

平成 30 年 6 月 24 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13497

研究課題名(和文) ソフトマテリアルを利用した原子層素子の作製と電子物性の制御

研究課題名(英文) Fabrication of atomic layer devices and control of their electronic properties using soft materials

研究代表者

島津 佳弘 (SHIMAZU, Yoshihiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70235612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：従来のシリコンを材料とする半導体素子には微細化の限界が近づいている。更なる微細デバイスの実現のために、原子レベルに薄い材料(数ナノメートル以下の厚さ)を使った新しい素子の開発が期待されている。そのような薄い材料として、二硫化モリブデン等のいくつかの層状物質を使って素子を作製し、伝導特性を実験的に研究した。素子の作製時にソフトマテリアルであるゲルシートを用いることが有効であることを、多くの物質について実証した。二硫化モリブデンを使った電界効果トランジスタ素子における環境ガスの影響や電極金属の影響等を明らかにした。また、いくつかの新規層状物質を合成し、それらの物質の素子への応用可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Microfabrication for conventional semiconducting devices using Si, which is now approaching < 10 nm scale, are facing severe limit. To realize much smaller devices, development of novel devices using atomically thin materials that have thicknesses less than several nm is highly desirable. We fabricated small devices using atomically thin materials such as molybdenum disulfide (MoS₂), and studied their transport characteristics. We demonstrated the effectiveness of gel sheet, which is a typical soft material, in the fabrication process of the devices. Experimentally we clarified the effects of environmental gas and electrode metals on the transport properties of field effect transistors using MoS₂ as a channel material. We also synthesized several novel layered materials and exhibited the applicability of the materials for electronic devices.

研究分野：微小半導体・超伝導デバイスの物理の実験的研究

キーワード：層状半導体 二次元物質 電界効果 二硫化モリブデン 遷移金属ダイカルコゲナイド 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

単層グラフェン試料の簡便な作製方法が報告されて以来、グラフェンと同様な、層状結晶物質の単層または数層の系が、基礎物理および工学的応用の観点から非常に注目され、国内・国外で萌芽的な研究が開始されていた。グラフェンは極めて高い移動度をもつ反面、エネルギーギャップを持たないので、電界効果トランジスタ(FET)や光デバイスへの応用には適していない。そこで、これらの応用に適した、エネルギーギャップをもつ層状物質の探索が行われていた。当時、研究例の多い層状半導体物質の代表的物質が2硫化モリブデン MoS_2 であったが、この物質に関しても、接触抵抗の主たる成因、雰囲気ガス等の環境の影響、伝達特性におけるヒステリシスの原因などの多数の基本的な課題が未解決の状況であった。また、伝導測定に十分なサイズの単層～数層の結晶を作製するための有効な手法の探索も重要な課題であったが、申請直前の時期に、ソフトマテリアルであるゲルのシートを使う作製方法の有効性がいくつかの物質に対して示された。そこで、ゲルシートを使う手法をいくつかの層状物質に適用しその有効性をさらに調べることや、新しい層状物質を探索することを動機として、本研究課題の着想に至った。

2. 研究の目的

いくつかの既知の層状物質について、ゲルシートを用いた原子層素子の作製方法の最適化を図り、作製効率と伝導特性の両面について、他の試料作製方法と比較すること、導電性ゲルシートをゲート電極として使うことによる電界効果の測定の可能性、および、圧力媒体として使うことによる圧力効果の測定の可能性を調べること、新奇な層状物質を探索すること、過去にはほとんど測定されていない超低温における層状物質系の伝導特性を研究することを、申請時における当初の研究目的とした。

3. 研究の方法

いくつかの種類層状物質を対象としたが、 MoS_2 については、まず、市販されているバルク物質を使って試料を作製した。その後、新規な層状物質を探索するために、 LaS-CrS_2 、 LaS-VS_2 、 GaS 、 SnS_2 、 NiPS_3 などの多くの物質を化学輸送法により合成した。作製した単結晶の特性を、X線回折、ラマン分光、X線光電子分光、エネルギー分散蛍光X線分析などの手法で調べ、評価した。バルク状の層状物質を、粘着テープとゲルシートを用いて剥

