

# グラフェン/ダイヤモンド構造の創成

金沢大学 理工研究域 電子情報学系 助教 徳田 規夫

## 1. 研究の目的

近年、2次元構造体であるグラフェンの優れた物性が実証され、シリコン集積回路の微細化の限界が具体的に見え始めた今、それと相補的な新しいナノエレクトロニクス材料として期待されており、高品質なグラフェンの作製方法の確立が求められている。

現在提案されているグラフェンの主な作製方法は、グラファイトから粘着テープによる剥離、そして基板上への転写を行う“剥離法”(A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007) 184.)と、SiCの熱分解によりグラフェンを作製する“熱分解法”(I. Forbeaux *et al.*, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16396.)である。剥離法は大量生産を目指したデバイス化へは困難であり、SiCの熱分解法は、大きな格子不整合(8%, A. Mattausch and Oleg Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 076802.)や表面荒れなどによって、層数の制御や面内の均一化などの課題がある。一方、ダイヤモンドとグラフェンは炭素原子から成る同素体材料であり、ダイヤモンド(111)とグラフェンの格子不整合は2%と小さい(図1参照)ため、ダイヤモンド(111)表面からグラフェンへと構造相転移させることで高品質なグラフェンの形成が期待されていたが、ダイヤモンド表面に存在する結晶欠陥やラフネスにより高品質なグラフェンは得られていなかった。

近年、我々は原子レベルで平坦なダイヤモンド(111)表面の選択的な形成に成功した(N. Tokuda *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 288.)。本研究では、我々のダイヤモンド(111)表面制御技術とダイヤモンド-グラファイト構造相転移技術を組み合わせることで、高品質なグラフェンの作製方法を提案するとともに、グラフェン/ダイヤモンド構造の創成を目的とする。

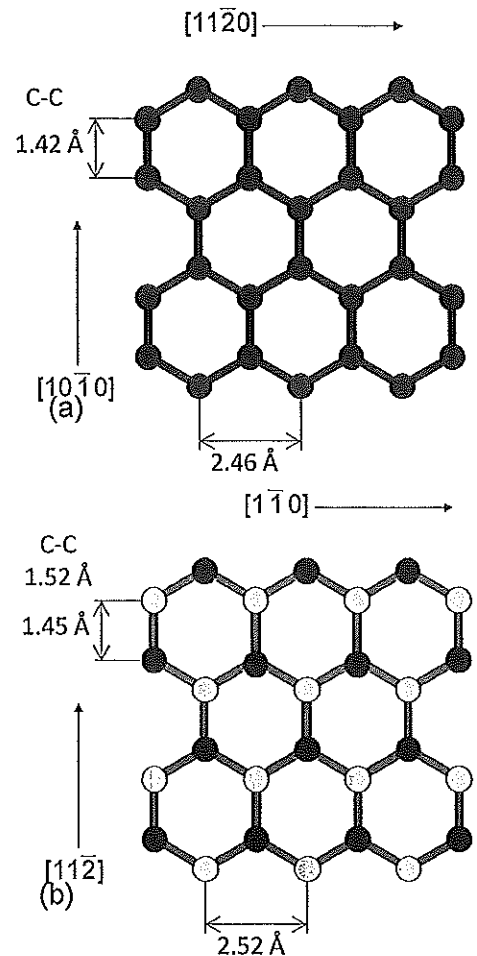


図1 (a)グラフェンと(b)ダイヤモンド(111)表面の原子モデル

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

### 2-1. 基板となる原子的平坦ダイヤモンド表面の形成(50×50 μm<sup>2</sup>以上)

まず、グラフェンの基板となる原子的平坦ダイヤモンド表面の形成方法について以下に述べる。Ib型単結晶ダイヤモンド(111)基板上に50×50 μm<sup>2</sup>のメサ構造のマトリクス状のパターンを作製し、その後マイクロ波プラズマ化学気相堆積法(MPCVD: Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition)を用いてホモエピタキシャル成長を行った。成長条件は、マイクロ波投入電力1200W、圧力50Torr、メタン/水素比0.02%、基板温度は900℃とした。成長後の光学顕微鏡像を図2に示す。螺旋転位を起源とする成長丘(図3参照)が無い平坦なメサ表面は原子間力顕微鏡により原子的に平坦な表面であることが分かった(図4参照)。その原子的に平坦なメサ表面の歩留まりは40%であった。その結果から、成長丘密度は2.4×10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>となり、基板に存在する転位密度とほぼ等しいことが分かった。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

