

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-524620  
(P2019-524620A)

(43) 公表日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(51) Int.Cl.

C01B 32/188 (2017.01)  
C30B 29/64 (2006.01)

F 1

C01B 32/188  
C30B 29/64

テーマコード(参考)

4G077  
4G146

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2018-569161 (P2018-569161)  
 (86) (22) 出願日 平成29年6月30日 (2017.6.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成31年2月27日 (2019.2.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2017/053969  
 (87) 國際公開番号 WO2018/007918  
 (87) 國際公開日 平成30年1月11日 (2018.1.11)  
 (31) 優先権主張番号 P.417804  
 (32) 優先日 平成28年7月2日 (2016.7.2)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
ポーランド(PL)

(71) 出願人 519002069  
ユニバーシテット ヤギエロンスキ  
UNIVERSYSET JAGIELL  
ONSKI  
ポーランド、31-007 クラクフ、ゴ  
レビア 24 ウリツア  
u l. Golebia 24 31-0  
07 Krakow (PL)  
 (74) 代理人 100109634  
弁理士 鮎谷 威志  
 (74) 代理人 100129263  
弁理士 中尾 洋之  
 (72) 発明者 ショホーン、ピオトル  
ポーランド、30-376 クラクフ、ス  
カリツア 18 ウリツア

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコンカーバイドの表面に高品質グラフェンを調製するための方法

## (57) 【要約】

外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で化合物を表面的に黒鉛化することによって、シリコンカーバイドの表面(0001)に高品質グラフェンを調整するための方法が、開示される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

表面(0001)の結晶方位を持つSiC結晶を、連続して：

a)  $1 \times 10^{-9}$  mbar未満の圧力とし；

b) 任意選択で、 $1 \times 10^{-8}$  mbar以下の圧力下、300から900までの温度でアニーリングすること；

c) 任意選択で、0.5／分から2.5／分までの名目上のシリコン成長速度を生じる外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で、900から1050までの温度でアニーリングすること；

d) 0.5／分から10／分までの名目上のシリコン成長速度を生じる外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で、 $5 \times 10^{-7}$  mbar以下の圧力下、1300から1800までの温度でアニーリングすること

に供するという特徴を有する、シリコンカーバイドの表面にグラフェンを調製するための方法。

**【請求項 2】**

具体的にはSiC結晶の表面において結晶欠陥を本質的に欠いたグラフェンの層であって、ハニカム構造を持つ結晶格子を形成する1層から4層までの、具体的には1層から2層までの原子層から構成され；低エネルギー電子回折によって得られるその回折スペクトルが、SiC表面(0001)のグラフェンに典型的な回折パターンを有し；グラフェンに関連する2つの連続した回折極大の間の区分で、室温で測定される最大シグナル強度と最小シグナル強度との比(SNR)が9よりも高いことを特徴とする層。

**【請求項 3】**

請求項1に規定された方法によって得られることを特徴とする。請求項2に記載のグラフェン。

**【請求項 4】**

ステップd)で、1501よりも高いアニーリング温度では、前記SNR値が9.8よりも高いことを特徴とする、請求項3に記載のグラフェン。

**【請求項 5】**

ステップd)で、1501よりも低いアニーリング温度では、前記SNR値が1.1よりも高いことを特徴とする、請求項3に記載のグラフェン。

**【請求項 6】**

ステップd)で、1501よりも低いアニーリング温度では、前記SNR値が1.3よりも高いことを特徴とし、前記調製方法は、請求項1に定義されたステップb)を含む、請求項3に記載のグラフェン。

**【請求項 7】**

ステップd)で、1501よりも低いアニーリング温度では、SNR値が1.7よりも高いことを特徴とし、前記調製方法が、請求項1に定義されたステップb)およびc)を含む、請求項3に記載のグラフェン。

10

20

20

30

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で化合物を表面的に黒鉛化することによって、シリコンカーバイド表面(0001)に高品質グラフェンを調製するための改良方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

そのユニークな特性、例えば：電荷キャリアの非常に高い移動性(シリコンでは $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である[2]に比べて、 $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に至る[1]

50

) ; 電荷キャリアの高い飽和速度(約 $5 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ ) ; 非常に高い熱伝導性(5000 W/mKに至る) [3] ; 機械的強度 [4] ; または室温でほぼ弾道的な電気伝導の特徴 [5] に起因して、グラフェンは、シリコン以外の材料に基づく、将来の電子工学に適用される最も重要な材料の1つである。

#### 【0003】

サイズの大きな単結晶ドメインを有した高品質グラフェンの合成は、依然として大きな難題である。現在使用されている合成法、例えば化学蒸着、グラファイトの機械的剥離、ある体積の金属中に溶解された炭素原子の表面的な秩序化、化学反応による合成は、非常に多くの場合、理論的に予測されるものよりもはるかに劣る特徴を持つ物質の形成をもたらす。さらに、電子工学で使用するためにグラフェンを絶縁基板上に移す必要があることは、問題である。

10

#### 【0004】

直接的に絶縁基板上でグラフェンを合成する有望な方法の1つは、(0001)結晶方位を有したシリコンカーバイド表面を表面的に黒鉛化することであり、それは1961年に既に初めて観察されている [6]。1100~1200 の温度で、超高真空(UHV)下、表在のSiC層は熱分解を受ける。より揮発性のシリコン原子は脱着し、表面に留まっている過剰な炭素原子は、再組織化を受け、グラフェン層を形成する [7]。

