

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2016

課題番号：16H06631

研究課題名（和文）高品質の溶液絶縁膜を用いた高速・高性能グラフェントランジスタの開発

研究課題名（英文）Solution-based gate dielectrics for high performance graphene transistors

研究代表者

朴 君昊（PARK, GOONHO）

東北大学・電気通信研究所・教育研究支援者

研究者番号：90784116

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,200,000円

研究成果の概要（和文）：溶液法とマイクロアニールングを組合せてエピタキシャル成長するグラフェンの上にダメージを与えずに高品質な絶縁膜の形成方法を提案する。この方法はグラフェンにドーピングや歪を与えず、グラフェン固有特性を保存する。この方法で製作した絶縁膜は表面粗さが0.237nm、誘電率が7.5である。漏洩電流は自然酸化した絶縁膜より1000倍の低い漏洩電流を示した。この優秀な特性は絶縁膜中にヒドロキシル基とカルボキシ基が効果的に消去されたためだと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We propose a damage-free formation method for high-quality gate dielectrics on epitaxial graphene (EG), which involves solution-based Al₂O₃ coating combined with microwave-assisted annealing (MW-sol-Al₂O₃). This method substantially preserves the pristine properties of EG with minimized hole doping and strain induction. The MW-sol-Al₂O₃ showed a surface roughness of >0.237nm and a dielectric constant of 7.5. Its leakage current is 1000 times smaller than that of natural Al₂O₃ at the same electric field, was obtained. These excellent MW-sol-Al₂O₃ properties are ascribed to the effective elimination of hydroxyl- and carboxyl-related components from the film by microwave-assisted annealing.

研究分野：電子工学

キーワード：グラフェン 溶液法 絶縁膜 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

(1) Si 電子デバイス技術は集積度と処理速度において徐々に技術飽和状態に陥っており、Si より優れ移動度を持つ材料の開発に対する必要性が高まっている。この要望に答える最有力材料としてグラフェンが注目されている。グラフェンは化学的な非常に安定で Si より 100 倍以上高い電子移動度を示す。また炭素原子一層分の厚さしかないため、10 nm 以下のスケール領域に至っても、Si で問題となるような短チャネル効果が発生しない。この理由からグラフェンをチャンネルに用いた電界効果トランジスタ (FET) に関する研究が活発化している。しかし従来の Si 技術に基づく グラフェン FET プロセス技術ではグラフェン中に格子欠陥が誘起されて性能が低下する。特にゲート絶縁膜形成プロセスでグラフェンに損傷やドーピングが発生し、グラフェン FET 性能が顕著に低下することが大きな問題となっていた。

(2) この問題を解決するため申請者は、グラフェン上に High-k 材料溶液を用いて絶縁膜を形成し、その絶縁膜をゲート絶縁膜として高移動度トップゲートグラフェン FET を製作することに成功した。同法は高品質の絶縁膜をグラフェン上に形成できるうえ、グラフェンへの欠陥やドーピング導入を低減する効果を持つ。さらに同技術を用いたグラフェン FET を製作し、優れた電気特性を得ることが可能である。High-k 溶液を用いた絶縁膜に関して我々がこれまでに明らかにしたことは、以下の 4 点である。

- 1) 溶液塗布後に酸素プラズマ処理を行うことで低温加熱であっても絶縁特性が向上し、プロセス低温化によってグラフェンへのドーピングが低減されること (図 1 (b)-(d))。
- 2) グラフェン上への溶液塗布前に、極薄 (~2 nm) のアルミナバリア層を形成することでグラフェンへのドーピングを一層低減できること (図 1(a), (b), (d))。
- 3) 上記(1)と(2)を組合せ、ALD 絶縁膜相当の高品質 High-k 絶縁膜を、グラフェンに格子欠陥及びドーピング導入を抑制しつつ形成できること (図 1(a)-(d))。
- 4) 同絶縁膜を用いた GFET は 8000 cm²/V s 以上の高移動度を示すこと。

