

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03560

研究課題名(和文) 二次元原子薄膜の材料物性とデバイス特性を繋ぐオペランド顕微光電子分光

研究課題名(英文) Operando spectromicroscopy that bridges the gap between material properties and device performances of 2D materials

研究代表者

吹留 博一 (Fukidome, Hirokazu)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：10342841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：材料物性とデバイス特性のギャップがグラフェンをはじめとする2D原子薄膜デバイスの高性能化を阻んでいる。このギャップを解消すべく、研究代表者らは、デバイスの表面・界面電子状態の微視的観察を可能とするオペランド顕微X線の分光の開拓およびそれを用いた学理に基づくデバイスの研究開発を行った。その結果、電圧印加下でのデバイスの電子状態を高空間分解能(70 nm)でX線を用いて観察する手法を確立することが出来た。このオペランド顕微X線分光を用いて、新規なグラフェン・トランジスタの開発、二硫化モリブデントランジスタの微視的な電子状態観察、さらには、トポロジカル絶縁体デバイスへ研究を展開した。

研究成果の概要(英文)：The gap between material properties and device performances of 2D materials inhibits high performance of 2D material-based devices. To solve this gap, we performed studies on a development of operando x-ray spectromicroscopy and its application to novel devices. As a result, we established the method to probe electronics states of surfaces and interfaces of devices with a high spatial resolution (70 nm in lateral direction). By using operando x-ray spectromicroscopy, we developed a novel graphene transistors that enables to the drain current saturation. Furthermore, we observed electronic states of Molybdenum disulfided FET microscopically. Finally, we extended our research into other novel devices, such as topological insulators.

研究分野：表面科学、半導体工学、結晶工学

キーワード：オペランド X線 グラフェン 二次元原子薄膜 トポロジカル絶縁体

1. 研究開始当初の背景

有望な次世代材料：二次元(2D)結晶薄膜デバイス特性は、高キャリア移動度等の優れた物性からの予想値を下回っている。その原因の一つは、適切な基板への薄膜成長(Fukidome et al., J. Mater. Chem. (2011), MRS Bulletin (2012) & Proc. IEEE (2013))などのプロセスの未成熟さという技術的課題である。

もう一つの原因が、界面に対する物性の高感性という学術的課題である。この感性が、2D 結晶薄膜デバイスにおいて理想的な物性の実現を阻み、延いては、例えば、グラフェン・トランジスタの特性(キャリア移動度・高周波伝達特性)を劣化させることを、申請者らは見出した (Proc. IEEE (2013))。

以上の背景から、申請者は、グラフェンのデバイス動作における界面の影響に関する研究を開始した (APL(2013) & Sci. Rep., being revised.)。第一段階として、ゲート電圧印加無しの状態、光電効果を用いて電子状態を調べる光電子顕微鏡(Horiba et al., Rev. Sci. Instru. (2011))を用いて、グラフェンとソース/ドレイン電極界面に最大で数百 nm に亘る電荷移動領域(CTR)が存在することを明らかにした(図 1 上) (APL(2013))。このような界面電子状態の変調がデバイス特性劣化に繋がると推論される。

しかし、界面電子状態はゲート電圧印加により変化するため、真のデバイス界面の理解

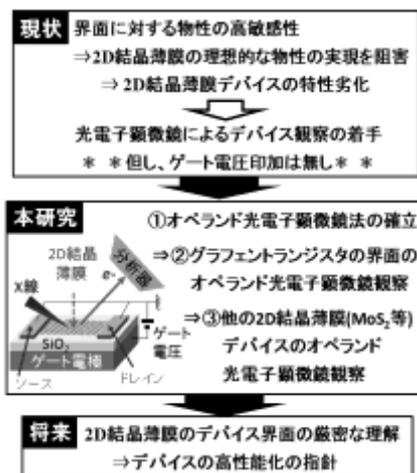


図 1 本研究の全体構想

には、オペランド観察が必要となる。

以上のことから、申請者は、オペランド光電子顕微鏡観察により(図 1 中)、デバイス動作による界面電子状態の変化を定量的に調べることを目的とした本研究を着想した。

2. 研究の目的

グラフェンやMoS₂などの2D結晶薄膜のオペランド光電子顕微鏡観察により、界面電子状態を厳密に理解し、トランジスタの高性能化

の指針を得る(図 1 下)。さらには、オペランド顕微 X 線分光を用いた、学理に基づく新たな 2D 原子薄膜デバイスの研究開発を行う。

3. 研究の方法

試料作製方法

本研究において観察するトランジスタのチャンネルとなるグラフェンは、下記二つの方法で作製した；

- ・塊からスコッチテープを用いたグラフェンおよびMoS₂原子層の剝離・転写
- ・SiC 基板の高温熱処理による Si 原子昇華を経たエピタキシャル成長

このようにして作製したグラフェンを用いて作製した電界効果トランジスタを試料とした。

観察手法

- ・グラフェンの膜質および層数は顕微 Raman 分光法を用いて評価
- ・動作しているトランジスタの微視的な電子状態の変化を、高空間分解能 (70 nm) を有する光電子顕微鏡により観察した。