離し、酸化膜のついたシリコン基板上に転写することで、単層～数層の結晶を得た。図1は、ゲルシートに付着した状態の MoS_2 結晶である。比較的大面积かつ薄い薄片を得るためには、ゲルシートの圧着力や剥離速度などを最適化する必要があるため、それらについて調査を行った。このようにゲルシートを用いることで、テープだけを使うときよりもはるかに清浄で大面积の薄片が得られた。

FET素子を作製するために、フォトリソグラフィと金属の電子ビーム蒸着によって微小電極(ドレイン、ソース電極)を作製した。用いたシリコン基板が高濃度にドーパされたものであるため、基板内部にゲート電圧を加えることでバックゲート型FET素子の構造とした。ゲート電圧は約100Vまで印加した。伝導特性の測定を、室温から低温までの範囲で行った。また、いろいろな雰囲気ガスの中での特性を調べ、環境の影響を明らかにした。電極として用いる金属に対する伝導特性の依存性を調べるために、いくつかの金属で電極を作製し、実験結果を比較した。 MoS_2 については、イオン液体を使ってトップゲート型のFETを作製し、その特性についても測定した。

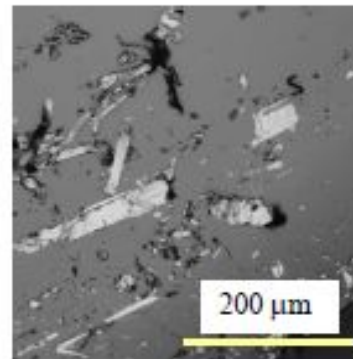


図1 ゲルシート表面に付着した MoS_2 結晶

4. 研究成果

得られた研究成果のうちの3つについて以下で報告する。

(1) MoS_2 を使った FET の伝達特性における環境の影響

図2で示すような電界効果素子を作製した。この素子では、6nmの厚さの MoS_2 を使っており、チャンネル長とチャンネル幅はそれぞれ $4.3\ \mu\text{m}$ と $4.1\ \mu\text{m}$ である。(チャンネルとは、電気伝導の測定対象となっている部分の意味である。)電極は、Ti(12nm)/Au(75nm)

の積層構造 (Ti が下層)である。図3は、電極間の電流 I_{ds} とバックゲート電圧 V_g の関係を示し、この特性を伝達特性とよぶ。 V_g が小さいとき、素子はオフ状態で電流が流れず、 V_g が大きくなるにつれて電流 I_{ds} が増大するという、典型的な n チャンネル FET の特性を示している。この測定結果は、素子の環境を、窒素、酸素、空気 (湿度 18%)、および窒素 (湿度 80%) とした場合の比較を示している。気体の圧力はいずれの場合も 740 Torr と一定にした。伝達特性は、 V_g を増加させたときと減少させたときで異なっているためループを描くが、この現象がヒステリシスである。この実験結果から、窒素、酸素、水の順にヒステリシスへの寄与が大きくなっていることがわかった。このことは、表面に吸着した水分子や酸素分子が電荷トラップとしてはたらくこと、水分子の方がその影響が大きいことを示すものと考えられる。さらに詳細に伝達特性を調べた結果、水分子は、電子トラップとしてよりも、ホールトラップして作用していることがわかった。図4はヘリウム環境 (室温で約 2 気圧) の中で、伝達特性の温度依存性を測定した結果である。室温 (288 K) では、表面に吸着・残留した分子 (水や酸素) の影響による小さなヒステリシスが観測されたが、240 K まで冷却することで、ヒステリシスがほとんどみられなくなった。この実験結果は電荷トラップの時定数の温度依存性によって説明することができる。MoS₂ を素子に応用する際に、伝達特性のヒステリシスの原因を解明しそれを抑制する手法を開発することは重要な課題である。本研究成果は、この課題の解決に大きく貢献する重要な知見を与えるものである。特に、240 K という容易に実現できる温度領域でヒステリシスを顕著に抑制できたことが重要な発見である。

