

## イオン注入された4H-SiC上へのグラフェン成長と表面のプラズマ前処理による効果

西村, 智朗 / 中村, 徹 / 杉町, 徹 / 椎名, 裕亮

---

(出版者 / Publisher)

法政大学イオンビーム工学研究所

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Report of Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University / 法政大学イオンビーム工学研究所報告

(巻 / Volume)

35

(開始ページ / Start Page)

11

(終了ページ / End Page)

13

(発行年 / Year)

2016-02-15

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030315>

## 2. イオン注入された4H-SiC上へのグラフェン成長と表面のプラズマ前処理による効果

杉町 徹\*、椎名 裕亮\*、西村 智朗\*\*、中村 徹\*

### 1. はじめに

グラフェンは単層炭素原子でできたバンドギャップがゼロの半導体である。その電気移動度は高く  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上にもなる<sup>1)</sup>。高い電気移動度を得るためには高配向グラファイトからの剥離グラフェンが用いられるがドメインサイズが  $\mu\text{m}$  のオーダーであるため大きなデバイス作成にはあまり適さない。単一配向の大面积グラフェンを作成する方法の一つとしてSiC基板を高温アニールする方法がある。高温では表面からSiが抜け、残った炭素が表面を移動しグラフェンを形成する。また、低圧Ar雰囲気下で加熱するとSiが表面から抜けにくくなり、このような雰囲気下ではグラフェンの膜質が良くなると報告されている<sup>2)</sup>。SiC上のエピタキシャルグラフェンはSiC基板とグラフェンとの間の界面の影響によりn型の振る舞いを行うと報告されている<sup>3,4)</sup>。一方、平面デバイス作成のためにはその電気的特性を変えるためにイオン注入技術がよく用いられる。イオン注入によって作られた基板結晶のダメージを回復させて注入元素を活性化するためには $1700^\circ\text{C}$  以上の高温アニールを行う必要があるが、このアニールによって表面には大きなマイクロステップが形成される。我々は $\text{CF}_4$ によるSiC基板のプラズマ前処理がこのマイクロステップの抑制に効果的であることを見出している<sup>5)</sup>。今回は各種SiC基板上で作成されたグラフェンの特性の違いを報告する。基板にはAl注入を行ったものも行っていないもの、また $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行ったものも行っていないものを用意し、計4種類の基板についてグラフェン形成を試みてその特性をAFM、ラマン分光、ホール測定で評価した。

### 2. 実験

サンプルはn+の4H-SiC(0001)基板( $4^\circ \text{ off}$ )の上にn

型のエピタキシャル層 ( $6 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ , 厚み  $5 \mu\text{m}$ ) が成長されているものを用いた。グラフェン形成には普通 $0^\circ \text{ off}$ 基板が用いられるが、今回はSiCデバイス作成によく用いられる $4^\circ \text{ off}$ 基板を用いて研究を行った。Alイオン注入はエネルギー $170\text{-}260 \text{ keV}$ で総量 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を注入した。図1に示されているようにアクセプタ濃度とp層の厚みはそれぞれ  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  と  $500 \text{ nm}$  である。 $\text{CF}_4$ プラズマ処理はICPドライエッチング装置を用いて $400 \text{ W}$ のRFパワー、真空度は $0.4 \text{ Pa}$ 、流量 $30\text{sccm}$ の条件下で1分間行われた。この処理の後に注入種の活性化のために試料をRFアニール炉でAr雰囲気下、 $1700^\circ\text{C}$ で30分間アニールを行った。この過程で出来てしまう表面グラファイト層はICPドライエッチング装置を用いて酸素雰囲気下で、 $200 \text{ W}$ のRFパワー、真空度 $0.2 \text{ Pa}$ 、流量 $10\text{sccm}$ の条件下、1分間処理することで除去した。この後、高品質グラフェン層を作成するために $10 \text{ kPa}$  Ar 雰囲気下で  $1500^\circ\text{C}$ で30分間加熱を行った。グラフェン形成に対する $\text{CF}_4$ プラズマ処理の影響とAl注入の影響を明確にするため、以下の4つのSiC試料上にグラフェンを作成した。(a)

