

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760247

研究課題名(和文)炭素機能性材料を用いた革新的次世代電子デバイスの開発

研究課題名(英文)Fabrication of an innovative electronic device with carbonaceous materials

研究代表者

鷹林 将 (Takabayashi, Susumu)

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号：00464305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)： グラフェンは、シリコンなどの既存半導体の値を凌駕するキャリア移動度を示し、現行電子デバイスの微細化限界を打破する材料として注目されている。しかしながらグラフェンは炭素質ゆえに、従来の二酸化シリコン等の酸化物誘電材料を用いた電界効果トランジスタ(FET)構造には、酸化ダメージのために適用できない。

そこで代表者は「光電子制御プラズマCVD法」を用いて、グラフェン上へ同じ炭素材料であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)の低ダメージ成膜を行い、DLCゲート絶縁膜グラフェンFETを作製した。その相互コンダクタンスを検討したところ、二酸化ハフニウム等の高誘電率材料を使用した場合に匹敵する性能を得た。

研究成果の概要(英文)： Graphene exhibits an ultra-high carrier mobility that is far superior to the values of current semiconductors for electronics such as silicon. Thus graphene is an attractive material to break the limit of scaling-down of current silicon-based electronic devices. However, it is impossible for graphene to apply its field-effect transistor (FET) structure with oxide dielectrics like silicon dioxide because of the oxidation damage.

In this project, the representative tried to deposit a diamond-like carbon (DLC), which is also a carbonaceous material, on graphene by using the "photoemission-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition" method and finally fabricated a graphene FET with a DLC gate dielectric. The FET exhibits a high transconductance value comparable to the values of other FET's with dielectrics having high dielectric constants like hafnium oxide.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：グラフェン ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはグラファイトの単層膜で、 sp^2 炭素原子群の二次元平面構造であり、その π 共役結合ネットワークに基づく自由キャリアを有する。隣り合う 2 個の(結晶学的に異なる)炭素原子 A, B を単位格子としたバンド構造計算によると、そのエネルギー-波数($E-k$)分散曲線は、フェルミレベル(K 点)付近で直線形状となる。従って、通常の半導体におけるバンド曲線の 2 次微分で表されるキャリアの有効質量は定義されず、代わりにディラック方程式で「静止質量をゼロ」にしたワイル方程式でその特性が記述される(massless Dirac Fermion)。このため、キャリア移動度が $200,000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ という途方もなく大きい値となり、微細化限界を打破する新たなチャンネル材料として有望視されている。

2004 年に Novoselov, Geim らは、スコッチテープを用いてグラファイト片を機械的剥離するという、極めて簡便なグラフェン(exfoliated graphene)作製法を報告した。以来、基礎物性物理のみならず、究極的なキャリア移動度を利用した電子デバイス、および対称的な線形分散構造を利用したテラヘルツ光デバイス応用に至るまで、10 年にも満たないわずかの間に爆発的に研究されてきている。

グラフェンを電界効果トランジスタ(Field Effect transistor, FET)のチャンネルに応用した場合、その移動度の大きさからテラヘルツ級の動作周波数が期待されている。しかしながら、ソース/ドレイン電極とグラフェンチャンネルとの低抵抗かつ高密着なオーミック接合、 p/n -チャンネルドーピング技術、およびゲートスタック/チャンネル界面制御など、様々な課題が山積している。バンドギャップが存在しないために、論理回路応用に十分な ON/OFF 比が取れないことや、電力増幅に必要な飽和領域の欠如(高いドレインコンダクタンス)も解決しなければならない。言うまでもないことではあるが、グラフェンは従来のシリコンや III-V 族化合物(ヒ素ガリウム、窒化ガリウム)とは全く異なる物質であることから、これらの課題のいずれにおいても、基礎化学から新規に解決策を積み上げて行かなくてはならない。

炭素質であるグラフェンは、本質的に酸化ダメージを受けやすく、シリコン系デバイスに用いられている酸化アルミニウム(Al_2O_3)や酸化ハフニウム(HfO_2)などの酸化物系高誘電率(high- κ)材料を直接 FET 構造のトップゲート絶縁膜として適用することはできない。代わりにチャンネル/ゲート絶縁膜間に高分子薄膜を保護膜(non-covalent functional layer, NCFL)として充てる手法が用いられているが、これは低誘電率の高分子膜を介在させてしまう形状であるために、必然的に小さい直列合成容量となってゲート変調能を落としてしまう。そのため、グラフェン自身を損なわずにその上に「直接」製膜できるゲート絶縁膜物質およびその製膜法が必要とされている。