4. 研究成果

主な成果

本研究で得られた主な成果は、三つに大分される。その内容の概略を下記に記す；

・オペランド顕微 X 線分光の確立

高空間分解能を有する走査型光電子顕微鏡に関し、その測定の際の試料ホルダーに工夫を施し、高空間分解能 (70 nm) で、ゲート電圧及びドレイン電圧の印加下で、デバイスの表面・界面状態を測定出来るような仕様とした。これにより、2D 原子薄膜を用いたトランジスタだけでなく、他のデバイス、例えば、現在、X バンドからミリ波帯への応用が進んでいる GaN-HEMT の観察も可能となっている。

・オペランド顕微 X 線分光を用いた新たなグラフェン・デバイスの開発

グラフェンを用いたトランジスタの弱点は、グラフェンのバンドギャップが 0 であることに起因して、ドレイン電流が飽和しないという点であった。我々は、新たに Lateral Dual-gate 型グラフェン・トランジスタを試作し、ドレイン電流を飽和させることに成功した (図 2)。このドレイン電流飽和に成功し

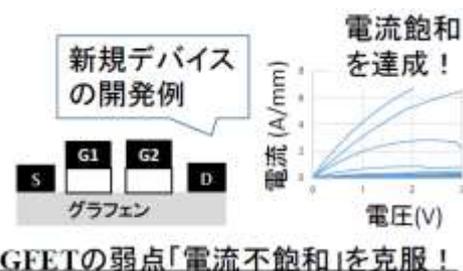


図 2 GFET のドレイン電流飽和の達成

た原因がグラフェン・トランジスタの単極性動作にあることを、オペランド顕微 X 線分光観察により実証した。但し、この Dual-gate 型グラフェン・トランジスタのドレイン電流飽和が見受けられない場合がある。この場合は、グラフェンと意図しないキャリア・ドーピングが起こっていることが原因であることが、オペランド顕微 X 線分光観察から明らかとなった。

・MoS₂ 原子薄膜デバイスの観察

MoS₂ 原子薄膜をチャンネルとしたトランジスタを作製し、そのオペランド顕微 X 線分光観察を行った (図 3)。その結果、MoS₂ 原子薄膜とソース/ドレイン電極金属との界面で、幅広い (~1 μm) 電荷移動領域が観察された。同様の電荷移動領域は、グラフェンと電極金属との界面においても観察されている。このことから、電荷移動領域は、2D 原子薄膜一般で形成されるものであることが明らかとなった。

更には、2D 原子薄膜以外にも、GaN-HEMT やトポロジカル絶縁体として有望視されている Bi₂Se₃ を用いたトランジスタなどへ研究を展開した。

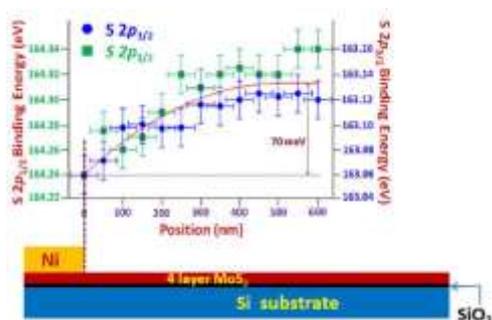


図 3 MoS₂ FET の界面の微視的観察

位置付け

高空間分解能 (70 nm) で実デバイスの表面・界面電子状態の微視的観察を可能とするオペランド顕微 X 線分光の開拓に関する本研究は、世界に先駆けたものである。

インパクト

オペランド顕微 X 線分光を用いた学理に基づく研究開発により、グラフェンの実用化を阻む最後の大きな壁を克服できた。このことは、グラフェンを用いて THz 帯で動作するトランジスタの実現を可能とし、将来の近距離大容量無線通信に大きく寄与するものとなることを意味する。