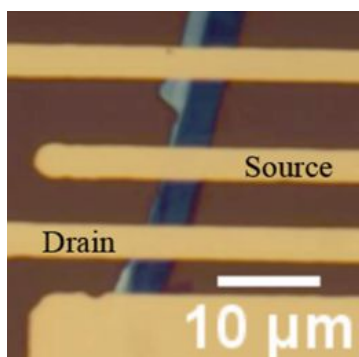


図2 MoS₂ をチャンネルとする FET の光学顕微鏡写真

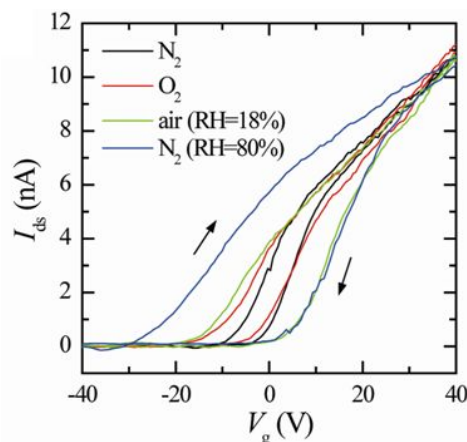


図3 いろいろな環境における FET の伝達特性

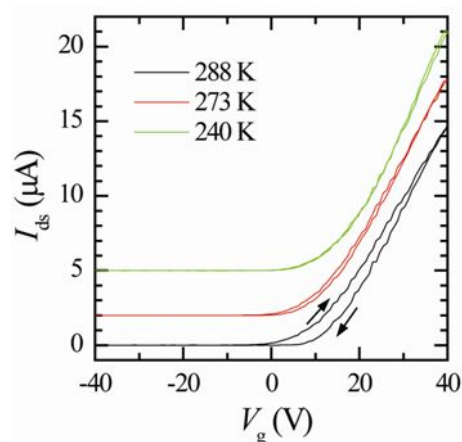


図4 ヘリウムガス環境における伝達特性の温度依存性

(2) ミスフィット層状化合物で作った素子における電界効果

これまでにほとんど研究が行われていない層状半導体物質である (LaS)_{1.2}CrS₂ を合成し、FET 素子を作製した。そして伝導特性を室温から低温 (約 13K) までの範囲で調べた。この物質は、格子に不整合性を有するミスフィット化合物の一例であり、構造面および物性面で興味深い研究対象である。(LaS)_{1.2}CrS₂ は図5のような結晶構造をもっている。ここで M = La、X = S、T = Cr であり 2 種類の層 (MX と TX₂) の積層構造である。1T-CrS₂ は単独では安定に存在しない遷移金属ダイカルコゲナイドであるが、ミスフィット化合物においては安定に存在できる点も興味深い点である。化学輸送法でこの物質を合成した。図6は X 線回折の結果であり、観測された (00L) ピークの位置から、既知の格子間隔 (11.01 Å) を有する単結晶を合成できたこと