#### 【0005】

グラフェンの形成は、ステップ端で、SiC基板の第1の表在層の上で開始し、表面と物質内深くに進む [9]。単層を形成するためには、平均で3層のシリコンカーバイドが分解されるはずである。形成された単層の下では、いわゆる緩衝層が形成され、そこでは、炭素原子が、より高い位置にあるグラフェン層と同様に秩序化されているが、それらは依然として、SiC内部でシリコン原子との共有結合を形成している。この層は、再構築されたシリコンカーバイドの表面であり、非導電性である。それはまた、上を覆うグラフェンのn型ドーピングにも関与する [13]。第1の単層が形成された後、グラフェンのさらに進んだ成長は、その欠陥によって制限される。

20

#### 【0006】

要約すれば、超高真空条件下では、黒鉛化が比較的低温で起こり、その温度では、炭素原子は、非常に低い移動性を有し、1つから約6つの単層の様々な厚さを有した高度に欠陥を持つグラフェン層を形成する。

30

#### 【0007】

米国特許出願第20140175458号A1は、シリコンカーバイドの表面でグラフェンを合成するための方法を記載しており、その方法は、シリコンカーバイドの表面上に金属層を堆積させることからなり、それらは、T1 = 810~900 および T2 = 1010~1100 の温度で二重アニーリングすることに繋がる。この方法の結果、金属-シリコンカーバイド複合材の層の上にグラフェンが形成され、基板(純粋なSiC表面)からグラフェンが隔てられる。

#### 【0008】

米国特許第9150417号B2は、シリコンカーバイドを表面的に黒鉛化することによるグラフェンの品質の改良に関する発明を開示している。それは、約 $600 \text{ mbar}^{-1} \text{ bar}$ の圧力下、緩衝ガス雰囲気(例えばアルゴン)中で黒鉛化を実施することにある。これらの条件下では、シリコン原子の昇華速度は大幅に低減するが、なぜなら、脱着後、それらの原子は、アルゴン原子と衝突する結果として、表面上に戻る可能性に限りがあるためである [11]。あるいはそれは、熱力学的には、圧力体積要因によりこの遷移のエンタルピーが増加した後に蒸発過程が減速したものと理解されることがある。このことにより、黒鉛化過程は、1450~1500 オーダーという大幅に高い温度で起こる。この温度範囲では、炭素原子は、より高い移動性を有し、より高い品質と比較的均一な厚さの約1~2単層という特徴を有するグラフェン層を形成する [10]。この過程では、グラフェンの品質は、基板の表面の品質に強く依存する。

40

#### 【0009】

50

記載される過程で使用される緩衝ガスは、たかだか 6 N の純度 ( $10^{-6}$  の不純物) であるという特徴を有することに留意すべきである。約 1 bar の反応チャンバ中の気体圧力下、1000 L / 秒オーダーという莫大な体積を有した不純物の未知の粒子の流れ (秒当たり 1000 層の不純物) に表面が曝露されていることに対応して、ドーパントの分圧は約  $10^{-3}$  mbar になる。

#### 【0010】

米国特許出願第 20110223094 号 A1 は、真空チャンバ内に 2 つの結晶 : シリコンおよびシリコンカーバイドを平行にいくらか距離をおいて配置し、次いで、真空チャンバから空気を  $1 \times 10^{-6}$  mbar オーダーに排気し、シリコン結晶を約 1200 の温度にアニーリングするとともに、同時にシリコンカーバイド結晶を 1500 、 1600 、および 1700 の温度にアニーリングすることによって、シリコンカーバイドの表面にグラフェンを合成することにある、発明を記載している。10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明の目的は、不純物のレベルが低く、かつ本質的にグラフェン結晶格子の欠陥のない構造、すなわちハニカム構造を持つ、高品質グラフェン、ならびにそのような高品質グラフェンを得るための方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

驚くべきことに、本発明に従って達成される黒鉛化に供されている、シリコンカーバイドの表面の直近のシリコン分圧を増加させることによって、シリコン原子の昇華の過程が有利に減速され、より良好に配列されたより高品質のグラフェンが生じることが見出された。20

#### 【0013】

本発明は、シリコンカーバイドの表面にグラフェンを調製するための方法に関し、この方法は、表面 (0001) の結晶方位を持つ SiC 結晶を、連続して：

a )  $1 \times 10^{-9}$  mbar 未満の圧力；

b ) 任意選択で、 $1 \times 10^{-8}$  mbar 以下の圧力下、300 から 900 までの温度でアニーリングすること；

c ) 任意選択で、0.5 / 分から 2.5 / 分までの名目上のシリコン成長速度を生じる外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で、900 から 1050 までの温度でアニーリングすること；

d ) 0.5 / 分から 10 / 分までの名目上のシリコン成長速度を生じる外部昇華源からのシリコン原子の流れの中で、 $5 \times 10^{-7}$  mbar 以下の圧力下、1300 から 1800 までの温度でアニーリングすること

に供するという特徴を有する。

#### 【0014】

本発明はまた、具体的には SiC 結晶の表面での結晶欠陥を本質的に欠いたグラフェンの層に関し、この層は、ハニカム構造を持つ結晶格子を形成する 1 層から 4 層までの、具体的には 1 層から 2 層までの原子層から構成され；低エネルギー電子回折によって得られるその回折スペクトルが、SiC 表面 (0001) 上のグラフェンに典型的な回折パターンを有し；グラフェンに関連する 2 つの連続した回折極大の間の区分で、室温で測定される最大シグナル強度と最小シグナル強度との比 (SNR) が 9 よりも高いことを特徴とする。40

#### 【0015】

好ましくは、本発明によるグラフェンは、本発明による上記に定義された方法によって得られる。好ましくは、本発明によるグラフェンは、ステップ d ) で、1501 よりも高いアニーリング温度では、その SNR 値が 9.8 よりも高いことを特徴とする。好ましくは、ステップ d ) で、1501 よりも低いアニーリング温度では、SNR 値は 11 よりも低いことを特徴とする。50

