 線回折により測定した結果を示す。それぞれ、(a) CVD 成長前の鉄薄膜、(b) CVD により 60 分成長を行った多層グラフェンの回折パターンである。成長前には鉄由来の回折ピーク(□)のみが観測できる。一方、成長後には、多層グラフェン由来の(002)回折ピーク(○)を明瞭に確認できる。ピーク位置から多層グラフェンの層間距離が 0.336nm であることがわかるが、この値は一般に知られているグラファイト

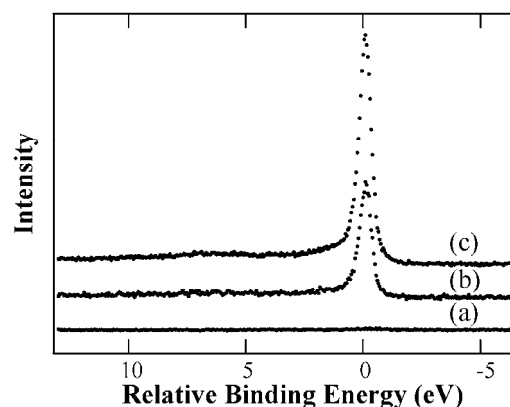


図 1 C 1s 内殻準位光電子分光スペクトル (a) CVD 成長前、(b) 20 分成長後、(c) 60 分成長後。

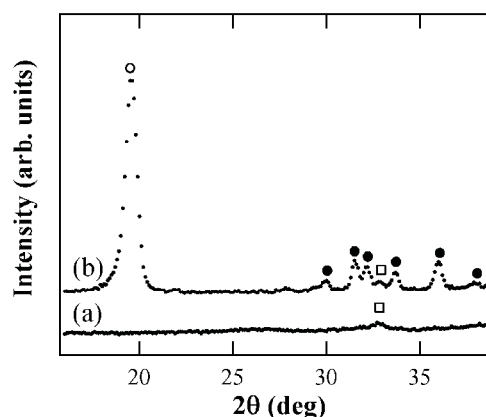


図 2 X 線回折パターン (a) CVD 成長前、(b) 60 分成長後。

○グラファイト、□Fe、●Fe₃C 由来。

の層間距離とほぼ一致する。さらに、成長後の回折ピークとして、 Fe_3C 由来の回折ピーク (●) を見出した。 Fe_3C をはじめとする鉄カーバイドはカーボンナノチューブの成長過程において形成されていることが報告されており [2]、多層グラフェンの場合でも Fe_3C が成長過程に関与していることが示唆された。今回、硬 X 線光電子分光で同様の構造を観測することはできなかったが、二つの手法のプロブ深さの違いに影響を受けた可能性が考えられる。

今後は、グラフェンチャネルの実現に向け、今回得られた知見をもとに、結晶性の向上、そしてドメインサイズの制御といった多層グラフェン成長プロセスの最適化を行う予定である。

関連論文

[1] K. S. Novoselov *et al.*, *Science* **306** (2004) 666.

[2] K. Nishimura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L471.