

硬 X 線光電子分光による  
グラフェン/オーミック金属界面の化学結合状態解析  
The Chemical State Analysis  
for the Interface between Graphene and Ohmic-electrode

舘野 泰範<sup>a</sup>, 米村 卓巳<sup>a</sup>, 河内 剛志<sup>a</sup>, 岡田 政也<sup>a</sup>, 吹留 博一<sup>b</sup>  
Yasunori Tateno<sup>a</sup>, Takumi Yonemura<sup>a</sup>, Tsuyoshi Kochi<sup>a</sup>, Masaya Okada<sup>a</sup>, Hirokazu Fukidome<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友電気工業(株), <sup>b</sup>(国)東北大学  
<sup>a</sup>Sumitomo Electric Industries, Ltd., <sup>b</sup>Tohoku University

グラフェンとオーミック電極(Ni)との界面の化学結合状態に関し、硬 X 線光電子分光(HAXPES)による分析を行った。分析試料は、SiC 基板上に熱昇華法によりエピグラフェン層を形成し、グラフェン層表面に UV オゾン処理を施した後に、5 nm の Ni を EB 蒸着法により形成した。UV オゾン処理時間は、0 分(オゾン処理なし)、2 分、5 分、10 分の 4 種類を準備した。それぞれのサンプルの C1s スペクトルを取得したところ、グラフェンを形成する  $\sigma$  結合( $sp^2$  結合)と、基板の Si-C 結合の他に、グラフェン(C)とオーミック(Ni)との間の結合である Ni<sub>3</sub>C が明瞭に確認された。また、UV オゾン処理時間が長いほど、Ni<sub>3</sub>C の結合量が増えていく傾向にあることが分かった。

**キーワード：** グラフェン, グラフェン/オーミック界面, Ni<sub>3</sub>C, 硬 X 線光電子分光

**背景と研究目的：**

グラフェンをチャネル層に用いたグラフェントランジスタ(GFET)は、非常に高いキャリア移動度をもつため、テラヘルツ帯、サブミリ波帯などの通信用途・電波天文用途などに使用されるキーデバイスとしての研究が盛んであるが、現状では、グラフェンとオーミック金属間の接触抵抗が高く、トランジスタの高周波性能が大きく損なわれてしまっている。例えば文献[1]では各材料のトランジスタのカットオフ周波数とゲート長との報告例をまとめているが、グラフェンの場合、キャリア移動やキャリア速度から期待されるほどにはカットオフ周波数が高くない。その原因として、オーミック接触抵抗が大きいことが主要因としてあげられる。

オーミック接触抵抗を低減するためには、グラフェンとオーミック金属との化学結合状態を理解することが必須であるが、これまでは、直接、グラフェンとオーミックの界面結合状態を観測する研究はなされてこなかった。

本研究では、オーミック形成前のグラフェン表面処理条件を変えたサンプルを用意し、オーミック金属の下に埋もれているグラフェン/オーミック界面状態を、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて評価することを試みた。

**実験：**

図 1 に試料断面の構造模式図を示す。半絶縁性 6H-SiC 基板上に熱昇華法により 2 層程度のグラフェンを形成し、その上にオーミック金属(Ni)を EB 蒸着により形成した。Ni 厚さは 5 nm とした。なお、オーミック蒸着前にグラフェン表面を UV オゾンによって処理しているが、その処理時間を 0 分(UV オゾン処理なし)、2 分、5 分、10 分と変えた複数のサンプルを準備した。また、サンプル最上層は、HAXPES 測定時のエネルギー較正のために Au を 6 nm 蒸着している。オーミック金属の Ni をエネルギー較正に使うことも考えたが、Ni 表面が酸化して束縛エネルギーに化学シフトが生じる可能性があることを考慮し、今回はエネルギー較正には Au4f を使うことにした。

HAXPES 測定時には、試料表面の Au の一部にカーボンテープを貼り付け、サンプルホルダーのグランド面との間に導通を設けることで、チャージアップを抑制している。