りも高い。特に好ましくは、ステップd)で、1501よりも低いアニーリング温度では、S N R 値は13よりも高く、その際に、調製方法は、上記に定義された本発明による方法のステップb)を含む。特に好ましくは、ステップd)で、1501よりも低いアニーリング温度では、S N R 値は17よりも高く、その際に、調製方法は、上記に定義された本発明による方法のステップb)およびc)を含む。

#### 【0016】

本発明によるグラフェンを調製するための方法は、高純度の外部昇華源から発生するシリコン原子の流れを用いて黒鉛化する間に、緩衝ガスを置換して、シリコンカーバイドの表面からのシリコン原子の表面的な昇華を減速させることに基づく。

#### 【0017】

外部昇華源を適用するため、不純物への表面の曝露が大幅に低減される。約 $10^{-4}$  mbar のビーム等価圧力 (B E P) では、不純物の B E P 値は、最も悪い場合に約 $10^{-7}$  mbar に、すなわち緩衝ガスを適用する場合よりもさらに4桁低いものとなる。さらに、外部昇華源を使用するとともに、シリコン原子の流れの密度を基本的に任意の値に設定してもよく、それゆえ、黒鉛化温度が大幅に増加されることがある。

#### 【0018】

シリコンカーバイドの表面に形成されるグラフェンを所望の特性により特徴付けるためには、その完全な結晶秩序化が必要であること（原子は、欠損、転位や粒子間境界などの欠陥の濃度が低い、ハニカム構造を有した格子を形成しなければならない）、高純度（低濃度の不純物）であること、およびその結果として - 理論的な予測に相当する電子構造（逆格子の K 点の近くの電子分散の線形性）であること、非同相性の分散がないことに関連する。

本発明による方法では、その過程のほぼ平衡の状態を達成するように、シリコン原子の流れの密度が定義された。そのような状態下では、表面からのシリコンの損失が非常にゆっくりと起こる。このことにより、充分に高い温度を使用する一方で、表面の炭素原子は、ほぼモデルのグラフェン / SiC 状態へと表面系が再組織化されるのに充分な熱エネルギーと時間とを有する。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

驚くべきことに、本発明による方法が、シリコンカーバイドの絶縁基板上に直接的に、結晶欠陥を欠いた非常に高品質のグラフェンを得ることに繋がることが見出された。アニーリング時間の値と、外部昇華源からのシリコン原子の流れとを追加的に調整することによって、単層から4層の原子層のグラフェンの合成を得ることが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0020】

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0021】

##### 得られるグラフェンの品質を決定するための方法

低エネルギー電子回折 (LEED) を、調製されたグラフェンの品質の評価に使用した。図1 (156 eV の電子エネルギーでのイメージ) に示される適した回折パターンは、グラフェンの表面での存在を標示するパラメーターを構成する。本発明に従えば、それは、SiC 表面 (0001) 上のグラフェンに典型的な回折パターンである。

#### 【0022】

灰色の矢線が、基板の表面（シリコンカーバイド）に関連する矢線であるのに対し、白の矢線は、合成されているグラフェンである。シリコンカーバイドに関連する回折極大が、灰色の六角形の隅に位置するのに対し、グラフェンに関連する極大は、白の六角形の隅に位置する。シリコンカーバイドから発生する最も強い回折極大は、より強度の低い6つの極大によって囲まれる（最も高輝度のピークの周囲の六角形）のに対し、グラフェンから発生する最も強い回折極大は、回折イメージの中心に向かって位置する最も強い2つの極大によって囲まれる（グラフェンに関連する極大と2つの副極大とが三角形を形成する

10

20

30

40

50

)。やはり六角形を形成するが常に見える訳ではない追加の極大が、グラフェンに関連する極大の回りに位置することがある。

【0023】

品質および結晶秩序の評価を可能にするパラメーターは、回折極大の強度とバックグラウンドのレベルとの比によって構成される。本発明に従ってこの量を数値的に評価するために、例えば図2に示されるように、グラフェンに関連する2つの連続した回折極大の間で、シグナル解析を実施するべきである。

【0024】

この線に沿ったシグナル強度のプロファイルを図3に示す。

【0025】

画定されたプロファイル中の極大シグナル強度を最小強度により除算することによって、S N R (シグナル対ノイズ比) 値を得る。示される例では、S N R 値は、 $S N R = 90 / 30 = 3$  になる。

【0026】

連続した試料の回折パターンを同様の解析に供することによって、本発明によるグラフェン表面の品質評価を実施する。

【0027】

A. SiC表面の予備調製

好適な結果を得るために、シリコン原子の流れを試料上に向けることと組み合わせて、超高真空下、300から900までの温度でアニーリングし、 $5 \times 10^{-7}$  mbar 以上の真空下、900から1050までの温度でアニーリングし、その結果として名目上のシリコン成長速度を $0.5 \sim 2.5$ /分とすることによって、シリコンカーバイドの開始表面(その後、黒鉛化過程に供される)を調製することが望ましい。

【0028】

開始表面は、室温に冷却するべきであり、その品質は、回折法(LEED)によって確認するべきである。調製後、表面は、下記の実施例(A)に示される(3×3)表面再構築物であるという特徴を持つ。

【0029】

実施例A1.

試料1を調製するための方法：真空チャンバに導入し、チャンバを圧力 $< 1 \times 10^{-9}$  mbar に排気し、100から850まで徐々に昇温しながら(脱気)試料をアニーリングし、真空下(シリコン原子の流れの不在下)、試料を温度950で時間 $t = 10$ 分の間アニーリングする。

【0030】

実施例A2.

