

Remote epitaxy における Graphene 基板上結晶形成メカニズムの解明

法政大学 理工学部 電気電子工学科 加来 滋

Study on Crystal Growth on Graphene Substrates in Remote Epitaxy

Shigeru Kaku

Department of Electrical and Electronic Engineering, Hosei University

Remote epitaxy における結晶成長を、原子分解能で調べる研究を行った。清浄な CVD-Graphene/半導体界面を得るために、UHV-Graphene 転写に基づいた界面制御技術の開発を行った。UHV 転写により、残留物はあるながらも、清浄な Graphene/GaAs 界面を得ることに成功した。また、効果と再現性とに課題は残るが、残留物を低減する有効な方法を得ることができた。この様にして可能な限り清浄な界面を持つ Graphene/GaAs 上に GaAs の成長を行い、その一部において、Graphene 上への成長層を示唆する結果を確認することができた。また、この成長層が多層成長につながる可能性を示すデータも得ることができ、詳細な解明のために、あとは STM Probe の分解能(先端の鋭利さ)を保持した状態での観察さえ実行できればというところまで到達できた。

Atomic-scale investigation of crystal growth in remote epitaxy was conducted. To obtain a clean graphene/semiconductor interface, an interface engineering technique based on ultra-high vacuum (UHV) graphene transfer was developed. Despite the presence of some residuals, the UHV transfer enabled the formation of a relatively clean graphene/GaAs interface. Although challenges remain in terms of effectiveness and reproducibility, a promising approach for reducing transfer-induced residues was identified. GaAs growth was performed on the graphene/GaAs substrate with the cleanest achievable interface, and in part of the sample, results suggesting crystal growth on the graphene surface were obtained.

1. はじめに

材料の創成において、古くから Epitaxial 結晶成長は重要かつ代表的な手法であるが、2017 年に新しい方法として、Remote epitaxy が報告された[1]。これは、Graphene を半導体基板上に転写した上で、Graphene 上に結晶成長を行うものである。半導体基板の結晶構造の情報が 0.3 nm という極薄の Graphene を通過することができ、Graphene 上の結晶成長を制御する、すなわち、まるで Graphene が介在しないかのような連続的な結晶成長が可能と報告された。Graphene を隔てて遠隔的な Epitaxy 成長のため、Remote Epitaxy と呼ばれる。

一方で、Graphene 前後の結晶構造の原子的な接続が、具体的にどのように行われているのかを、原子分解能で明示的に示す観察結果は無く、詳細なメカニズムの解明が待たれている。詳しいメカニズムの解明は、より良質な結晶性での Remote epitaxy の実現や、通常の Epitaxial 成長では成長困難な材料を Remote epitaxy で実現するための指針となるため重要である。

本研究ではこれについて原子分解能での実験的検討を行った。まず、正確な結晶成長を実現し、観察するために、清浄性、平坦性、結晶性において理想的な界面を形成する、界面制御技術の開発を行った。ここでは、Graphene を清浄化するために有効と、これまで報告がある多くの手法のうちいくつかを慎重に検討した。そして、GaAs の成長を行い、Graphene 上での成長の様子を観察した。

2. 実験方法

2.1 界面制御方法と観察評価方法

結晶成長を調べるためには、大面積の Graphene の方が望ましいため、CVD 法で成長した Graphene を用いる技術を開発することを重視した。CVD 法で Cu 基板上に成長した Graphene を、PMMA を保護膜として塗布した後に、Cu をエッチングで除去した。その後、PMMA/Graphene の状態で水に浮かせ、粘着性テープですくい取った。十分に乾燥させ、アセトンで PMMA を除去し、Graphene/テープの姿を作成した。これを UHV に導入し、既に UHV 中で表面原子構造まで確認済みの半導体基板に対して押し付け、UHV 中で転写を行った。その後、Graphene/半導体基板を UHV 一貫で STM 観察室に送り、UHV 転写された Graphene の表面側から観察を行った。半導体は主に GaAs(110)を用いた。GaAs(110)については、この面がちょうどへき開面となっているため、大気中でスクライブを入れ、UHV に導入後にトランスファーロードで押し当てることによってへき開を行い、原子レベルに清浄かつ平坦な結晶性を得た。Graphene はこのような GaAs 表面に転写された。