HAXPES 測定は、SPring-8 の BL46XU にて実施した。励起 X 線エネルギーは 7.94 keV、光電子取り出し角(TOA)は 80°, 30°, 15°, 8° の 4 水準とした。光電子検出には半球型電子アナライザを用いている。また今回の測定ではチャージアップは見られなかったため、中和銃は使用していない。

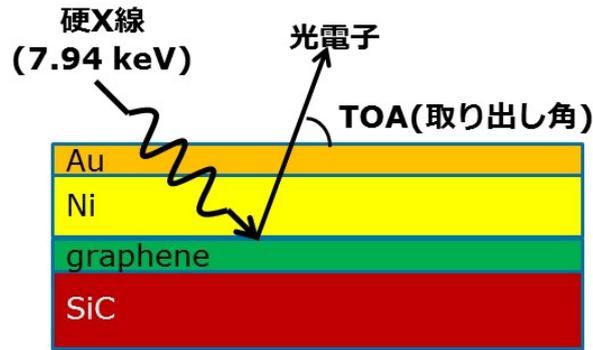


図 1. 評価サンプルの断面構造図

**結果および考察：**

図 2 に UV オゾン処理 2 分のサンプルの、TOA = 30° の場合の C1s スペクトルを示す。

束縛エネルギー 284.8 eV のピークはグラフェンの  $\sigma$  結合 ( $sp^2$  結合) によるものであり、282.8 eV には SiC のピークが期待通りに観測された。なお、上記の束縛エネルギーの値は、いずれも文献などの報告例よりも約 0.3 eV 高くなっているが、これは、反跳効果 (Recoil Effect) によるものと考えられる [2]。すなわち、HAXPES では入射 X 線のエネルギーが高いため、炭素原子のような軽元素は入射光によりはじき飛ばされ、その運動エネルギー分が見かけ上、束縛エネルギーのずれとして観測されたものと考えられる。今回の評価サンプルとは異なるが、同一グラフェンを、入射 X 線のエネルギーを変えて評価した結果を図 3 に示す。  $h\nu = 7940$  eV のものは SPring-8 の BL46XU で測定したもの、  $h\nu = 350$  eV のものは SAGA Light Source を利用して評価したデータである。  $sp^2$  の束縛エネルギーに 0.33 eV のズレがあることが確認できる。

TOA を変えた評価では、TOA が小さいほど SiC に対する  $sp^2$  のスペクトル面積比が増えていき、  $sp^2$  結合は間違いなく SiC 表面側に存在することも確認できた。

図 2 では、  $sp^2$  と SiC のピークの間 284 eV 付近にもスペクトルが観測される。このスペクトルは、TOA が小さくなるほど面積比が増えていくことから、SiC もしくはグラフェン表面に存在するものと考えられる。我々はこのピークはグラフェン (C) とオーミック金属 (Ni) との間に形成された共有結合  $Ni_3C$  によるものと考えている。

図 2 では、さらに 285.6 eV 付近にもスペクトルピークが確認できた。このピークの帰属については現在、解析・考察を進めているが、例えば C と O (酸素) の結合 : C-O などが候補として考えられる。