試料2を調製するための方法：真空チャンバに導入し、チャンバを圧力 $< 1 \times 10^{-9}$  mbar に排気し、100から850まで徐々に昇温しながら(脱気)試料をアニーリングし、 $0.5 \sim 2.5$ /分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度950で時間 $t = 10$ 分の間アニーリングする。

【0031】

次いで、得られた表面の試験を実施した。結果を図4に示す。

【0032】

実施例A1およびA2に従って調製された2つの試料を用いた低エネルギー電子回折によって、試験を実施した。結果を、142eVに等しい電子エネルギーについて、回折パターンの形で図4に示す。

【0033】

シリコン原子の流れの中でアニーリングすることによって調製された開始表面は、(3×3)タイプの表面再構築物であるという特徴を有する。また、この表面は、ほぼ完全な結晶秩序をとるという特徴も有し、この結晶秩序は、観察可能な回折極大が非常に数多くあること、それらの横方向サイズが小さいこと、それらの輝度が高いこと、およびバック

10

20

30

40

50

グラウンドの輝度が低いこと（シグナル強度とバックグラウンド強度との比が高いことであって、結晶学的欠陥が数少ないことと表面が非晶質範囲であることとを立証する）によって立証される。真空下で調製された表面は、(1×1)タイプの再構築物であり、低度な結晶秩序をとるという特徴を有し、この結晶秩序は、バックグラウンドの強度が非常に高いこと、回折極大の強度が比較的低いこと、および極大の横方向サイズが拡散していることによって立証される。

#### 【0034】

##### B. 予め調製されたSiC表面の黒鉛化

上に記載された方式で調製された開始表面を、0.5~10 /分の名目上のシリコン層の成長速度に相当する外部昇華源からのシリコン原子の流れの中、 $5 \times 10^{-7}$  mbarrを超えない真空チャンバ中の圧力下、1300から1800 の温度で黒鉛化過程に供した。調製後、下記の実施例(B)に示される高品質グラフェン(上に詳細に記載された)が表面に形成する。

#### 【0035】

##### 実施例B1.

試料1を調製するための方法：真空チャンバに導入し、チャンバを圧力  $< 1 \times 10^{-9}$  mbarrに排気し、100から850まで徐々に昇温しながら[脱気 - 開始表面(3×3)の調製なし]試料をアニーリングし、(シリコン原子の流れの不在下)試料を温度1450で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0036】

##### 実施例B2.

試料2を調製するための方法：真空チャンバに導入し、チャンバを圧力  $< 1 \times 10^{-9}$  mbarrに排気し、100から850まで徐々に昇温しながら[脱気 - 開始表面(3×3)の調製なし]試料をアニーリングし、約4 /分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度1450で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0037】

##### 実施例B3.

試料3を調製するための方法：上に記載されたように、(3×3)表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後：(シリコン原子の流れの不在下)試料を温度1450で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0038】

##### 実施例B4.

試料4を調製するための方法：上に記載されたように、(3×3)表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後：約4 /分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度1450で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0039】

##### 得られた試料の回折試験

スキームB1~B4に従って調製された2つの試料を用いて、室温での低エネルギー電子回折によって、試験を実施した。156eVと等しい電子エネルギーについて回折パターンの形態で、結果を図5に示す。

#### 【0040】

(3×3)タイプの開始表面を調製してシリコン原子の流れの中でアニーリングすることによって調製された表面は、明瞭により良好な結晶秩序を持つことを特徴とすることが見出された。回折極大は、形が良く、完璧な形状と高い強度とを有するのに対し、バックグラウンドは、事実上は見えない。このことは、秩序化の程度が高いこと、およびグラフェン層中の全欠陥の濃度が最小限であること、および試料の表面に非晶質範囲があることを立証するものである。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

### 得られた試料の分光試験

スキーム B 1、B 3、および B 4 に従って調製された 2 つの試料を用いて、室温の UV 照射領域 (UV - ARPES) での角度分解光子放出分光法によって、試験を実施した。UV 照射によってスパッタされた光電子の強度の分布  $v$  s 放出角 (垂直軸) および運動エネルギー (水平軸) を呈示するスペクトルの形態、すなわち材料の電子構造のイメージングを可能にする形態で、結果を図 6 に示す。

#### 【0042】

図 6 に呈示されるスペクトルは、K 点に近接するグラフェン中の電子分布を示す。理論的に予測されたように、分散関係 (電子の擬運動量へのエネルギーが、試料由来の電子の放出角 垂直軸に直線的に比例するという依存性) は、この地点の周りで線形となるはずであり、それは全ての試料に明らかであり、それゆえにグラフェンは、全ての試料の表面に形成されている。

#### 【0043】

光子放出スペクトルに及ぼす表面の秩序の影響を決定することを可能にするパラメーターは、バックグラウンド強度によって構成される。最も低いバックグラウンド強度 (形式的には、シグナル強度とバックグラウンド強度との比) が、試料 B 4 に観察された (線形の分散関係の 2 本の枝の間のシグナル強度に注目されたい)。

#### 【0044】

本発明による高品質グラフェンは、決定的なパラメーター、具体的には黒鉛化温度およびシリコン原子の流れの値が比較的広い範囲である際の、本発明による方法によって得られることがある。それは、下記に記載される好適な実施形態に図説されたが、これらの実施形態は、特許請求の範囲にある本発明の全範囲であるものと特定されるべきではない。

#### 【0045】

##### 実施例 1.

試料 1 を調製するための方法 : 上に記載されたように、(3 × 3) 表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後 : 約 1 / 分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度 1500 で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0046】

##### 実施例 2 .

試料 2 を調製するための方法 : 上に記載されたように、(3 × 3) 表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後 : 約 2.5 / 分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度 1500 で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0047】