2. 研究の目的

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素・ sp^3 炭素・水素の三成分から成るアモルファス炭素同素体である。DLC は、成膜条件制御によって三成分比を変えることで、 sp^2 結晶であるグラファイトに近い導電性から、絶縁体で sp^3 結晶であるダイヤモンドまで電気特性を幅広く振ることができる。見方を変えれば、誘電性の幅広い制御が可能であり、FET のゲート絶縁膜としての活用も期待できる。

さらに DLC はグラフェンと同じ炭素質であることから、グラフェンとの高い化学的親和性が期待でき、アモルファス性かつ平坦な膜であることから、均質な膜質が得られる。

そこで研究代表者は、独自に開発した光電子制御プラズマ CVD (Photoemission-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PA-PECVD)法を用いて、DLC 薄膜をトップゲート絶縁膜としてグラフェン上に「直接」製膜してグラフェンチャンネル FET (DLC-GFET)を作製し、炭素系電子デバイスの創成と新規分野開拓を試みることを目的とした。

3. 研究の方法

上述のように、DLC は同じ炭素質であることから、グラフェンとの高い化学的親和性し膜の平坦性から、代表者らは、DLC を GFET のゲートスタックに適用することを試みた。

ただし、一般的なプラズマ CVD 法による製膜では、グラフェンへの大きなプラズマダメージ懸念されるために、DLC といえども製膜手法を検討することが必須である。代表者は、グループ内で独自開発した PA-PECVD 法を用いて、DLC 薄膜をトップゲート絶縁膜としてグラフェン上に「直接」製膜することを試みた。

PA-PECVD 法は、図 1 に示すように、プラズマ発生の起因となる電子雪崩を、通常の空間中に少量偶然に存在する浮遊電子への高電圧印加に求めるものではなく、紫外光照射によるサンプル基板からの多量の光電子に求める DC プラズマ製膜法である。プラズマは紫外光照射部位に限定されるために、製膜部位を精密に制御可能であり、電気量から膜厚の微細制御も可能である。

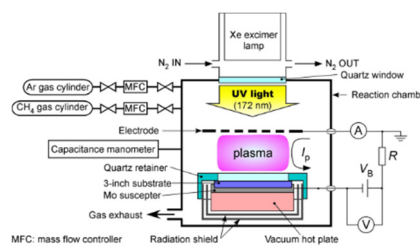


図 1. 光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法の模式図。UV 励起光電子を用いることで、プラズマを超低電力で制御することができる。

加えて本手法は、プラズマ電力を mW オーダーと従来の「100 万分の 1」のスケールで制御でき、シースを形成しない Townsend 放電領域を有効活用することで、グラフェンへのプラズマダメージ

ジを排除しながら DLC 製膜できる。

以上のように DLC を、炭化珪素(SiC)絶縁基板上に熱成膜したグラフェン上に PA-PECVD 法によって成膜した。続いてこれを既存のフォトリングラフィ工程によって図 2 に示すように FET 化し、DLC/グラフェン系の電気特性を考察した。

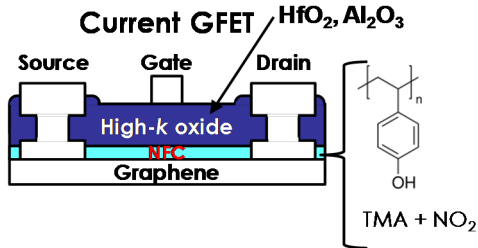


図 2. 既存 GFET 構造の断面模式図。ゲート絶縁膜に高誘電率(high- κ)酸化物膜を直接適用できないため、界面に高分子膜等の低誘電率(low- κ) NFC 層を要する。ゲート静電容量は直列結合となるため、容量は NFC に支配される。本研究では、「high- κ + NFC」層を DLC 単一層とすることにより、グラフェンに直接ゲート絶縁膜を形成することを試みた。