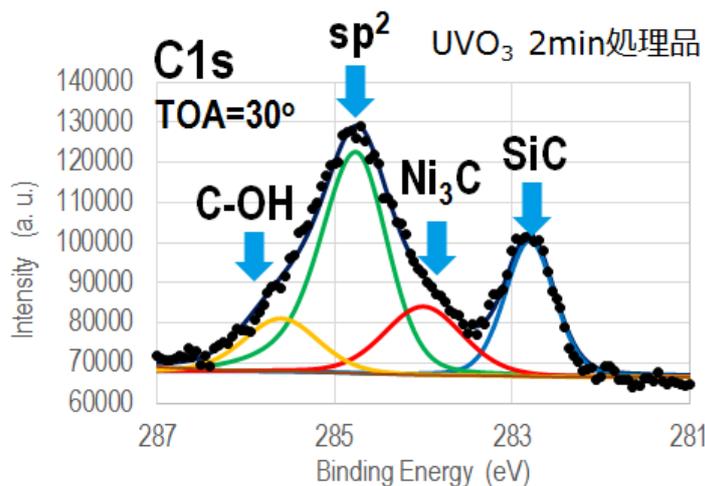


図 2. HAXPES 測定結果の一例

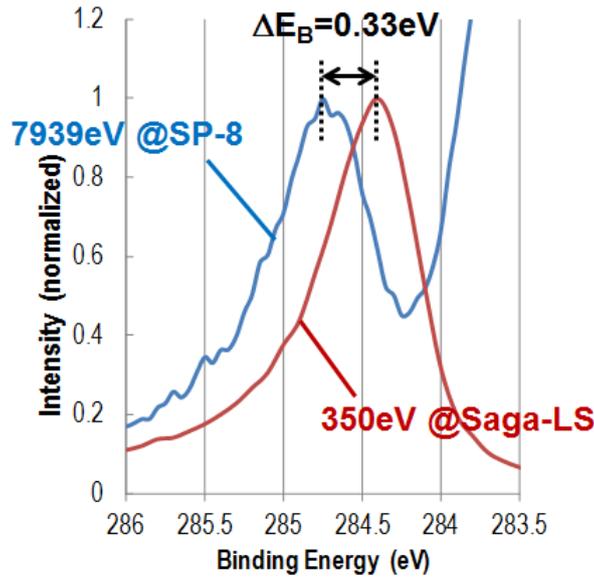


図3. 励起 X 線エネルギーを変えた評価例

次に、オーミック形成前のグラフェン表面 UV オゾン処理時間を変えたサンプルの評価結果を図4に示す。図4では、 $sp^2$ に対する $Ni_3C$ のスペクトル面積比を縦軸にとった。図から、UV オゾン処理時間が長いほど $Ni_3C$ の結合量が増加する傾向にあることがわかる。これはUV オゾン処理によってグラフェン表面が清浄化されることでグラフェンとNiとの共有結合形成が促進されたものと考えている。なお、処理時間5分と10分で $Ni_3C$ 結合量が変わらないことから、UVO3処理による表面清浄化効果は処理時間5分程度で飽和するのではないかと推測される。

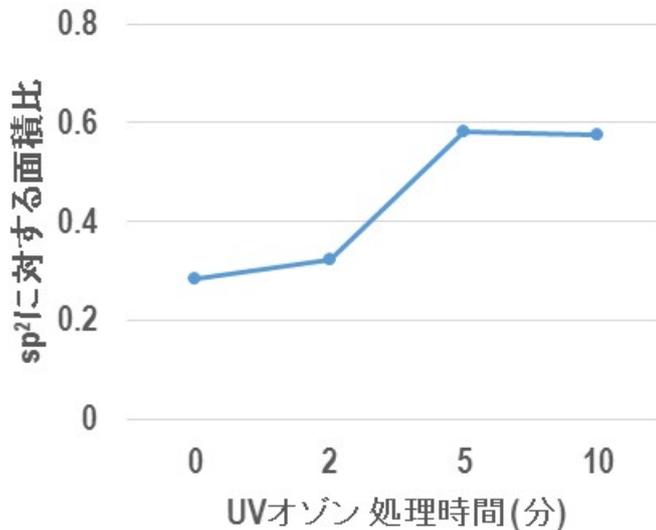


図4.  $Ni_3C$  結合量の UV オゾン処理時間依存

#### 今後の課題：

今回、オーミック形成の前処理条件を変えたサンプルで、グラフェンとオーミック金属との共有結合量が異なる結果が得られた。

今後、さらにいろいろな条件で作製した試料を評価し、グラフェントランジスタの特性改善の指針を得ることを目指したい。

#### 参考文献：

- [1] F. Schwierz, *Proceedings of IEEE*, **101**, 1567 (2013).
- [2] Y. Tanaka et al., *Phys. Rev. B* **75**, 233404 (2007).