##### 実施例 3 .

試料 3 を調製するための方法 : 上に記載されたように、(3 × 3) 表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後 : 約 1 / 分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度 1200 で時間  $t = 10$  分の間アニーリングする。

#### 【0048】

##### 実施例 4 .

試料 4 を調製するための方法 : 上に記載されたように、(3 × 3) 表面再構築物であるという特徴を有する開始表面を調製した後 : 約 4 / 分の名目上のシリコン成長速度を結果として生じるシリコン原子の流れの中で、試料を温度 1700 で時間  $t = 6$  分の間アニーリングする。

#### 【0049】

実施例 1 ~ 4 で得られたグラフェン試料の品質および構造を分析した。

#### 【0050】

##### 試験 1

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 4 に従って得られたグラフェン試料（それぞれ試料 1 ~ 4）の品質および構造を、室温での低エネルギー電子回折によって試験した。156 eV と等しい電子エネルギーについて回折パターンの形態で、結果を図 7 に示す。

【0051】

試験 2

実施例 1 ~ 2 に従って得られたグラフェン試料（それぞれ試料 1 ~ 2）の品質および構造を、室温での角度分解光子放出分光法によって試験した。156 eV と等しい電子エネルギーについて回折パターンの形態で、結果を図 8 に示す。

【0052】

実施形態のそれそれで、高品質グラフェンを試料の表面に形成し、それを回折試験および分光試験によって確認した。表面の正確な構造は様々であるが、それらの全てが、非常に高度な結晶秩序と高品質の電子構造という特徴を有した。

【0053】

試験 3

実施例 4 で得られたグラフェン試料を、液体窒素温度 ( $T = 78\text{ K}$ ) で角度分解光子放出分光法によって分析した。ARPE S スペクトルの形態で、結果を図 9A および図 9B に示す。

【0054】

試料 4 は、表面の品質が非常に高いという特徴を有し、このことは、分散関係におけるバンドがシャープであること、およびバックグラウンドのレベルが非常に低いことによって立証される。さらに、2つのグラフェン層が試料上に発生し、このことは、ARPE S スペクトル中に、分散関係の線形の枝の分裂として明らかである。この事実は、本発明による方法が、表面に形成されるグラフェン層の数の制御を可能にすることを確定する。

【0055】

試験 4

実施例 4 で得られたグラフェン試料を、真空下、室温でトンネル走査型顕微鏡観察 (0 micron RT-STM / AFM 顕微鏡、エッチングされたタンゲステン製の顕微鏡チップ、分極電圧 15 mV、トンネル電流 100 pA) によって分析した。顕微鏡イメージの形態で、結果を図 10A および図 10B に示す。

【0056】

顕微鏡イメージでは、グラフェンの完璧な結晶構造、すなわちハニカム構造が明瞭である。グラフェンの単位隔室は、単一の小さな六角形である。そして、バックグラウンド強度の変化は、部分表面層 [(6 3 × 6 3) R 30° の対称性を有する緩衝層] の影響の結果として生じる。この構造は、いかなる不純物または欠陥の量も非常に少ないという特徴を有し、このことは、試料の表面の品質および結晶秩序が高いことを確定する。

【0057】

概括

グラフェンを合成するための呈示された方法は、米国特許出願 20110223094 号 A1 に記載された物理現象を駆使する。どちらの場合も、追加の外部のシリコン原子をシリコンカーバイド表面に最も近接する雰囲気に導入することにより、シリコンカーバイド表面からのシリコン原子の昇華速度を低減することによって、高品質のグラフェンが得られる。しかし、これらの方法は、数多くの重要な局面で異なる。

【0058】

まず、米国特許出願第 20110223094 号 A1 では、シリコンカーバイド表面の黒鉛化プロセスは、 $1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  のオーダーのベースライン圧力が確保された真空チャンバ中で実施される（引用文書中の図 1A を参照）。そのため、この記載された方法は、米国特許第 9150417 号 B2 に記載された方法と同じ大幅な純度の制限を負い、その際に、シリコン原子の昇華速度は、緩衝ガスの適用によって低減される。 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  のオーダーのベースライン圧力は、アニーリングの開始前であっても、 $1^{-10}\text{ L/s}$  オーダーの未知の不純物に対する表面の曝露に相当する。それは

10

20

30

40

50

、緩衝ガスを用いる間に得られる値よりも良好な値であるが、依然として、高度の試料汚染に相当する。非常に高い温度でアニーリングする間に、チャンバ中の圧力は少なくとも1オーダー低下することから、不純物に対する曝露は少なくとも $10^{-100}$  L /秒となる。

#### 【0059】

一方、超高真空または約 $1 \times 10^{-10}$  mbar (0.0001 L /秒のオーダーの曝露)のレベルにベースライン圧力を適用すること、ならびにアニーリングの間にその圧力をチャンバ中で $5 \times 10^{-7}$  mbar (0.5 L /秒のオーダーの、または米国特許出願公開第20110223094号A1由来の公知の方法よりも2オーダー低い曝露)よりも良好なレベルに維持することによって、本発明による方法は、品質の観点とは異なる結果を生じる。10

#### 【0060】

さらに、米国特許出願第20110223094号A1に記載された方法は、結晶間の距離を増加させることとは別に、試料の直近にあるシリコン原子の流れ(分圧)の値を超えて精密に制御することを想定していない。

#### 【0061】

一方で、本発明による方法は、シリコンカーバイド結晶に用いるアニーリングの温度および時間に応じて、シリコン原子の流れの値とその変化とを精密に制御することを可能にする。プロセスのパラメーターを精密に制御することによって、得られる結果は、以前に知られていた方法によって得られるものとは大きく異なる。20