4. 研究成果

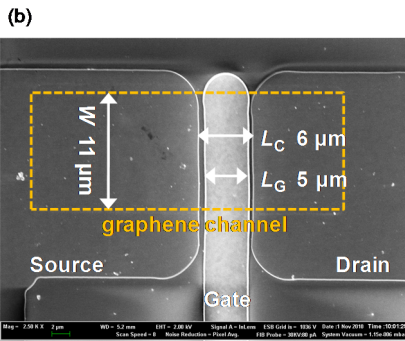


図 3. (a) DLC-GFET のチャンネル付近の SEM 像。チャンネル幅(W_C)/チャンネル長(L_C)/ゲート長(L_G)は、11/6/5 μm 。

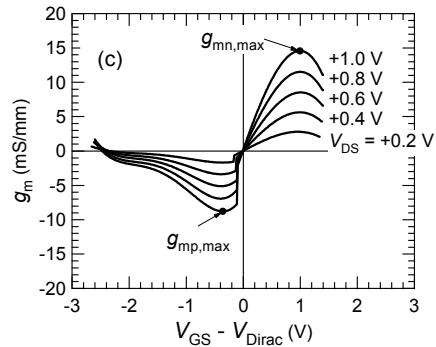
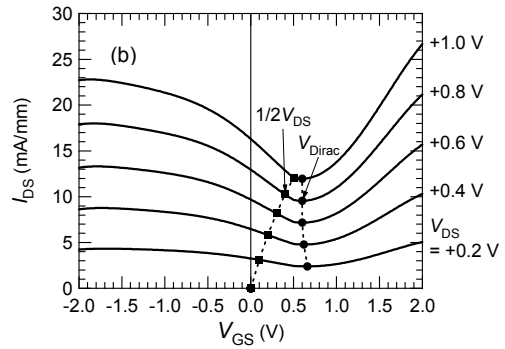
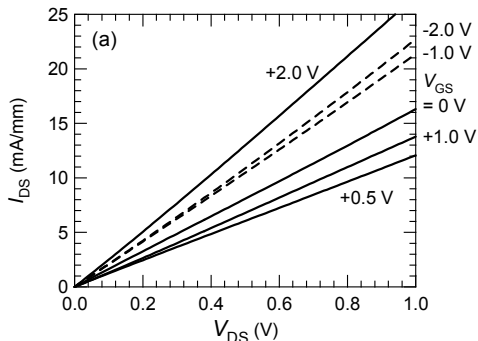


図 4. (a) DLC-GFET の出力特性(I_{DS} - V_{DS}). V_{GS} は-2.0 から+2.0 V の範囲において、1.0 V のステップで一定印加した。実線は V_{GS} が正分極の場合、破線は負分極の場合を示す。(b) 伝達特性(I_{DS} - V_{GS}). V_{DS} は+0.2 から+1.0 V の範囲において、0.2 V のステップで一定印加した。 V_{Dirac} はディラック電圧の実験値、 $1/2 V_{DS}$ はその理論値を示す。(c) g_m と $V_{GS} - V_{Dirac}$ との関係。正分極側は n 型モード、負分極側は p 型モードを示す。

図 3 に DLC-GFET 構造のチャンネル付近の SEM 像を示す。考察するデバイス、「チャンネル幅(W_C)/チャンネル長(L_C)/ゲート長(L_G) = 11/6/5 μm 」とした。

図 4(a)に、出力特性((ドレイン-ソース間電流 I_{DS}) vs. (ドレイン-ソース間電圧 V_{DS}))を示す。印加する一定ゲート-ソース間電圧 V_{GS} を負から正に変えていくことによって、 I_{DS} の強度は減少していき、 $V_{GS} = +0.5$ V で極小となった。引き続き正分極においては、 I_{DS} は再度増加していった。図 4(b)に伝達特性(I_{DS} vs. V_{GS})を示す。図 4(a)の出力特性に対応して、 I_{DS} は V_{GS} が負側から正方向に掃引されるに従って滑らかに減少していき、一旦 $V_{GS} = +0.5$ V で極小値を示した後に再度増大していき、結果的に DLC-GFET はグラフェン特有の ambipolar 特性を示すことがわかった。但し、電荷中性点であるディラック電圧(V_{Dirac})は、理論的には $1/2 V_{DS}$ で与えられるが、今回は若干正にシフトした。図 4(c)に、図 4(b)の結果より求めた、相互コンダクタンス g_m と $V_{GS} - V_{Dirac}$ との関係を示す。x 軸は $V_{GS} - V_{Dirac}$ で示しているため、正分極側は n 型モード、負分極側は p 型モードを示す。 g_m の n (p)型モードそれぞれの最大値($g_{mn,max}$ ($g_{mp,max}$))は、14.6 (8.8) mS/mm となった。本デバ