2.2 GaAs 結晶成長とその表面の観察方法

UHV 転写した Graphene/GaAs に対して、UHV から外に出さずに、そのまま一貫で GaAs を結晶成長した。細かい成長を観察するために、1 分子層以下の細かい成長量で結晶成長を行い、その後 STM で観察するという方法を用いた。この際の STM 観察も、UHV 一貫で結晶成長直後に実施した。すなわち、Graphene/半導体界面の形成⇒界面 STM 評価⇒結晶成長⇒結晶成長 STM 評価、までの全てを UHV から外に出さずに一貫して実施した。

3. 結果と考察

Fig. 1 には、UHV 転写直後の、Graphene/GaAs(110)表面を示す。断面解析からも分かるように、0.3 nm しかないはずの Graphene の凹凸が数 nm に及んでいることが分かる。Graphene の下に何らかの余計な層が混入していることが強く示唆される。転写時のスタンプが強すぎる場合、半導体表面に破壊的な変化を与え、凹凸を導入してしまう可能性は十分に考えられる。また、テープからのアウトガスが、界面に何らかの残留物を形成をする可能性が考えられる。このため転写前のテープの清浄化処理や転写スタンプ時の角度などを慎重に制御し、転写時に横滑りさせないこと等にも気を付け、改善された Graphene/GaAs(110)を得た(Fig. 2)。大きく分けて、2 つのコントラストに分かれていることが分かる。STM 画像であるので、明るい所と暗い所には高低差があり、明るい領域は 0.3 nm 程度一段高くなっている。まず暗い領域を拡大してみると、Graphene の原子像が確認できる。さらに、観察条件を少し調整すると、縦に平行な線が見えてくる。この平行な線は GaAs(110)表面の原子列と同じ間隔であるため、そのように同定することができる。Graphene の裏に隠れているはずの GaAs(110)原子列が見えることは一見不思議であるが、STM では、Probe にトンネルする距離にある電子状態であれば、観測で捉えるこ