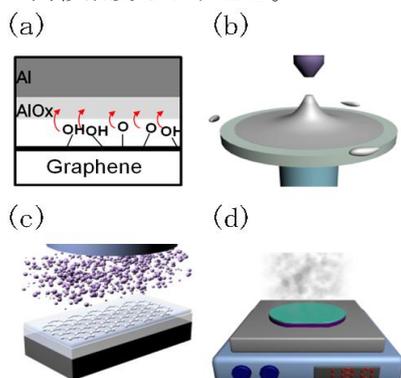


図 1 溶液法のプロセス

2. 研究の目的

(1) 上記のような優れた成果を上げつつも、現在のホットプレート加熱 (PDA) を用いた溶液法の限界も同時に明らかになってきた。PDA を行う現行溶液法では熱が溶液外部から内部に熱伝導及び対流によって伝わって絶縁膜を形成するため、絶縁膜内部の品質を向上させようとするともグラフェン/絶縁膜界面温度がどうしても高くなりすぎ [図 2(b)], その結果、界面ドーピングが避けられないことになる。この問題を回避するためには自然酸化極薄アルミナ層が有効であるが、同層の導入によって今度はゲート絶縁膜の誘電特性が劣化してしまう。

(2) 上記のような現行溶液法による絶縁膜の課題が溶液の外部加熱によるものであることを認識し、グラフェン上に溶液法を用いて高品質ゲート絶縁膜を形成するには、溶液内部から加熱する革新的な加熱方法の採用以外にないと確信するに至った。本研究ではそのような新しい加熱工程としてマイクロ波加熱 (MWA) に注目する。MWA 技術は有機薄膜トランジスタ (OTFT) の分野で脚光を浴びつつある方法である。図 2 はマイクロ波と通常の加熱処理の温度分布を示す。通常加熱では熱伝導と対流によって被加熱物の表面から内部に熱が伝達されるのに対し、MWA では被加熱物内部の極性分子がマイクロ波による振動励起によって発熱するため、内部を含め、膜全体の絶縁性が均質に向上するものと期待される。またそのために、グラフェン/溶液界面温度は相対的に低下するため、グラフェンへの格子欠陥導入とドーピングが低減されると予想される。

(3) これまでグラフェン上に溶液法を用いた絶縁膜を形成し、これを用いた高移動度トランジスタの研究を行ってきた。本研究ではこの溶液法をさらに発展させ、MWA を溶液法と組合せてより高品質のゲート絶縁膜を形成する。MWA 技術は有機薄膜トランジスタ (OTFT) 作製プロセスで用いられつつあるが、GFET 作製プロセスに応用された例は、申請者が知る限りこれまでに無く、本提案が世界で最初である。

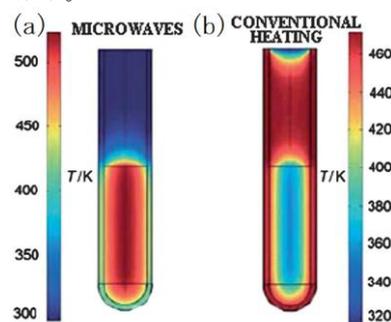


図 2 マイクロ波と通常の加熱法による温度分布 [1]

3. 研究の方法

(1) 溶液法のプロセス

図3は本申請者が提案する、High-k 溶液を用いた絶縁膜の形成プロセスの流れである。本技術は低費用、短期間、大面積、簡便な工程などといった長所を持つと期待され、本技術の確立は GFET の実用化を加速するものと考えられる。