イスの比較的長いゲート長($L_G = 5 \mu\text{m}$)および大きい EOT 値(37 nm)を踏まえると、得られた g_m 値は十分大きい値と言える。

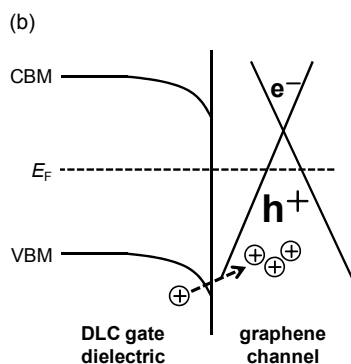
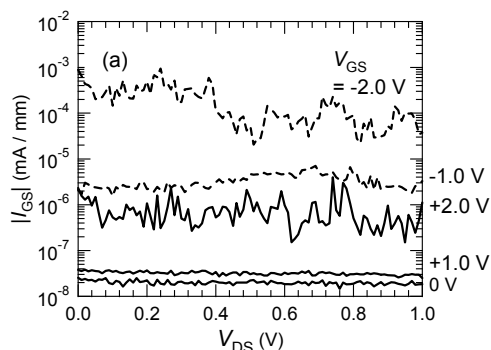


図 5. (a) 図 4(a)の測定時に同時に得られた $|I_{GS}|$ と V_{DS} との関係. 実線は V_{GS} が正分極の場合、破線は負分極の場合を示す. (b) DLC/グラフェン界面のバンド模式図 E_F , CBM, および VBM はそれぞれ、フェルミ準位、伝導帯下端、および価電子帯上端を示す.

図 5(a)に、図 2(a)の測定時に同時に得られたゲートソース間リーク電流の絶対値($|I_{GS}|$)と V_{DS} との関係を示す. V_{GS} を正に分極させた場合、 $|I_{GS}|$ は精々 10^{-7} mA/mm オーダーであったが、負に分極させた場合、最大 10^{-4} mA/mm まで達した. これより DLC/グラフェン界面では、図 3(b)に示すように、 p (DLC)- n (グラフェン)接合が形成されていると考えられる. V_{GS} を負分極させた場合、空乏層幅は薄くなっていき、リーク電流としてのトンネル電流が増大する. 一方、正分極させた場合、印加電圧はバンドの曲がりフラットにするために消費されるので、トンネル電流は流れにくくなる.

図 6 に、グラフェンチャンネルの 2D バンド領域のラマンスペクトルを示す. グラフェン成長直後 (As-grown) のスペクトルと比較して、DLC 製膜後 (After DLC forming) の 2D バンドピークは高波数シフトしていることがわかる. これは、グラフェンチャンネルに意図的ではなく p ドープ (unintentional p -doping) されていることを示唆しており、上述の電気特性結果から導いた界面 p (DLC)- n (グラフェン)接合モデルを支持する.

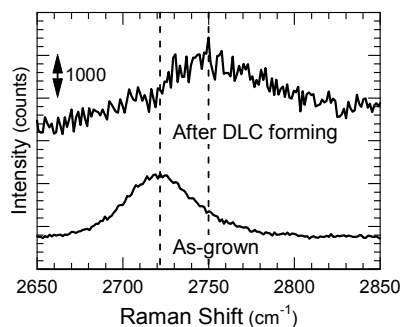


図 6. グラフェンチャンネルの成長直後 (As-grown) および DLC 製膜後 (After DLC forming) における 2D バンド領域のラマンスペクトル. 励起波長 514.5 nm.

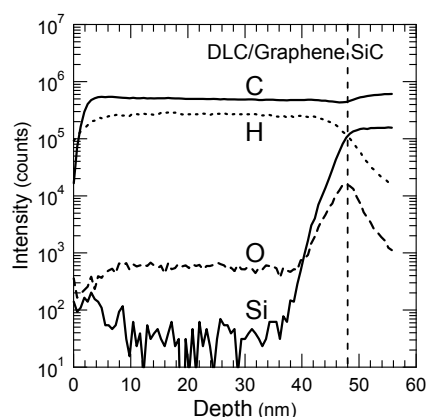


図 7. DLC ゲート絶縁膜および DLC/グラフェン界面の SIMS 元素深さプロファイル. 炭素(C), 水素(H), 酸素(O), および SiC 基板由来のシリコン(Si)原子の強度を示す.