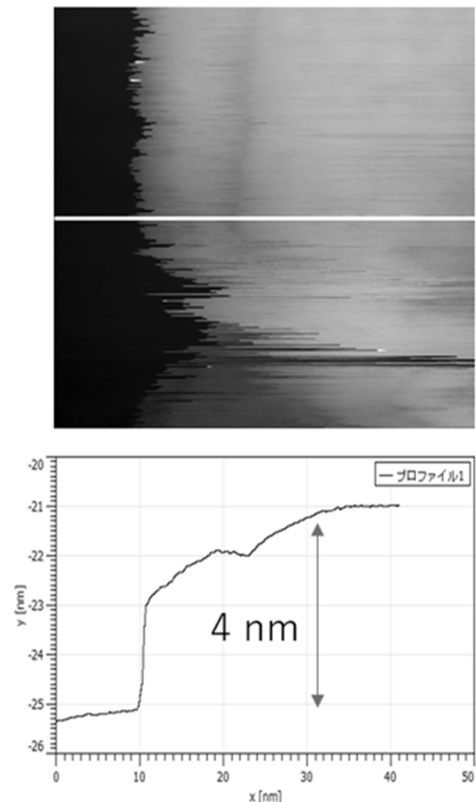


Fig. 1 40nm四方STM像
GaAs(110)上のGrまでの段差

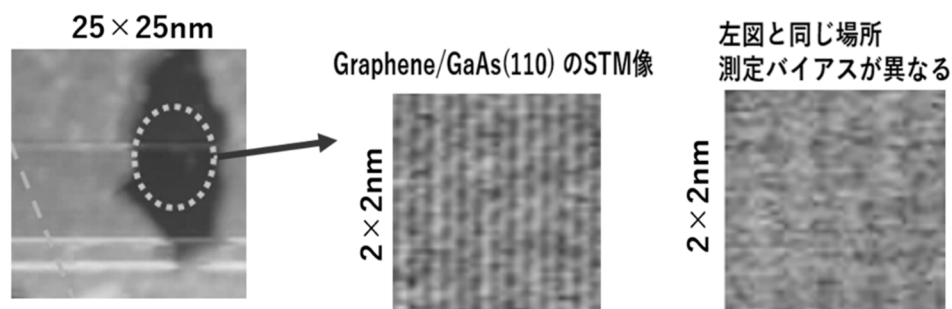


Fig. 2 Graphene/GaAs(110)のSTM像。暗い領域の拡大図が中央。同じ場所を条件を変えて測定した画像が右図。

とができるためであり、2010年に同様の事例が報告されている[2] (ただし、Ref. [2]では、大面積の CVD-Graphene ではなく、小片の Gr を UHV で GaAs 表面に振り落とすことで界面を形成しており、結晶成長用途の大面積 Gr 界面ではない)。Graphene と GaAs の原子像が同時に見えることは、実は両者の界面にその他の余計な残留物が完全に存在しないこと、GaAs 表面が平坦であることで、GaAs の結晶性に損傷がないこと、即ち界面が原子レベルに理想的である事を示している。この様な Graphene を透過しての半導体表面の測定が、制御界面の評価手法として極めて有効である。

この 0.3 nm の段差は、Fig. 2 の明るい領域においては、Graphene と GaAs との界面に残留層(付着物層)があることを示している。残留層の正体は、STM だけでは判断が難しいが、一般に、PMMA を一度塗布した Graphene には、PMMA が残留することが広く指摘されている[3]。特に Graphene と PMMA の高分子鎖との結合が強く、界面第一層の PMMA まで完全に除去するのは難しいと考えられている。一方で、CVD 法で製膜した Graphene の表面には、成長に用いた炭素原子が、アモルファスカーボンとして残留することが近年指摘され始めている[4]。また、Graphene には 2 層程度の H₂O 分子層が安定に残留するとの報告もある[5]。このため、PMMA、アモルファスカーボン、H₂O であると推測して考察を行った。まず H₂O の可能性を排除するために、転写前のテープを 100℃以上で加熱した。しかし、結果は変わらず、界面に残留層が残ったため、H₂O ではないと判断した。

その上で、PMMA を除去するのに有効とされているいくつかの方法[3]、具体的には、UV 照射、オゾン照射、酢酸による洗浄、を実施したが、高い再現性での界面の改善は得られなかった。

続いて、物理的な残留層除去の方法を試みた。具体的には、転写直前の Graphene を、UHV 中で清浄化させた平坦板に対して軽く接触させることで、Graphene は転写されないが、Graphene 上の残留物のみを平坦板に移し換えることを狙った。この接触後の平坦板表面の STM 像が Fig. 3 である。Graphene は転写されておらず、残留物のみが表面に付着していることが分かる。その後改めて Graphene を GaAs(110)へスタンプした後の STM 画像が Fig. 4 である。残留層が有意に減少していることが分かる。現状、残留層が PMMA なのかアモルファスカーボンなのかは断定できないが、その低減に一定程度有効な手法である。なお、この残留物除去操作は、軽く押し付けることで残留物のみを都合よく除去させるため、接触圧力の精密な制御が重要になるが、現状では制御が難しく、再現性の向上が課題である。一方で、以下の Remote epitaxy の実験には、この様に界面を一定程度改善させた Graphene/GaAs を用いた。