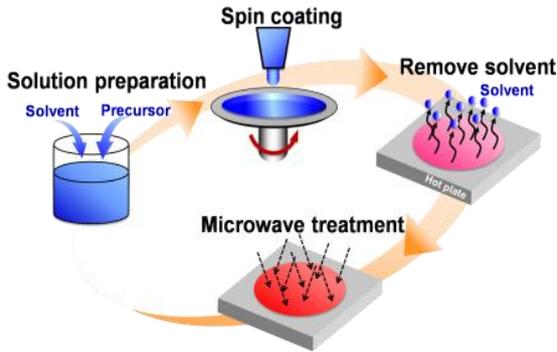


図3 溶液法の工程流れ

(2) 絶縁膜を形成した後グラフェンの評価

グラフェンの構造と物性の評価には様々な手法があるが、中でもラマン分光法はグラフェンの欠陥、結晶性、電荷ドーピング状態を簡便に評価できる優れた長所がある。D ピーク強度は欠陥密度、G ピーク位置はドーピング、G' ピーク位置は歪に関する情報を与えてくれる。これらのピークのシフト量及び強度を分析することで、グラフェン物性を定量的に判断することが可能である。本研究では、絶縁膜の形成条件によるグラフェン物性の変化を分析し、それらの形成条件依存性を明らかにして最適形成条件を絞り込む。ドーピングや欠陥の低減が不十分の場合は様々な基板 (SiO₂、SiC、ガラス、溶液絶縁膜など) 上にグラフェンを製作し、基板からグラフェンへのドーピング、欠陥導入の低減を図る。

(3) 絶縁膜の組成及び化学結合状態の評価

X線光電子分光法 (XPS) は資料の表面に X 線を入射して放出する光電子のエネルギーを測定することで、資料表面の組成及び化学結合を分析することが可能である。ピーク分離により酸素空孔、完全結合、-OH と C=O 基の存在を確認している。特に -OH と C=O 基は溶剤残さによる結合で、こうした結合が多くなると膜質を低下させる。本研究では、01s ピークで -OH と C=O 基の結合と酸素空孔を最小化し、完全結合を最大化する絶縁膜形成条件を確立する。-OH と C=O 基の除去が不十分の場合は、溶液を塗布後に溶剤除去工程 (UV、加熱、酸素プラズマ) を実施する予定である。

(4) 絶縁膜の表面粗さの評価

ゲート絶縁膜の表面粗さはチャネルの均一な電界分布のために非常に重要なパラメ

ータである。特に絶縁膜の厚みが減少すると表面粗さは一層重要性が増す。本研究では 0.2 nm 以下の表面粗さを持つ絶縁膜をめざし、絶縁膜形成条件、特にマイクロ波パワーと照射時間による表面粗さの変化を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定・分析する。

4. 研究成果

(1) グラフェンの評価

ラマン分光法を用いて MWA によるグラフェンのダメージを調べた。図4(a)は MWA 条件によってラマンスペクトルを示す。一層のグラフェンにおいては 2714.9cm⁻¹ に G' ピーク、1595.7cm⁻¹ に G ピークを見られる。D ピークは 1350 cm⁻¹ の付近で観察されて欠陥があると現れる。すべての MWA 条件では、I_D/I_G 比が 0.03-0.04 で欠陥がほとんど発生しない。つまり MWA 処理によるグラフェンにダメージを与えないと確認した。また、ラマンスペクトルで重要な情報は G', G バンドピークである。2 ピークの位置によってドーピングと歪を分けることができる。図4(b)は G-G' バンドピーク位置のデータを示した結果である。それぞれのポイントはマッピングで測定した結果である。初期のグラフェン (黒い四角) はグラフェンと SiC 基板の間にバッファ層があるので 5X10⁻¹²cm⁻² の電子ドーピングにされた。図4(b)で黄色三角はグラフェンの上に PDA 処理で絶縁膜を形成した後グラフェンをラマンマッピングした結果である。