が確認された。

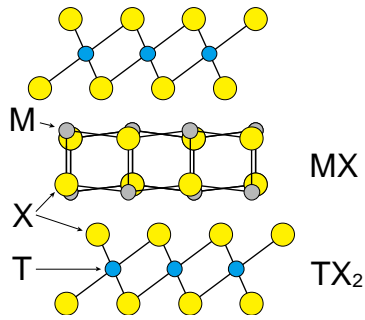


図5 ミスフィット化合物の代表的結晶構造

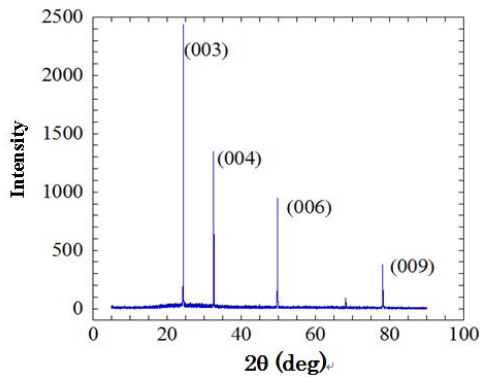


図6 合成した $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ の X 線回折の結果

14 nm の薄片を使って FET を作製し、伝導特性を調べた結果、図 7 のような伝達特性が得られ、n チャンネル FET の特性を示すことがわかった。オンオフ比（電流が $V_g = 40$ V のときと $V_g = -40$ V のときの電流の比）は、室温で 12、120 K で約 250 である。この実験結果は、FET 材料としての $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ の応用可能性を示すものであり、デバイス応用につながる新規な層状物質の開拓としてインパクトを有するものである。いろいろな V_g における温度依存性を測定したところ、ほぼ熱活性化型のふるまいがみられた。その結果得られた活性化エネルギー E_a の V_g 依存性を図 8 に示す。この結果から、電荷トラップの状態密度を評価すると、 5.4×10^{13} states/(eV cm^2) という値が得られた。これは、 MoS_2 で観測された電荷トラップ状態密度より 1 桁大きく、ミスフィット層状化合物の欠陥の多さに起因するものと推定される。今後、欠陥を低減する方法を調べるのが課題のひとつである。

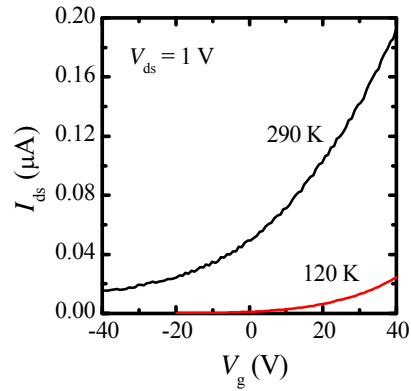


図7 $(\text{LaS})_{1.2}\text{CrS}_2$ を使った FET の伝達特性

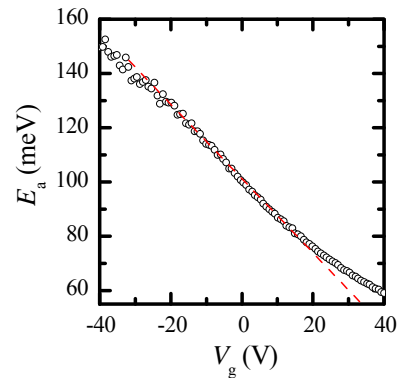


図8 活性化エネルギー E_a の V_g 依存性

(3) MoS_2 を使った FET における電極の影響

電極の種類による影響を調べるために、Ti/Au、Al、Al/Ti/Au 電極（下部電極を左に記す）を使った FET を作製し、特性を比較した。Al/Ti/Au 電極の場合は、Al の厚さに対する依存性も調べた。Al を電極とすることで、ドレイン電流のゲート電圧依存性とオンオフ比が非常に小さくなることが観測された。この結果は Al 電極の場合、キャリア密度が著しく増加することを示唆する。これらの FET では、ゲート電圧に依存した金属絶縁体転移がみられるが、これについても、電極に対する顕著な依存性が観測された。 MoS_2 では、イオン液体を使ったキャリアドーピングによって超伝導の発現が報告されているが、電極に起因するキャリアドーピングを利用することで、イオン液体を用いずに、超伝導を発現できることも期待できる。今後、更に研究を進める予定である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 17 件)

Y. Shimazu, K. Arai, T. Iwabuchi, Metal-insulator transition in a transition metal dichalcogenide: Dependence on metal contacts, Journal of Physics: Conference Series 969, 012105 (2018). 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/969/1/012105

Y. Shimazu, K. Arai, T. Iwabuchi, Contact-induced doping in aluminum-contacted molybdenum disulfide, Japanese Journal of Applied Physics 57, 015801 (2017). 査読有 DOI: 10.7567/JJAP.57.015801