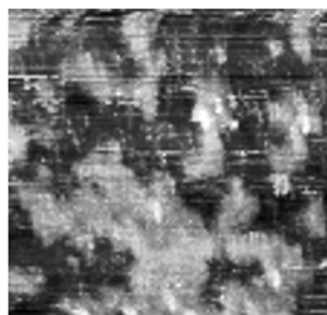


Fig. 3 150×150nm
Grを軽く接触させた
平坦板の表面STM像

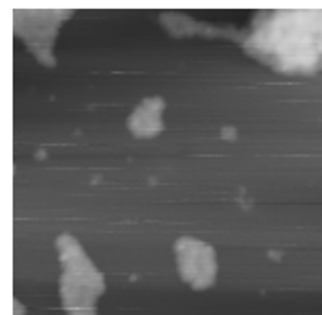


Fig. 4 50×50nm
Fig.3 の後に転写した
Gr./GaAs(110)表面

Graphene/GaAs の基板温度を室温とし、GaAs を 0.3 分子層(ML)成長させた表面が Fig. 5 である。3 次元的な形状のクラスターが多く形成されていることが分かる。なお、Fig. 5 を見ると、STM の Probe の走査中に、クラスターが移動していることが分かる。これは、針がクラスターに衝突して、横にスライドさせられた結果である。Graphene は van der Waals 物質であり、この様に容易にクラスターが移動しうるのは、Graphene の上にクラスターが弱い力のみで結合していることを示唆している。クラスターの下部の様子は STM で見えないが、界面残留物がある領域では、Graphene よりも下の GaAs 表面の結晶構造の影響が届かないため Remote Epitaxy となることが難しく、そこでクラスターが形成されていると推測している。そのため、このようなクラスターは、界面清浄化を一層進めることで低減できるはずであると期待している。クラスターが多いために STM 走査が妨害され、残留物の無い清浄な Graphene/GaAs 領域における成長評価測定が難しかった。一方で、Fig. 6 に示すように、クラスターの影響で狭いサイズの画像に留まるが、Graphene 上への結晶の成長を示唆する部位が見られた。画像下部では Graphene の原子像が見えるが、上方の領域では Graphene の原子像が見えない。Graphene が見えないことは、Graphene よりも上側に堆積した層が形成されていることを示唆する。しかしながら、クラスターが多いことで、STM 測定が自由に行えないため、十分な領域調査ができていない。更に詳細に調べるためには、一層の界面清浄化が課題である。

2025 年度には、さらに界面の清浄化を進めることができ、クラスターの一定の低減に成功した。しかしまだ残るクラスターに STM プローブが衝突してしまうことでプローブ先端がダメージを受けて丸くなり分解能が下がってしまうなど、高い STM 分解能を保持することと、広い領域を測定することに制約が残る。Fig. 7 には、そのような中でも、Gr 上の成長層を示唆する丸い島を計測できたものである。Gr がない通常の GaAs エピタキシャル成長では、このような結晶成長は見掛けないため、Graphene 上に成長層として形成された島ではないかと考察される。分解能がまだ十分ではなく、さらなる実験が必要で

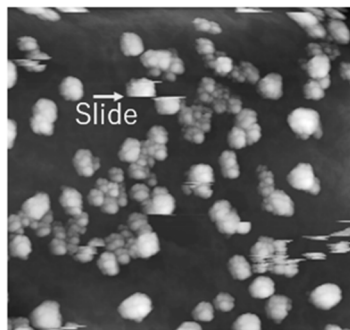


Fig. 5 400×400nm
GaAs-0.3ML成長後の
Gr./GaAs表面STM像

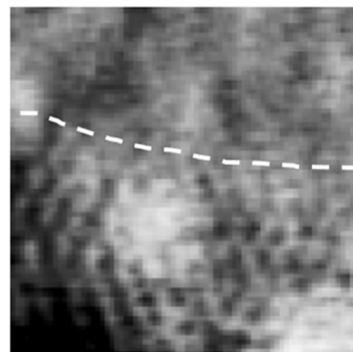


Fig. 6 2×2nm
GaAs-0.3ML成長後のGr/GaAs表面
破線より下のみ黒い周期的な模様で判別
できるGraphene原子像が確認できる。

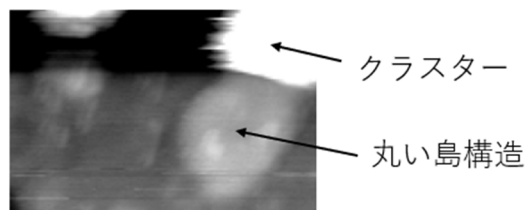


Fig. 7 15×10nm
GaAs追加成長後のGr/GaAs表面
丸い島構造は、Grのない通常の結晶成長では
あまり見慣れず、Gr上の成長構造である可能性がある