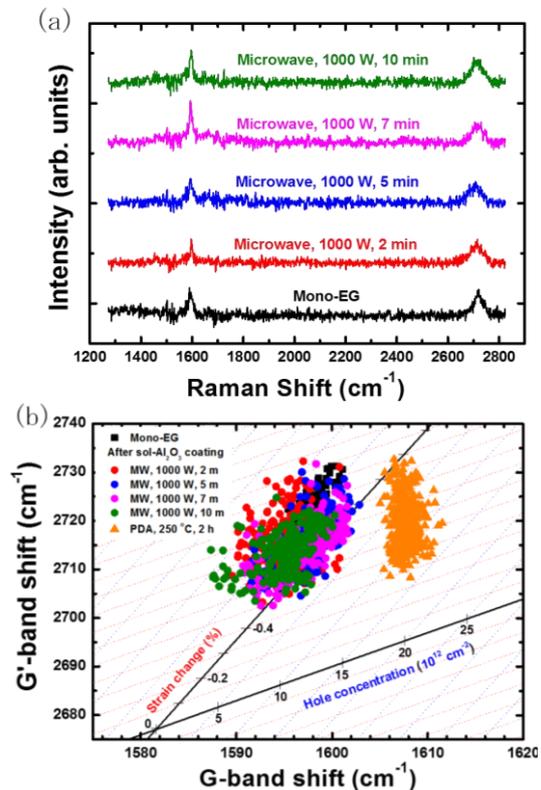


図4 (a) MWA 処理後グラフェンのラマンスペクトル (b) 様々な条件で形成した溶液絶縁膜の G と G' バンドピークの位置

ドーピング濃度が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度で非常に強いホールドーピングを示した。この原因は絶縁膜内部まで熱が十分に伝達されなく、溶媒が残っているためだ。グラフェンは絶縁膜内部の溶媒成分となる OH⁻、O⁻などと結合することで非常に強いホールドーピングが発生すると考える。逆に、グラフェンの上に MWA 処理で形成されたサンプルは初期のグラフェンと比べて変化がないことを確認した(丸)。SiC 基板はマイクロウェーブ吸収率が非常に高く、数分間の MWA 処理で SiC 基板は 600 度まで上がる。この温度はグラフェンにホールドーピングを与える十分な温度である。それで MWA 処理を 1 分で制限し、温度を 300 度以下に減少し、ホールドーピングを抑制させた。

(2) 絶縁膜の表面粗さ

絶縁膜の表面粗さは GFET のキャリア移動度と散乱を決定する重要なパラメータである。図 5 で (a) はアルミニウム自然酸化膜、(b) は溶液法で 250 度 2 時間の PDA した膜、(c) は 1000W で 5 分間(1 分の 5 回)MWA した膜の AFM イメージである。アルミニウム自然酸化膜の表面は 0.493 nm の非常に大きい粗さを見せた(図 5(a))。一般的に物理蒸着法で形成された膜の表面は基板の影響が非常に大きい。ここでアルミニウムの自然酸化膜の表面は SiC 基板のテラスの構造で形成されるということがわかる。一方、溶液法を用いた絶縁膜はテラス構造を現れない。PDA 処理したサンプル場合は RMS が 0.145 nm (図 5(b))、MWA 処理をしたサンプルの場合は 0.250 nm (図 5(c)) で非常に減少した表面粗さを確認した。こうした向上された表面粗さはそれぞれの断面プロファイルで確かに確認することができた(図 5(d))。小さい表面粗さを持つ MWA 処理をした絶縁膜は GFET の製作に適合すると判断する。

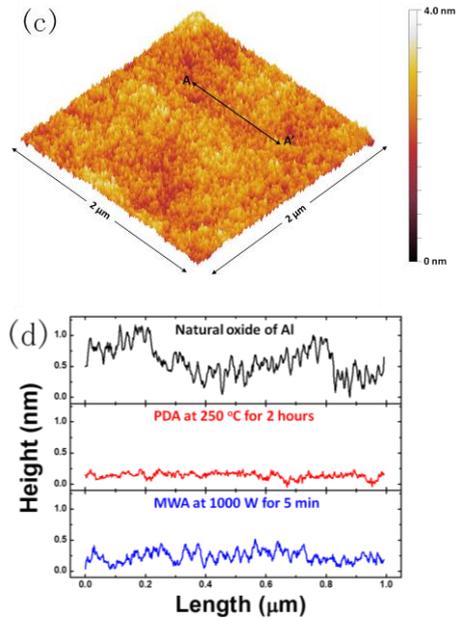
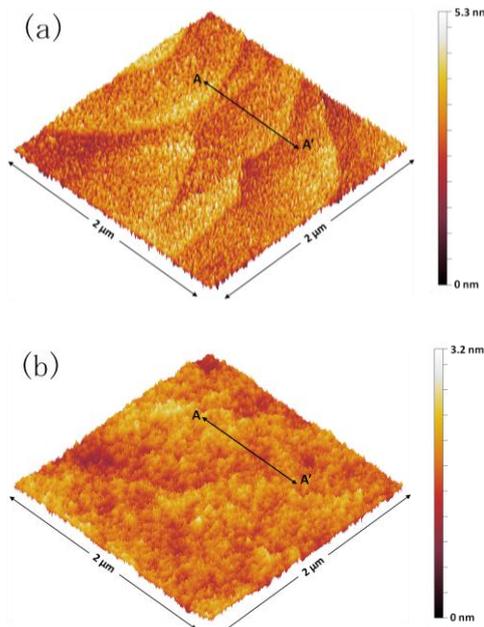
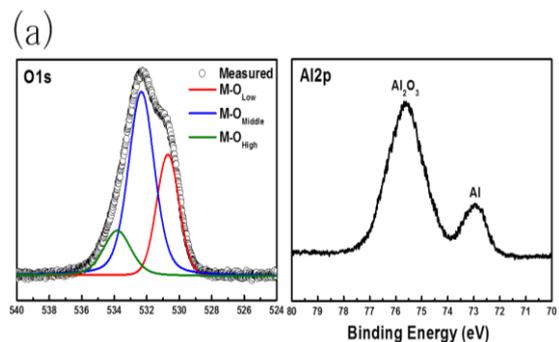