#### 【0062】

また、当技術分野の状態は、シリコンカーバイド表面の予備的な調製を示していない。

#### 【0063】

一方、本発明による方法の好適な実施形態では、黒鉛化に供するシリコンカーバイドの開始表面の調製は、それを超高真空下、300 ~ 900 の温度でアニーリングした後、それを超高真空下、0.5 ~ 2.5 /分のシリコン成長の名目速度に相当するシリコン原子の流れの中で、900 ~ 1100 の温度でアニーリングすること、および次いで、結晶を室温に冷却することによって実施される。この予備的な調製の結果、黒鉛化を始める前にシリコンカーバイドの表面から不純物が除去され、その間、不純物は、結晶の内部に拡散するだけでなく、グラフェン層中に構造欠陥を形成することができ、さらに、その結果として、高度な結晶秩序 [表面の(3 × 3)の再構築] の形成とステップ端の平滑化とがもたらされる。呈示された結果は、表面の予備的な調製が、黒鉛化プロセスで得られるグラフェンの品質および構造に有利に影響を及ぼすことを確定するものである。30

#### 【0064】

さらに、公知の方法は、シリコンカーバイド表面の温度を超える直接的な制御を不可能にする。

#### 【0065】

一方、本発明による方法は、試料上に向けられた光学高温計を用いて、そのような制御を実行する。精密な温度制御は、光学的かつ再現可能な結果を得るために非常に重要である。40

#### 【0066】

当技術分野の状態から知られている方法に表面の温度の直接的な測定がないことは、引用文書の著者らによって報告された結果の再現性を欠くこと、および結果の信頼性をさらに低下させることに繋がる。アニーリングされたSiC結晶の裏面上に向けられた熱電対や高温計などによる、温度測定に用いられる全ての直接的な方法は、結果として、不確実性を非常に高いものとし、プロセスの間の温度を変動させる可能性を生じ、それゆえ、合成されているグラフェンの品質を損なう。

【図1】

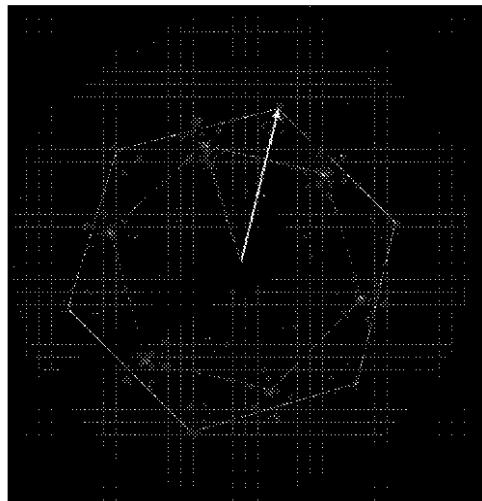


Fig. 1

【図2】

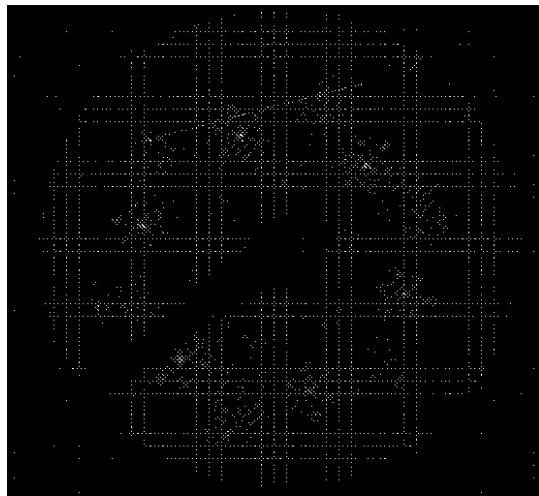
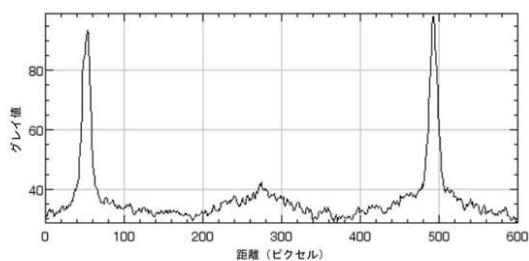
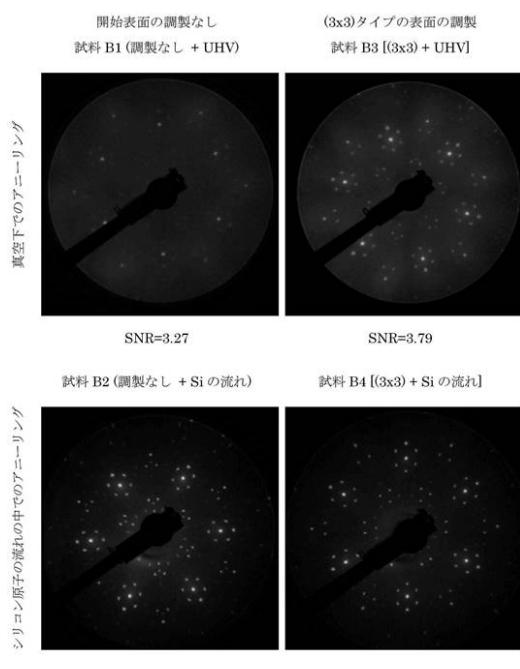


