

## イオン注入4H-SiC表面におけるグラフェン成長とプラズマ処理効果に関する研究

中村, 徹 / NAKAMURA, Toru

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

55

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

3

(発行年 / Year)

2014-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00010412>

# イオン注入 4H-SiC 表面におけるグラフェン成長と プラズマ処理効果に関する研究

Graphene Grown on Ion-Implanted 4H-SiC and an Effect of Pre-Plasma Treatment

杉町 徹

Toru SUGIMACHI

指導教員 中村徹

法政大学大学院理工学研究科電気工学専攻修士課程

Ion Implanted 4H-SiC were annealed again at 1500 °C for 30min in 0.01MPa Ar gas flow to make a graphene film. The graphene films were characterized by AFM and Raman spectroscopy. The Al ion implanted sample, which was processed by CF<sub>4</sub> plasma, showed small surface roughness of 3.49nm of meaning of root mean square (RMS), while the sample without CF<sub>4</sub> plasma treatment showed large surface roughness of 8.41nm. In Raman spectrum, strong D-band, G-band and 2D-band signals were detected on both samples after annealing at 1500 °C. Raman mapping (2D-FWHM) showed that the graphene on ion-implanted SiC treated by CF<sub>4</sub> plasma was more homogeneous than the one without CF<sub>4</sub> plasma treatment.

**Key Words** : graphene, ion-implanted SiC, CF<sub>4</sub> plasma

## 1. はじめに

近年、リッチコンテンツ化やビッグデータなどで代表されるように、多量の情報処理が広く利用されている。また、将来的にもより膨大な情報処理が必要とされることが見込まれている。しかし、現在主流の Si (ケイ素) を用いたデバイスでは、数 GHz の動作周波数に留まるなど困難が生じている。そこで、Si 以外の半導体材料を用いたデバイスによる高速化が試みられている。特に最近では炭素系半導体材料「グラフェン」が注目されている。グラフェンとは炭素原子が 2 次元上に並んだ物質、すなわち厚さ 1 原子分の炭素膜である。グラフェンの特徴として 200000 cm<sup>2</sup>/V 以上の移動度であり [1], Si と比べると 100 倍位上の移動度を持つことなどから世界中で盛んに研究が行われている。

しかし、グラフェン作成方法として確立したものはなく、現在は 3 つの手法が提案されている。その中で、SiC 熱分解法は、SiC 中の Si を昇華させることで表面に残った炭素原子が結合し、グラフェンが形成されるという手法である。この方法では、Si デバイスプロセスを応用できる点や大面積のグラフェン形成ができるなどの利点がある。SiC 基板上に形成したグラフェンは n 型になると報告されている [2]。

グラフェン形成には SiC 熱処理が必要であるが、その際に試料の表面にマイクロステップが形成されてしまう。一方で、これらの欠点を補い表面荒れを抑制する手法と

してプラズマ処理がある。マイクロステップの形成原因として、XPS において O1s シグナルが観測されたことから、SiC の表面に残留酸化物の存在が示唆され、それらを CF<sub>4</sub> プラズマによって除去する手法である [3]。

本研究では、P イオンまたは Al イオン注入をした SiC 基板に CF<sub>4</sub> プラズマ処理の後、熱処理することでグラフェン形成を図る。表面荒れ低減による SiC 上グラフェンの層数均一化と目的とする。また、SiC 基板へのイオン注入によって p 型グラフェン形成を目的としている。

## 2. 実験条件

本研究では 4° オフ傾けて研磨された n+SiC(0001 面) に p-エピタキシャル層を成長させた試料を用いた。P イオンは 260-400 keV、総注入量  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 注入、濃度  $4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>、深さ 500 nm で注入を行った。Al イオンは 170-260 keV、総注入量  $1.2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 注入、濃度  $4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>、深さ 500 nm で注入を行った。SRIM シミュレーションを用いた注入プロファイルを図 1 に示す。注入後、CF<sub>4</sub> ガス流量 30 sccm での CF<sub>4</sub> プラズマ処理(処理時間 30 秒、RF 出力 400 W、気圧 0.4 Pa)を行った。その後、RF 炉(Ar 雰囲気大気圧中、1700°C、30 min)活性化アニール処理を行った。アニール後、表面に形成されたグラファイト層を除く O<sub>2</sub> プラズマエッチング(処理時間 60 秒、RF 出力 200 W、気圧 0.2 Pa)を行った。最後にグラフェン形成を目的とした、RF 炉(Ar 雰囲気 10kPa 中、1500°C、30 min)

アニールを行った。各熱処理後の表面粗さの状態を評価するため原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。AFMの観察領域は  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  で行った。また、表面にグラフェンが形成されているかの評価はラマン測定で行った。同時に、グラフェンの面内均一性を評価するため  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  の範囲でラマンスペクトルを測定した。電気的特性は Hall 測定を用いて、移動度やキャリアを評価した。

イオン注入の効果を明らかにするため、イオン注入なし、P イオン注入、Al イオン注入の試料を作製した。また、それぞれに対して  $\text{CF}_4$  プラズマ処理の効果を明らかにするため  $\text{CF}_4$  プラズマ処理を行ったもの、行っていないものを作成した。