Y. Shimazu, M. Takanashi, D. Kurihara, Y. Fujisawa, K. Arai, T. Iwabuchi, and K. Suzuki, Field-effect transistors using thin flakes of misfit layer compound (LaS)_{1.20}CrS₂, Advanced Materials Interfaces, 4, 1700631 (2017). 査読有 DOI: 10.1002/admi.201700631

Y. Shimazu, Hysteresis of transfer characteristics in field-effect transistors with a molybdenum disulfide channel, Proceedings of the Nature Research Society, 1, 01008 (2017). 査読有 DOI:10.11605/j.pnrs.201701008

Y. Shimazu, M. Takanashi, D. Kurihara, Y. Fujisawa, K. Arai, T. Iwabuchi, and K. Suzuki, Electric field effect and thermally activated transport in misfit layer compound (LaS)_{1.20}CrS₂, Abstracts of 28th International Conference on Low Temperature Physics, p. 445 (2017). 査読無

Y. Shimazu, K. Arai, T. Iwabuchi, Metal-insulator transition in a transition metal dichalcogenide: dependence on metal contacts, Abstracts of 28th International Conference on Low Temperature Physics, p.419 (2017). 査読無

T. Iwabuchi, K. Arai and Y. Shimazu, Influence of metal contacts on metal-insulator transition in molybdenum disulfide field effect transistors, Abstracts of International Symposium on Nanoscale Transport and phoTonics (ISNTT2017), p. 199 (2017). 査読無

Y. Shimazu, M. Tashiro, S. Sonobe, and M. Takahashi: Environmental effects on hysteresis of transfer characteristics in molybdenum disulfide field-effect transistors, Scientific Reports 6, 30084 (6pp) (2016). 査読有

DOI: 10.1038/srep30084

高橋真起、園部哲史、天野春樹、鈴木竣策、田代光輝、中田峰晃、池田友紀、島津佳弘：2 硫化モリブデン FET のチャンネル抵抗と接触抵抗のヒステリシス特

性、日本物理学会 第 71 回年次大会講演概要集 第 71 巻 第 1 号 p. 2280 (2016). 査読無 (他 8 件)

〔学会発表〕(計 13 件)

Y. Shimazu, M. Takanashi, D. Kurihara, Y. Fujisawa, K. Arai, T. Iwabuchi, and K. Suzuki, Electric field effect and thermally activated transport in misfit layer compound (LaS)_{1.20}CrS₂, 28th International Conference on Low Temperature Physics (2017).

Y. Shimazu, K. Arai, T. Iwabuchi, Metal-insulator transition in a transition metal dichalcogenide: dependence on metal contacts, 28th International Conference on Low Temperature Physics (2017).

T. Iwabuchi, K. Arai and Y. Shimazu, Influence of metal contacts on metal-insulator transition in molybdenum disulfide field effect transistors, International Symposium on Nanoscale Transport and phoTonics (ISNTT2017) (2017).

Y. Shimazu, Hysteresis of transfer characteristics in field-effect transistors with a molybdenum disulfide channel, Nano-Micro Conference 2017 (2017).

Y. Shimazu, R. Shirasaki: Raman-like transitions in a superconducting quantum circuit and incorporation of a switch made of novel 2D materials, Energy Materials Nanotechnology Meeting on Quantum (2016).

高橋真起、園部哲史、天野春樹、鈴木竣策、田代光輝、中田峰晃、池田友紀、島津佳弘：2 硫化モリブデン FET のチャンネル抵抗と接触抵抗のヒステリシス特性、日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016). (他 7 件)

〔その他〕

ホームページ <http://www.shi.ynu.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

島津 佳弘 (SHIMAZU, Yoshihiro)
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70235612

(3)連携研究者

鈴木和也 (SUZUKI, Kazuya)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80206466

白崎良演 (SHIRASAKI, Ryoen)
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：90251751