Fig. 2

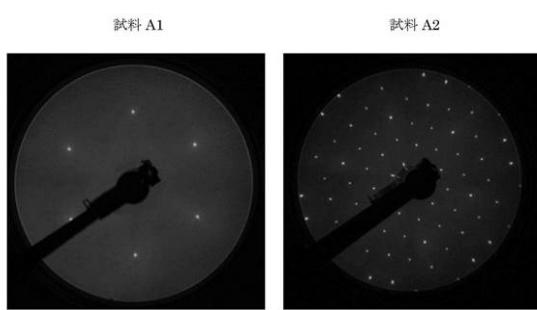
【図3】



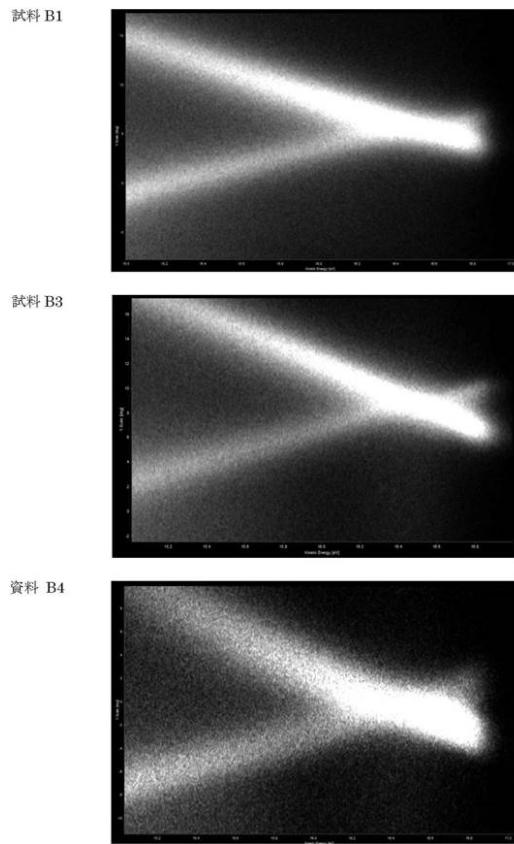
【図5】



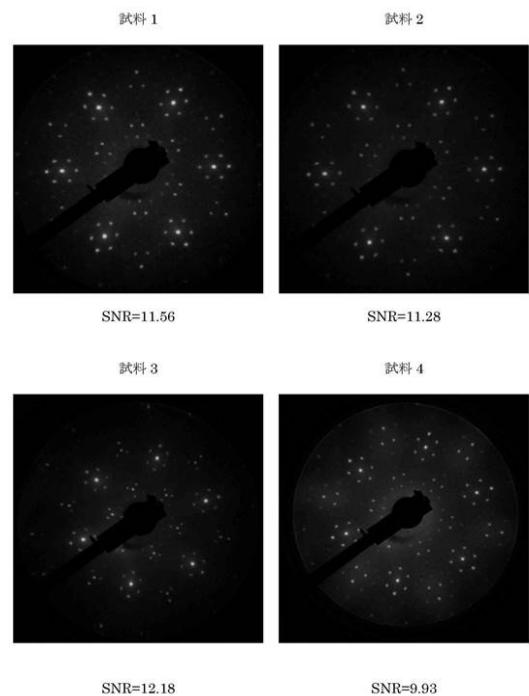
【図4】



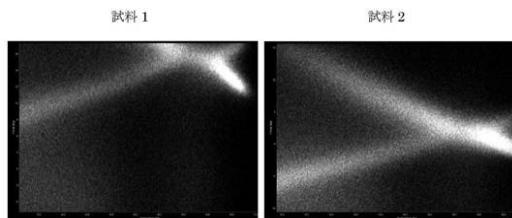
【図6】



【図7】



【図8】



【図9 A】

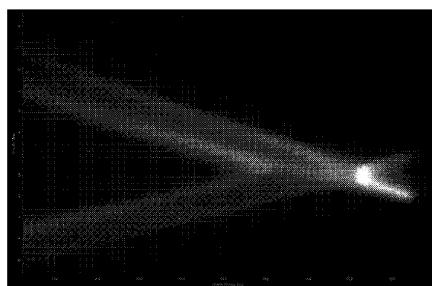
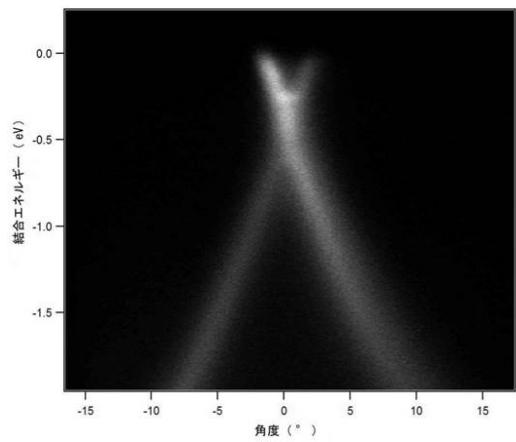