2-2. グラフェンの形成と評価

原子的に平坦化したダイヤモンド表面を持つ試料を、 $10^{-5}$  Torr の真空中で 10 分間のアニールを行った。アニール温度は  $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$  とした。その後、メサ表面上の顕微ラマン観察を行った。その結果を図 5 に示す。アニール温度の上昇に伴って、グラファイト( $1580\text{ cm}^{-1}$ )のピーク強度が大きくなっているのが分かる。このことから、ダイヤモンド表面を構成する炭素原子がグラファイトへと構造相転移し、アニール温度が高いほど表面に形成するグラファイト成分は多くなる事が分かる。

次に  $1100^{\circ}\text{C}$  で真空アニールを行った試料の断面 TEM 観察を行った。その観察結果を図 6 に示す。その結果から、層状構造物がダイヤモンド表面上に形成していることが分かる。以上の結果から、グラフェン・オン・ダイヤモンド構造の形成に世界で初めて成功した。

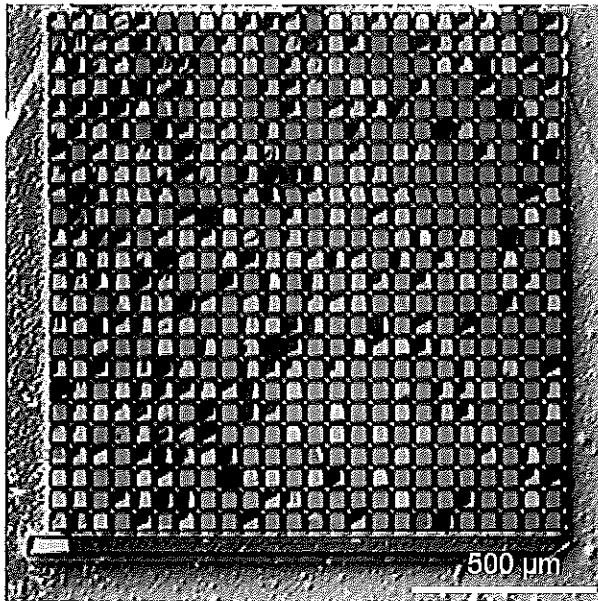


図 2 MPCVD 成長後のマトリクス状のメサ構造を持つダイヤモンド試料表面の光学顕微鏡像

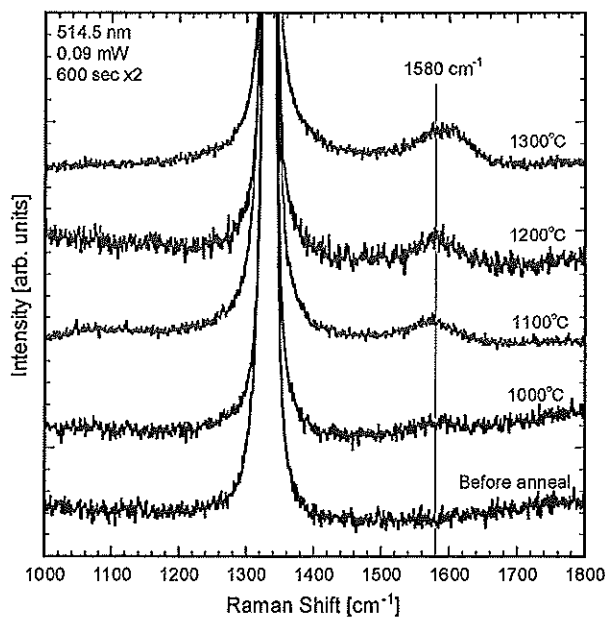


図 5 ダイヤモンド試料のメサ表面上のラマンスペクトル

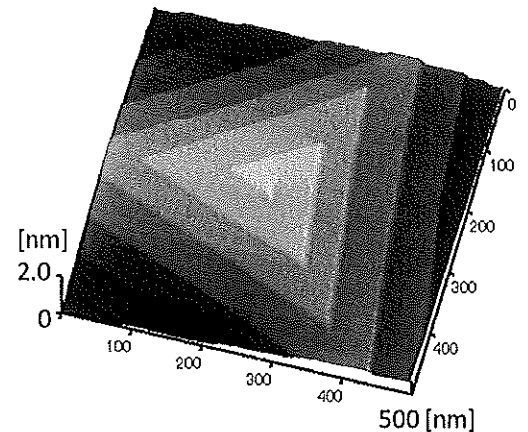


図 3 螺旋転位を起源とするダイヤモンドの成長丘

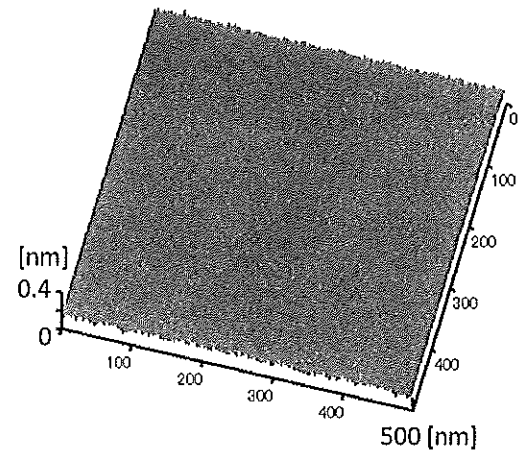


図 4 原子的に平坦なダイヤモンド(111)表面の 3次元 AFM 像

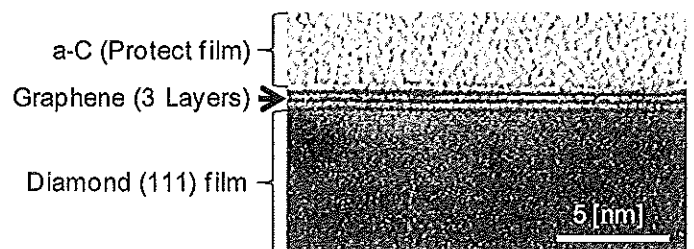


図 6  $1100^{\circ}\text{C}$  アニール後のメサ部分の断面 TEM 像

### 3. 研究の結論、今後の課題

原子的平坦なダイヤモンド表面の形成技術とダイヤモンド-グラファイト構造相転移を組み合わせたグラフェンの新規作製方法を提案し、グラフェン/ダイヤモンド構造の形成に世界で初めて成功した。

今後の課題は、グラフェンの層数制御技術の開発である。そのため、アニール温度、時間、雰囲気などの条件の最適化を行っていく必要がある。また、グラフェンの物性評価及び、グラフェン/ダイヤモンドハイブリッド構造としての物性評価・機能探索を行っていく。今回作製したグラフェン/ダイヤモンドハイブリッド構造はカーボンエレクトロニクスの基盤材料として展開が期待される。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

##### 4. 1. 社会的価値

グラフェンに関する研究開発は、国内及び国外、そして、基礎的な材料研究からデバイスへの応用研究において非常に盛んに行われている。特に、金や銅などの一般金属と同等以上の高いキャリア移動度を示す事や理想的な2次元結晶であることから既存のプレーナー技術を利用可能であり、「ポスト Si」の有望な新材料として大きな注目を集めている。