図 7 に、DLC ゲート絶縁膜および DLC/グラフェン界面の SIMS 元素深さプロファイルを示す. DLC ゲート絶縁膜厚は、SiC 基板由来のシリコン原子強度が一定となる深さを SiC 基板表面として計算して、48 nm と見積もられた. DLC 薄膜を構成する炭素・水素量が膜深さ方向に対して一様に得られたことから、数 nm レベルの一層の薄膜化が期待できる. 微細化する際、短チャンネル効果を抑止するためには、ゲート長 L_G とゲート絶縁膜厚 d とのアスペクト比 ($= L_G/d$) を高く保持しなければならないが、DLC 薄膜の均質性は高い比率を保持した微細化を可能にする. また、グラフェンチャンネル近傍において、酸素原子の急激な増加が見受けられたことから、unintentional p -doping は界面酸素原子種(おそらく吸着水)に由来すると示唆される.

さてグラフェンは、固有キャリア密度が 10^{10} cm^{-2} オーダーと小さい. そのため図 6 に示すように、高周波デバイス用途に短ゲート化し、かつゲートソース/ドレイン間距離(アクセス長 L_a)を長くして寄生容量 C_p (ϵ/L_a に比例(ϵ は比誘電率))を低減させた場合、代わりにアクセス抵抗 R_a (L_a に比例)が大きくなる. このため、グラフェンは究極的な移動度を有しながらも、その高周波デバイス

特性は同スケールの III-V 族 HEMT に大きく劣り、ましてや Si-MOSFET と同等の性能しか出し得ていない。現在のところ、寄生容量の影響よりもアクセス抵抗の低減を重視して、アクセス長を最新のリソグラフィもしくは自己整合プロセスで詰めていく試みが行われている。無論、このままでは寄生容量の低減が期待できないので、高周波特性の改善は困難であることには違いない。

そこで DLC を活用することによって、図 8 に示すようにグラフェンの低固有キャリア密度を改善する、変調ドープ DLC/グラフェン構造が期待できる(図 5(b)と比較せよ)。以上の議論で示してきたとおり、DLC/グラフェン界面の吸着水はグラフェンへの p 型ドープ作用を有している。一方で DLC は酸素ガスバリア膜として応用されていることから、酸素(p 型)や窒素(n 型)種分子を界面から数 nm 離れた箇所にも集中的に δ -ドープすることによって、イオンは動かさずにキャリアのみをトンネル効果を通じてグラフェン中に注入することが期待できる。グラフェンの二次元電子ガスは剥き出しであるために、表面化学状態の影響を他物質よりも受けやすく、通常の不純物ドーピング法ではイオン散乱による移動度の大きな低下が懸念される。しかしこの変調ドープ DLC/グラフェン構造はキャリアのみの注入であるため、左様な懸念を払拭できることが期待される。

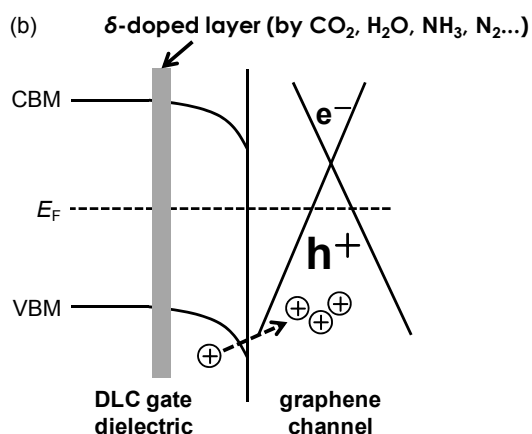


図 8 変調ドープ DLC/グラフェン構造のバンド模式図(図 5(b)と比較せよ)。DLC/グラフェン界面から数 nm 離れた箇所にもドーパントとなる酸素(p 型)/窒素(n 型)種分子(CO_2 , H_2O , NH_3 , N_2 など)を集中的に δ -ドープして、キャリアのみをトンネル効果でグラフェン中に注入する。 E_F , CBM, および VBM はそれぞれ、フェルミ準位、伝導帯下端、および価電子帯上端を示す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) 鷹林 将, 高萩 隆行

“X 線光電子分光法によるダイヤモンドライクカーボン薄膜の表面化学構造解析”

Journal of Surface Analysis, 表面分析研究会, 査読有, 20 巻, 2013 年, 25-54.