あるが、もしこの島構造が 2D 的に平坦な構造であるならば、Graphene 上に 2D 的な結晶成長（つまり Remote Epitaxy と考えうる現象）が進むことの証拠になりうる。また、分解能がさらに高ければ、島構造とその周囲の原子構造とを正確に比較することで、Graphene 直下の原子位置と Graphene 直上の原子位置との位置関係を同定でき、それに基づいて閃亜鉛鉱結晶としてリーズナブルな接続が起きているか否かまで言及できると期待される。

このように、Graphene を挟んで下と上の原子の位置関係を調べることで、Remote Epitaxy の接続メカニズムに迫ることが本研究の最大の目標であったが、Fig.7 に示すように、この画像計測時に STM Probe の分解能が高ければ詳細を解明できた可能性があり、あと一歩まで迫っている。現状、界面の清浄性にまだ問題があること、それに伴って Graphene 上結晶成長においてクラスターが形成されてしまうことが、STM 実験の阻害要因となっている。もちろん理想的な結晶成長の実現にはこれらの清浄性問題を完全に解決することが重要であるが、Fig. 7 のような局所的な領域の測定であっても Remote Epitaxy についての調査は可能であるため、清浄性の向上と同時に STM 計測を引き続き進めていく。

Graphene 直上の結晶成長を詳細に調べようとする実験に加えて、大量の GaAs を成長させた場合に何が起きるのか、についても調査を行った。Fig. 8 に示すように、大きな凹凸が多く形成されており、やはり界面部が完全に清浄平坦でないことに起因して、その様な領域では広域な 2D 成長が難しいことが示唆される。一方で、大きな塊の隙間の一部では、平坦な原子テラスの領域も見付けることができた。残念ながらその下に Graphene があるのかは STM 実験だけでは判断できないが、もし Graphene があるのであれば、Graphene 上に 2D 成長膜が多層成長していることが期待できる。Fig. 7 のような小島から、多層化に向けて、どのように連続的に成長が進んでいるのかを調べるのが次の課題である。



Fig. 8 100×20nm
GaAs大量成長後のGr/GaAs表面
凹凸が顕在化した、隙間の領域に多層成長層の可能性があり、平坦な構造を確認できた

本研究において、完全ではないながらも、UHV 中での CVD-Graphene 転写による清浄界面の形成から、その上の成長及び、STM による成長結果の評価、までを一貫して行うことができた。研究を始めた段階では、暗中模索の状況であったが、様々な実験を通して得られた具体的なデータ群から、Remote epitaxy のメカニズム解明のために、改善すべきこと、その先に計測できそうなことの具体的な可視化を進めることもできた。あともう一歩で Graphene を介した Remote epitaxy における、結晶の接続構造を実験的に明らかにできると考えている。

4. 結論

CVD-Graphene の UHV 転写を開発することで、残留物がある領域はありながらも、清浄な Graphene/GaAs 界面を得ることに成功した。また、効果と再現性ともに課題が残るとは言え、残留物を低減する有効な方法を得ることができた。実際に Graphene/GaAs 上に GaAs の成長を行い、一部において、Graphene 上への成長層を示唆する結果を確認することができた。

5. 謝辞

本研究は、2022 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] Y. Kim *et al.*, *Nature* **544**, 340 (2017).
- [2] K. T. He *et al.*, *Nano Lett.* **10**, 3446 (2010).

- [3] B. Zhuang *et al.*, *Carbon* **173**, 609 (2021).
- [4] J. Zhang *et al.*, *ACS Nano* **14**, 10796 (2020).
- [5] A. Akaishi *et al.*, *ACS Omega* **2**, 2184 (2017).