本研究では、グラフェンの新規作製方法の提案を行った。それはワイドギャップ半導体であるダイヤモンド上へのグラフェンの形成であり、そのグラフェン/ダイヤモンドハイブリッド構造は次世代高周波デバイスだけではなく、パワーデバイスへの応用も期待できる。

##### 4. 2. 学術的価値

あらゆる次元の結晶構造が揃っているカーボン材料は、将来のナノテクノロジーを支える基盤材料として期待されている。その際、ダイヤモンドは金属(超伝導)、半導体、絶縁体となる機能性3次元結晶であり、低次元カーボン材料を機能させる基板としては魅力的な材料である。今回、グラフェン/ダイヤモンド構造は、カーボン系(2次元/3次元)ハイブリッド構造としてさきがけ的な構造であり、新たな機能の創出にも期待ができる。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

[1] 福井真, 徳田規夫, 小島健太郎, 小松佳奈子, 船津国博, 牧野俊晴, 竹内大輔, 山崎聡, 猪熊孝夫, “原子的平坦(111)ダイヤモンドのグラファイト化を用いたグラフェン・オン・ダイヤモンドの形成”, 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 発表予定

[2] N. Tokuda, M. Fukui, K. Kojima, K. Komatsu, K. Funatsu, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, T. Inokuma, “ Graphene Formation by Graphitization of Atomically Flat Diamond (111)” , Intrnational Conference of New Diamond and Nano Carbons 2011, Matue, Japan, (2011. 5)

[3] 招待講演 徳田規夫, 福井真, 小島健太郎, 小松佳奈子, 船津国博, 牧野俊晴, 竹内大輔, 山崎聡, 猪熊孝夫, 「グラフェン・オン・ダイヤモンドの形成」, 2011年春季 第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, (2011.3)

[4] Norio Tokuda, Masahiko Ogura, Toshiharu Makino, Takao Inokuma, Kikuo Yamabe, Satoshi Yamasaki, “ Growth modes of homoepitaxial diamond (111) films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition” , The 16th International Conference on Crystal Growth(ICCG-16), Beijing, China, (2010. 8)