URL:

http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/jsa_list.html

(2) Meng Yang, Susumu Takabayashi, Shuichi Ogawa, Hiroyuki Hayashi, Radek Ješko, Taiichi Otsuji, and Yuji Takakuwa

“Formation of Diamond-Like Carbon Films by Photoemission-Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”

Japanese Journal of Applied Physics, Institute of Pure and Applied Physics, 査読有, 52 巻, 2013 年, 110123/1-11.

DOI: 10.7567/JJAP.52.110123

(3) Susumu Takabayashi, Meng Yang, Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji

“Dielectric-Tuned Diamondlike Carbon Materials for an Ultrahigh-Speed Self-Aligned Graphene Channel Field Effect Transistor”

Advances in Science and Technology, Trans Tech Publications, 査読有, 77 巻, 2013 年, 270-275.

DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.77.270

(4) Meng Yang, Shuichi Ogawa, Susumu Takabayashi, Taiichi Otsuji, and Yuji Takakuwa

“Synthesis of diamond-like carbon films on Si substrates by photoemission-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition”

Thin Solid Films, Elsevier, 査読有, 523 巻, 2012 年, 25-28.

DOI: 10.1016/j.tsf.2012.05.059

[学会発表] (計 9 件)

(1) Susumu Takabayashi, Hiroyuki Hayashi, Meng Yang, Radek Ješko, Shuichi Ogawa, Taiichi Otsuji and Yuji Takakuwa

“Growth Mechanism Analysis and Precise Control of Electrical and Optical Characteristics of Diamond-Like Carbon Films”

12th. International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12)

2013 年 11 月 7 日, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.

(2) Susumu Takabayashi, Hiroyuki Hayashi, Meng Yang, Radek Ješko, Rie Shishido, Shuichi Ogawa, Taiichi Otsuji and Yuji Takakuwa

“Formation of a δ -Doped Diamond-Like Carbon Film with a Modulation-doped Gate Dielectric Structure”

12th. International Conference on Atomically

Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12)

2013年11月7日, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan.

(3) 鷹林 将, 楊 猛, 林 広幸, ラデク イェシコ, 小川 修一, 尾辻 泰一, 高桑 雄二
“光電子制御プラズマ CVD 法による δ -ドーパダイヤモンドライクカーボン薄膜の作製”
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013年9月18日, 同志社大学, 京都府京田辺市.

(4) 鷹林 将, 高萩 隆行
“ダイヤモンドライクカーボン薄膜のラマン解析と XPS 解析との関係”
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会
2013年9月17日, 同志社大学, 京都府京田辺市.

(5) 鷹林 将, 楊 猛, 林 広幸, 江藤 隆紀, 小川 修一, 高桑 雄二, 末光 哲也, 尾辻 泰一
“ダイヤモンドライクカーボン薄膜の誘電率制御およびリモートキャリア注入機構”
第 32 回表面科学学術講演会
2012年11月22日, 東北大学, 宮城県仙台市.

(6) Susumu Takabayashi, Meng Yang, Takanori Eto, Hiroyuki Hayashi, Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji
“Carrier Remote Doping Effect in Graphene-Channel FET's with Diamondlike Carbon Gate Dielectrics”
3rd. International Symposium on Graphene Devices (ISGD-3)
2012年11月6日, Synchrotron Radiation SOLEIL, Saint Aubin, France.

(7) 鷹林 将, 楊 猛, 小川修一, 林 広幸, 栗田 裕記, 高桑雄二, 末光哲也, 尾辻泰一
“ダイヤモンドライクカーボン絶縁膜を用いたグラフェン FET”
電子情報通信学会 電子デバイス研究会
2012年7月27日, 福井大学, 福井県福井市.

(8) Susumu Takabayashi, Meng Yang, Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji
“Dielectric-tuned Diamondlike Carbon Materials for an Ultrahigh-speed Self-aligned Graphene Channel Field Effect Transistor”
4th. International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2012)
2012年6月14日, Montecatini Terme, Tuscany, Italy.

(9) Susumu Takabayashi, Meng Yang, Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa, Tetsuya Suemitsu, Taiichi Otsuji
“Dielectric-Tuned Diamondlike Carbon Materials

for High-Performance Self-Aligned Graphene-Channel Field Effect Transistors”

2012 Material Research Society (MRS) Spring Meeting

2012年4月13日, Moscone West Convention Center/Marriott Marquis, San Francisco, California, USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鷹林 将 (Susumu Takabayashi)

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号: 00464305