図 5 (a) 自然酸化絶縁膜、(b) PDA 処理した絶縁膜、(c) MWA 処理した絶縁膜の AFM イメージ (d) 断面プロファイル

(3) 絶縁膜の組成及び化学結合

絶縁膜の化学結合を評価するために、XPS 分析を実施した。図 6 の (a) は自然酸化アルミニウム、(b) は PDA で製作した絶縁膜、(c) は MWA で製作した絶縁膜の O1s と Al2p ピークを示す。O1s ピークにおいては $\sim 530 \text{ eV}$ で Al 原子と酸素の結合を (M-O_{Low})、 $\sim 532 \text{ eV}$ で酸素空孔を ($\text{M-O}_{\text{Middle}}$)、 534 eV で C-と H-基と連結された酸素原子 (M-O_{High}) を、それぞれ示している。Al 自然酸化膜は酸素空孔による $\text{M-O}_{\text{Middle}}$ ピークのみならず Al2p で強い Al ピークが観察された。すなわち、Al 自然酸化膜は完全に酸化されず、大きい漏洩電流を確認した(図 7(a))。逆に PDA 処理で製作した絶縁膜(図 6(b))は Al2p ピークが 75 eV に位置し、これは膜の内部が完全に酸化されたことを現れる。しかし、O1s ピークでは非常に強い M-O_{High} ピーク強度を見られる。これは膜の表面に $-\text{CO}_3$ 、 H_2O 、 O_2 分子の存在していると確認した。つまり、絶縁膜の内部に残存溶媒があると判断された。一方、MWA 処理した絶縁膜は小さい M-O_{High} のピークの強度を確認することで溶媒が効果的に除去されたと分かる。