Fig. 9 A

【図9 B】



## 【図 10 A】

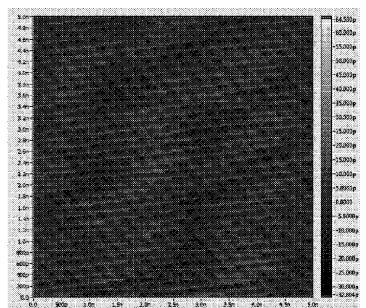


Fig. 10 A

## 【図 10 B】

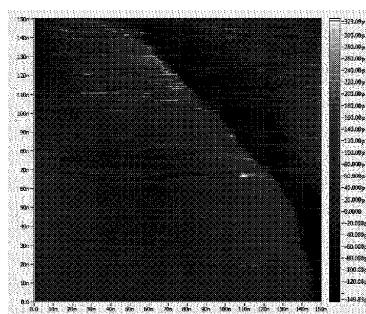


Fig. 10 B

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/IB2017/053969						
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C01B32/184 B82Y30/00 B82Y40/00 C30B25/02 H01L29/16 C01B32/188								
ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> C01B B82Y C30B H01L								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  EPO-Internal, WPI Data								
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">           LUXMI ET AL: "Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces", PHYSICAL REVIEW. B. CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 82, no. 23, 1 December 2010 (2010-12-01), page 235406, XP055413224, US            ISSN: 1098-0121, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235406 experiment par. 1; page 1, right-hand column, paragraph 1 the whole document            -----            -/-/         </td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	LUXMI ET AL: "Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces", PHYSICAL REVIEW. B. CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 82, no. 23, 1 December 2010 (2010-12-01), page 235406, XP055413224, US ISSN: 1098-0121, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235406 experiment par. 1; page 1, right-hand column, paragraph 1 the whole document ----- -/-/	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
Y	LUXMI ET AL: "Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces", PHYSICAL REVIEW. B. CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS, vol. 82, no. 23, 1 December 2010 (2010-12-01), page 235406, XP055413224, US ISSN: 1098-0121, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235406 experiment par. 1; page 1, right-hand column, paragraph 1 the whole document ----- -/-/	1-7						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.								
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed								
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search  6 October 2017		Date of mailing of the international search report  15/12/2017						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Straub, Thomas						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2017/053969

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Yu Cui, Li Jia, Liu Qing-Bin, Cai Shu-Jun, Feng Zhi-Hong: "Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxialgraphene on SiC (0001)", Acta Physica Sinica, 1 January 2014 (2014-01-01), XP055413275, DOI: 10.7498/aps.63.038102 Retrieved from the Internet: URL:<a href="http://wulixb.iphy.ac.cn/EN/article/downloadArticleFile.do?attachType=PDF&amp;id=57945">http://wulixb.iphy.ac.cn/EN/article/do wnloadArticleFile.do?attachType=PDF&amp;id=57945</a> [retrieved on 2017-10-06] abstract</p> <p>-----</p> <p>R. M. TROMP ET AL: "Thermodynamics and Kinetics of Graphene Growth on SiC(0001)", PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 102, no. 10, 1 March 2009 (2009-03-01), XP055413228, US ISSN: 0031-9007, DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.106104 sample annealed in disilane 8x(10)-7 torr; page 4, left-hand column, paragraph 1 the whole document</p> <p>-----</p> <p>US 2011/223094 A1 (LANZARA ALESSANDRA [US] ET AL) 15 September 2011 (2011-09-15) paragraph [0024]; figure 2 the whole document</p> <p>-----</p> <p>PIOTR CIOCHON ET AL: "Graphitization of SiC (0001) Surface in the Si Flux", PROCEEDINGS OF THE 2ND WORLD CONGRESS ON NEW TECHNOLOGIES, 1 July 2016 (2016-07-01), XP055413200, ISSN: 2369-8128, DOI: 10.11159/icnfa16.151 ISBN: 978-1-927877-26-5 abstract</p> <p>-----</p>	1-7
A		1-7
Y		1-7
T		1-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. <b>PCT/IB2017/053969</b>
-----------------------------------------------------------

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
  
  
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
  
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**see additional sheet**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**1, 3-7(completely); 2(partially)**

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/IB2017/053969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011223094	A1 15-09-2011	NONE	

International Application No. PCT/ IB2017/ 053969

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

**1. claims: 1, 3-7(completely); 2(partially)**

A method for preparation of graphene on the surface of silicon carbide, characterised in that an SiC crystal with a crystallographic orientation of the surface (0001), is subjected to, consecutively:  
a) a pressure below  $1 \times 10^{-9}$  mbar;  
b) optionally annealing at a temperature from 300°C to 900°C under a pressure not higher than  $1 \times 10^{-8}$  mbar;  
c) optionally annealing at a temperature from 900°C to 1050°C in a stream of silicon atoms from an external sublimation source providing a nominal silicon growth rate from 0.5 Å/min to 2.5 Å/min;  
d) annealing at a temperature from 1300°C to 1800°C, under a pressure not higher than  $5 \times 10^{-7}$  mbar, in a stream of silicon atoms from an external sublimation source providing a nominal silicon growth rate from 0.5 Å/min to 10 Å/min.  
A layer of graphene basically devoid of crystal defects on the surface of the SiC crystal, characterised in that it comprises from one to four, particularly from one to two, atomic layers forming a crystal lattice with a honeycomb structure, its diffraction spectrum obtained by low-energy electron diffraction having a diffraction pattern typical for the graphene on the SiC surface (0001), and the ratio of the maximum signal intensity to the minimum signal intensity (SNR), measured at room temperature, in the section between the two consecutive diffraction maxima connected with graphene is higher than 9.

---

**2. claim: 2(partially)**

A layer of graphene basically devoid of crystal defects, characterised in that it comprises from one to four, particularly from one to two, atomic layers forming a crystal lattice with a honeycomb structure, its diffraction spectrum obtained by low-energy electron diffraction having a diffraction pattern typical for the graphene on the SiC surface (0001), and the ratio of the maximum signal intensity to the minimum signal intensity (SNR), measured at room temperature, in the section between the two consecutive diffraction maxima connected with graphene is higher than 9.

---

---

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 コロジエイ , ヤツェク

ポーランド、30 - 412 クラクフ、ミノヴァ 4A ウリツア

F ターム(参考) 4G077 AA03 BA02 CA04 CA08 ED06 GA03 GA05 HA06 HA12  
4G146 AA01 AB07 AC11A AC11B AD22 BA08 BB23 BC01 BC03 BC07  
BC22 BC27 BC32A BC32B BC33B BC34A BC34B BC37B BC38A BC38B  
BC46 MA14 MB07 MB12 MB27 PA08 PA12