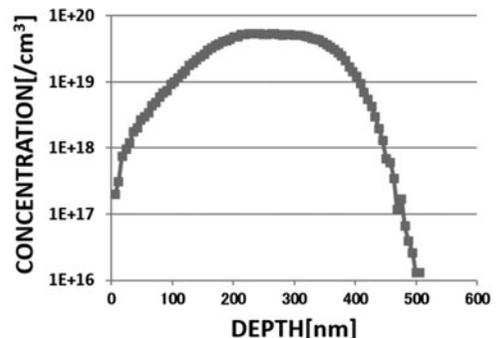


図1 SRIM シミュレーションを用いたイオン注入分布。

\*法政大学大学院理工学研究科、\*\*法政大学イオンビーム工学研究所

この研究はMRS Proceedings Vol. 1693 (2014), DOI:<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.673> に掲載されている。

プラズマ処理なし、(b) プラズマ処理あり、(c) イオン注入のみ、(d) イオン注入後プラズマ処理。また表面モルフォロジーはAFMを用いて $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の範囲を測定し評価した。グラフェンの構造と均一性はラマンスペクトル及びラマンマッピング (2Dピークの半値幅を用いたマッピング) を用いて評価し、ホール測定を行って電気的特性を評価した。

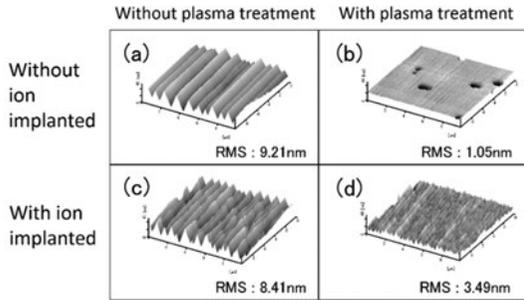


図2 (a)、(b) はイオン注入を行っていない試料に対し、 $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のAFMイメージを示している。(c)、(d) はAlイオン注入を行った試料に対する $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のAFMイメージを示している。

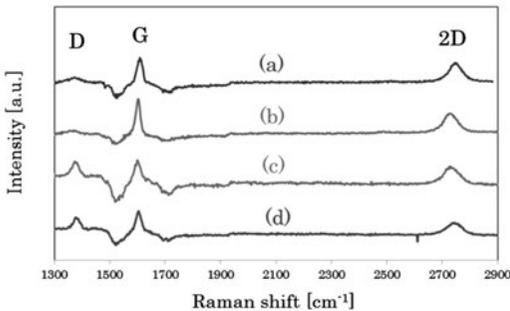


図3 (a)、(b) はイオン注入を行っていない試料に対し、 $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のラマンスペクトルを示している。(c)、(d) はAlイオン注入を行った試料に対する $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のラマンスペクトルを示している。

### 3. 結果

図2はグラフェン形成後の各種サンプルのAFMイメージである。プラズマ処理、イオン注入共に行わなかった試料では大きなマイクロステップが形成されているのが見て取れ(a)、そのRMS値は9.2 nm程度であった。一方プラズマ処理を行ったサンプルは小さなステップテラス構造が観察され(b)、そのRMS値は1 nm程度であった。イオン注入を行ったサンプルについてもプラズマ処理の有無によるマイクロステップの有無が見て取れる(c)、(d)。試料(c)、(d)のRMS値は8.4 nmと3.5 nm程度であった。図3はグラフェン形成後のラマンスペクトルを示している。全てのサンプルでG-band、2D-bandが見えておりグラフェンが形成されている事が分かる。特にグラフェンの欠陥に起因するD-bandピークはAlイオン注入済みの基板に作成されたグラフェンにのみ観測されていることが見て取れる(c)、(d)。図4はラマンスペクトルの2D-bandピークの半値幅の大きさを $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ にわたってマッピングしたものであり、膜の均質性を評価することが可能である。図4(a)、(b)からはプラズマ処理によって膜の均質性が向上していることが見て取れる。Alイオン注入を行っている場合でも、プラズマ処理を施していない場合だと膜の均質性が悪いが(c)、プラズマ処理を行うと均質性が向上していることが分かる(d)。表1はホール測定の結果を示している。イオン注入およ