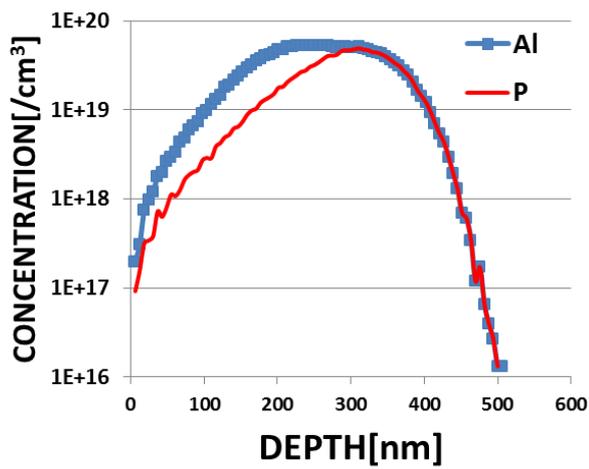


図 1. SRIM シミュレーション結果

### 3. 実験結果及び考察

作成した試料を以下では次の通りとする、プラズマ処理を行わず  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(a)、プラズマ処理を行い  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(b)、P イオン注入後にプラズマ処理を行わず  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(c)、P イオン注入後にプラズマ処理を行い  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(d)、Al イオン注入後にプラズマ処理を行わず  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(e)、Al イオン注入後にプラズマ処理を行い  $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間の熱処理を行った試料(f)とする。図 2 に AFM 画像を示す。(a) 試料の表面粗さは  $9.2\text{nm}$  程度で、(b) 試料の表面粗さは  $1\text{nm}$  程度と大幅に低減していた。また、P イオン注入を行った(c),(d) 試料では表面荒さが  $5.7\text{nm}$  から  $2.9\text{nm}$  へ、Al イオン注入を行った(e),(f) 試料では表面荒さが  $8.4\text{nm}$  から  $3.4\text{nm}$  へとプラズマ処理を行うことで表面荒れが低減していた。このことから、イオン注入の有無に関わらずプラズマ処理が熱処理による表面荒れを低減できていたことがわかる。

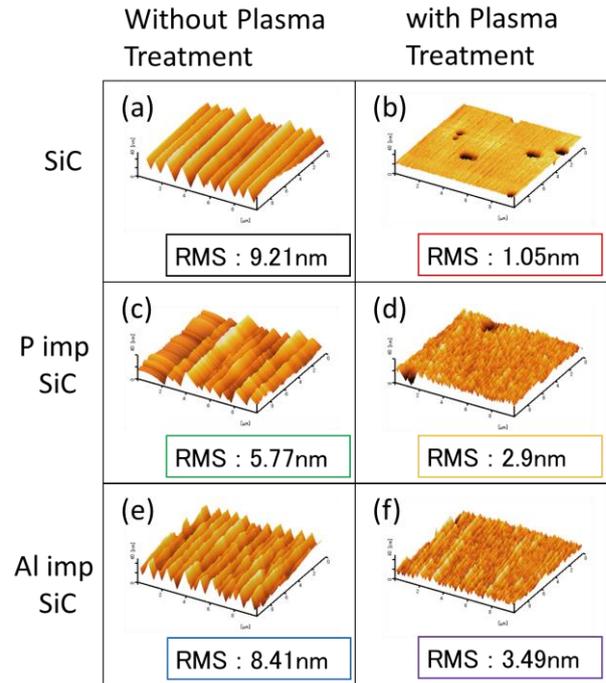


図 2. 熱処理後の AFM 像

図 3 にラマンスペクトル結果を示す。グラフェンを示す G バンドのピークと 2D バンドのピークが全ての試料表面から検出されていた。よって、プラズマ処理の有無またはイオン注入の有無に関係なく、 $1500^\circ\text{C}$  にて 30 分間熱処理を行うことで SiC 基板上にグラフェンが形成できることがわかる。

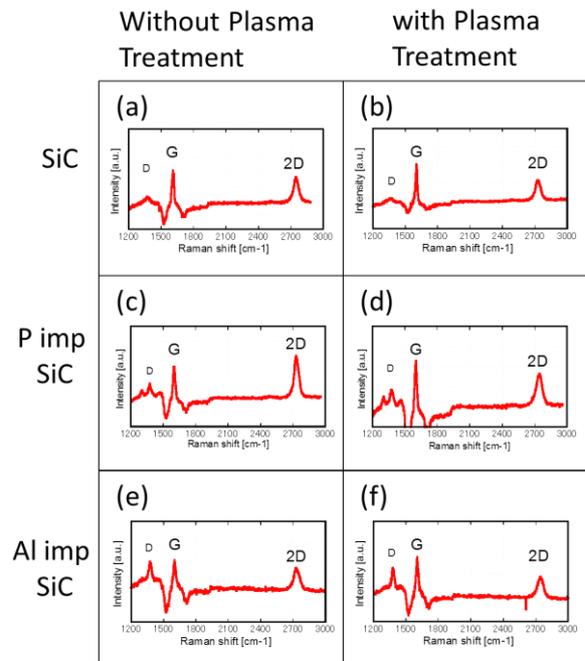


図 3. ラマンスペクトル

図4にラマンマッピング結果を示す。マッピングは  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  の範囲で測定を行い、2Dバンドの半値幅でグラフェンの厚さ変化を判断した。グラフェンの厚さは、厚い順に赤、黄、緑、青で示している。イオン注入を行わない試料では、プラズマ処理の有無に関わらず表面内でのグラフェン厚さ変化が少なかった。Pイオン注入またはAlイオン注入を行った試料では、プラズマ処理を行わないとグラフェン厚さの変化が大きかったのに対し、プラズマ処理を行うことでより均一にグラフェンが形成されていた。