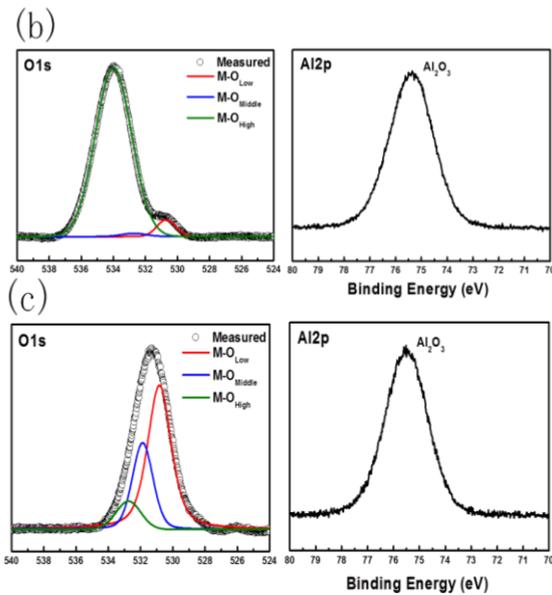


図 6 (a) 自然酸化絶縁膜、(b) PDA 処理した絶縁膜、(c) MWA 処理した絶縁膜の XPS スペクトル

(4) 絶縁膜の電気特性

絶縁膜の電気特性を評価するために、電流-電界 (J-E) 特性 (図 7(a)) と静電容量-電圧 (C-V) 特性 (図 7(b)) を測定した。1MV/cm の電界で自然酸化膜の漏洩電流は 1.6×10^{-2} A/cm² を示した。しかし、PDA 処理した膜は 4.29×10^{-5} A/cm², MWA 処理した膜は 1.0×10^{-5} A/cm² で大きく減少した漏洩電流を確認した。それに MWA パワーと時間の増加により、漏洩電流が減少することを確認した。この結果は MWA 処理が溶媒の除去に効率的ということを分る。

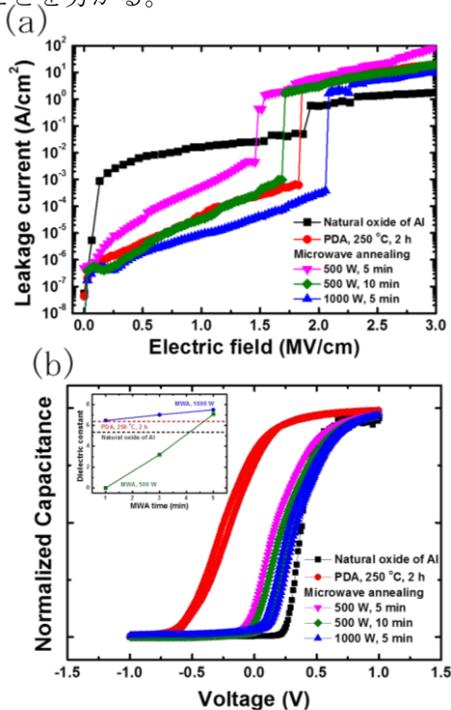


図 7 様々な条件で形成した絶縁膜の電気特性 (a) J-E 特性 (b) C-V 特性。挿入図は誘電率

図 7(b) は C-V 特性を示す。MWA 処理パワーと時間により、誘電率が向上されることをわかる (図 7(b) 挿入図)。誘電率は自然酸化膜が 5.5、PDA 処理した絶縁膜が 6.3 を現れた。しかし、MWA 処理 (1000W、5 分) した絶縁膜の場合、7.5 の優秀な誘電率を確認した。また、フラットバンド (V_{FB}) 測定で残存溶媒の状態を確認した。PDA 処理した絶縁膜は V_{FB} が -0.02 V で負の向きでずれていることで絶縁膜中に正電荷の Al 前駆体が残っているためだ。この結果 PDA 処理では残存溶媒を効果的に除去しにくいと結論に至った。しかし、MWA 処理 (1000 W、5 分) した絶縁膜は自然酸化膜の V_{FB} (~ 0.47 V) とほとんど同じ V_{FB} (~ 0.51 V) を確認し、ヒステリシスも 0.05 V で非常に小さいことを確認した。結果的に MWA 処理を用いた溶液絶縁膜はグラフェンにダメージやドーピング、歪を与えずに高品質の絶縁膜を形成することができると思う。

<引用文献>

- ① Kappe, C. Oliver. "Controlled microwave heating in modern organic synthesis." *Angewandte Chemie International Edition* 43, 2004, 6250-6284.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Kwan-Soo Kim, Goon-Ho Park, Hirokazu Fukidome, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji, Won-Ju Cho, and Maki Suemitsu, "Solution-based formation of high-quality gate dielectrics on epitaxial graphene by microwave-assisted annealing", *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 56, 2017, 06GF09
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GF09>

[学会発表] (計 1 件)

- ① Kwan-Soo Kim, Goon-Ho Park, Hirokazu Fukidome, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji, Won-Ju Cho, and Maki Suemitsu, "Solution-based formation of high quality gate dielectrics on graphene using microwave-assisted annealing", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 査読有, November 10, 2016, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

朴 君昊 (PARK, Goon-Ho)

東北大学・電気通信研究所・教育研究支援者

研究者番号: 90784116