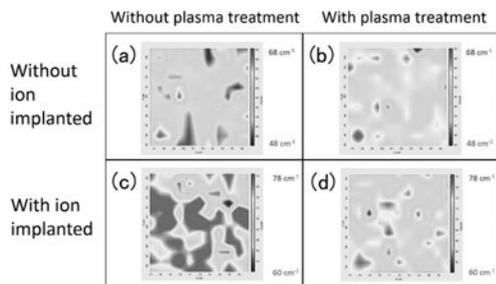


図4 (a)、(b) はイオン注入を行っていない試料に対し、 $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のラマンスペクトルの2DスペクトルのFWHMを強度としてマッピングしたものである。また、(c)、(d) は同様にAlイオン注入を行った試料に対する $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行わない場合と $\text{CF}_4$ プラズマ処理を行った場合のラマンマッピングである。

表1 ホール測定の結果。(a)、(b)はイオン注入を行っていない試料に対し、CF<sub>4</sub>プラズマ処理を行わない場合とCF<sub>4</sub>プラズマ処理を行った場合の結果を示しており、(c)、(d)はAlイオン注入を行った試料に対するCF<sub>4</sub>プラズマ処理を行わない場合とCF<sub>4</sub>プラズマ処理を行った場合の結果である。

試料	シート抵抗 (Ω/sq)	ホール係数 (m <sup>2</sup> /C)	移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	シート濃度 (E13/cm <sup>2</sup> )	型
(a)	4131	-56.2	136	-1.11	n
(b)	1261	-49.1	389	-1.27	n
(c)	2829	-42.1	146	-1.48	n
(d)	8366	+47.1	56.2	+1.33	p

びプラズマ処理を行っていない試料(a)の場合、n型の特性を示しその移動度は136 cm<sup>2</sup>/Vsであった。またプラズマ処理を行った基板では同様にn型を示すがその移動度は389 cm<sup>2</sup>/Vsと向上していることが分かる。一方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場合はn型を示しその移動度は146 cm<sup>2</sup>/Vsであるが、プラズマ処理を行った試料はp型の特性を示しその移動度は56 cm<sup>2</sup>/Vsであった。(d)の試料に見られるようにAlイオン注入によってグラフェンがp型化した理由はおそらくSiC表面のフェルミレベルがAlイオン注入によって低くなったためではないかと思われる。同じAlイオン注入においても(c)の試料がp型化していない理由はモルフォロジーの悪さによる欠陥量が多いためではないかと考えている。

#### 4. 結論

4° off の4H-SiC (0001) 基板を用い、デバイス作製プロセス(イオン注入)を見込んだ表面上のグラフェン形成を試みた。その結果、活性化アニール前のCF<sub>4</sub>プラズマ処理は活性化後のSiC表面のマイクロステップ抑制に効果的である事が分かった。また、その後形成したグラフェンもプラズマ処理を行わない試料と比較してより均質なグラフェンになることが分かった。イオン注入を行わない場合ではCF<sub>4</sub>プラズマ処理の有無により移動度が136 cm<sup>2</sup>/Vs から389 cm<sup>2</sup>/Vsに向上することが分かり、Alイオン注入を行った試料ではCF<sub>4</sub>プラズマ処理無しの場合はグラフェンはn型を示し、CF<sub>4</sub>プラズマ処理を行った場合はp型を示すことが分かった。

#### 謝辞

この研究の一部は VLSI Design and Education

Center (VDEC)、Synopsysと共同研究している東大、および平成25-29年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業の助成を受けたものである。

#### 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 (2008).
- 2) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006).
- 3) A. J. Strudwick and C. H. Marrows, J. Mater. Res. **28**, 1 (2013).
- 4) C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov and U. Starke, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).
- 5) T. Sugimoto, M. Satoh and T. Nakamura, in Proceedings of the 28th Symposium on Materials Science and Engineering, Tokyo, Japan, 4 December 2009 (Research Center of Ion Beam Technology, Hosei Univ.), p. 93.