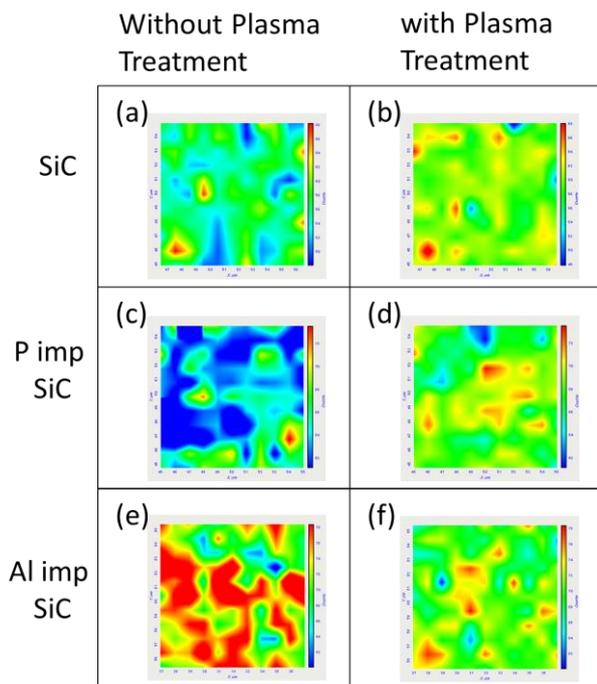


図 4.ラマンマッピング

図5にHall測定結果を示す。未注入の試料において、プラズマ処理無しの試料ではn型かつ移動度が  $136 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に対して、プラズマ処理を行うとn型かつ移動度  $389 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  になり、移動度が大きく改善していた。Pイオン注入を行った試料では、プラズマ処理の有無に関係なくn型であり、移動度の大きな差異は見られなかった。Alイオン注入を行った試料では、プラズマ処理無しのものでn型の移動度  $146 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に対し、プラズマ処理を行った試料ではp型の移動度  $56.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となっていた。

Without Plasma Treatment      with Plasma Treatment

SiC	(a) <b>n型</b> シート抵抗: 4131 ohm/sq ホール係数: $-56.2 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $136 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-1.11\text{E}13 / \text{cm}^2$	(b) <b>n型</b> シート抵抗: 1261 ohm/sq ホール係数: $-49.1 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $389 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-1.27\text{E}13 / \text{cm}^2$
	(c) <b>n型</b> シート抵抗: 1564 ohm/sq ホール係数: $-56 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $358 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-1.11\text{E}13 / \text{cm}^2$	(d) <b>n型</b> シート抵抗: 3646 ohm/sq ホール係数: $-118 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $325 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-5.27\text{E}12 / \text{cm}^2$
Al imp SiC	(e) <b>n型</b> シート抵抗: 2879 ohm/sq ホール係数: $-42.1 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $146 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-1.48\text{E}13 / \text{cm}^2$	(f) <b>p型</b> シート抵抗: 8366 ohm/sq ホール係数: $+47.1 \text{ m}^2/\text{C}$ 移動度: $56.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ シート濃度: $-1.33\text{E}13 / \text{cm}^2$

図 5.Hall 測定結果

#### 4. 結論

プラズマ処理を行うことで、SiC基板上に均一なグラフェンを形成することが出来た。また、Alイオン注入とプラズマ処理を組み合わせることでSiC基板上にp型のグラフェンを形成することが出来た。しかし、今回作成したグラフェンの移動度は理論的な移動度よりも低い値であったため、さらなるグラフェンの質向上に向けて改善する必要がある。

謝辞：本研究を進めるにあたりご指導くださいました、法政大学中村徹教授、法政大学イオンビーム工学研究所西村智朗教授に感謝いたします。試料のラマン分光分析を行うにあたりご協力くださいました、早稲田大学ナノテクノロジー研究所の齋藤美紀子教授、柳澤雅広教授に感謝いたします。また、本研究に対してご協力くださいました、中村徹研究室の皆様にご感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) S.V. Morozov, K.S.Novoselov, M.I.Katsnelson, F. Schedin, D.C.Elias, J.A.Jaszczak, and A.K.Geim: Phys.Rev.Lett, 100, 016602-1-4 (2008)
- 2) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, Science 313(5789), 951 (2006)
- 3) T.Sugimoto, M.Satoh, T.Nakamura, ionbeam symposium (2009)