また、住友電工からオペランド顕微 X 線を用いた共同研究の申し出があったことは、本研究が基礎的だけでなく、応用的にも重要なものであることを意味する。

今後の展望

今後、更に実デバイスの動作環境下に近付けるためには、オペランド顕微 X 線分光への時

間分解能の賦与が不可欠である。現在、代表者らは、このような時空間分解能を有するオペランド X 線分光に取り組んでいるところであり、予備的な実験データを得ている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① K.-S. Kim, G.-H. Park, H. Fukidome, S. Takashi, I. Takushi, K. Fumio, I. Matsuda, M. Suemitsu, A table-top formation of bilayer quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC(0001) by microwave annealing in air, Carbon, 査読有, Vol. 130, 2018, pp. 792-798, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.074>
- ② K.-S. Kim, G.-H. Park, H. Fukidome, T. Suemitsu, T. Otsuji, W.-J. Cho, M. Suemitsu, Solution-Based Formation of High-Quality Gate Dielectrics on Epitaxial Graphene by Microwave-Assisted Annealing, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, No. 6S1, 2017, pp. 06GF09-1-06GF09-5, <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GGF09>
- ③ T. Someya, H. Fukidome, H. Watanabe, T. Yamamoto, M. Okada, H. Suzuki, Y. Ogawa, T. Iimori, N. Ishii, T. Kanai, K. Tashima, B. Feng, S. Yamamoto, J. Itatani, F. Komori, K. Okazaki, S. Shin, and I. Matsuda, Suppression of Supercollision Carrier Cooling in High Mobility Graphene on SiC(000-1), Physical Review B, 査読有, Vol. 95, 2017, pp. 165303-1-165303-7, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.165303>
- ④ G. Venugopal, G.-H. Park, M. Suemitsu and H. Fukidome, Fabrication of Multi-Layer Bi₂Se₃ Devices and Observation of Anomalous Electrical Transport Behaviors, Materials Science in Semiconductor Processing, 査読有, Vol. 68, 2017, pp. 128-132, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.010>
- ⑤ M. Hasegawa, K. Tashima, M. Kotsugi, T. Ohkochi, M. Suemitsu, and H. Fukidome, Inhomogeneous Longitudinal Distribution of Ni Atoms on Graphene Induced by Layer-Dependent- Internal Diffusion, 査読有, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 109, No. 11, 2016, pp. 111604-1-111604-5, <https://doi.org/10.1063/1.4962840>
- ⑥ G. Venugopal, M. Suemitsu and H. Fukidome, Observation of Insulating and Metallic-Type Behavior in Bi₂Se₃ Transistor

at Room Temperature Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics、査読有、Vol. 7、No. 3、2016、pp. 565-568、<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-565-568>

- ⑦ R. Suto, G. Venugopal. K. Tashima, N. Nagamura, K. Horiba, M. Suemitsu, M. Oshima, and H. Fukidome, Observation of Nanoscopic Charge-Transfer Region at Metal/MoS₂ Interface, Materials Research Express、査読有、Vol. 3、No. 7、2016、pp. 075004-1-075004-5、<http://do.org/10.1088/2053-1591/3/7/075004>
- ⑧ 吹留博一、二次元原子薄膜の材料物性とデバイス特性を繋ぐ高輝度放射光オペランド顕微分光、表面科学、査読有、Vol. 36、No. 3、2015、pp. 303-308、<https://doi.org/10.1380/jsssj.36.303>

[学会発表] (計 14件)

- ① 吹留博一、オペランド顕微 X 線分光による二次元電子系電子デバイスの動作機構の定量的解明、日本顕微鏡学会「その場観察研究部会」、分子科学研究所 (愛知県岡崎市)、2017.11.17.
- ② H. Fukidome, K. Omika, Y. Tateno, T. Kouchi, T. Komatani, N. Nagamura, S. Konno, Y. Takahashi, M. Kotsugi, K. Horiba, M. Suemitsu, M. Oshima、Quantification of Surface Electron Trapping of GaN Transistors by Using Operando Soft X-ray Photoelectron Nanospectroscopy、ISSS-8、Epcal Tsukuba (Tsukuba, Ibaraki)、2017.10.26
- ③ 吹留博一、オペランド顕微分光を用いた高速グラフェン・トランジスタの開発、SPRING-8 先端デバイス研究会、品川 AP (東京都品川区)、2017.3.21.
- ④ 吹留博一、二次元電子系のオペランド顕微分光、顕微ナノ材料研究会、東京理科大学 (東京都葛飾区)、2017.3.2.
- ⑤ 吹留博一、二次元電子系デバイスのオペランド顕微 X 線分光、つくば TIA かけはしプロジェクト、高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市)、2017.1.30.
- ⑥ 吹留博一、オペランド顕微分光を用いた二次元電子系デバイスの開発、第 36 回表面科学会講演大会、名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)、2016.11.29.
- ⑦ 吹留博一、二次元原子薄膜は使えるのか?、セミコンファレンス、海扇閣 (青森県青森市)、2016.11.25.
- ⑧ 吹留博一、オペランド顕微 X 線分光を用いた次世代高速トランジスタの開発、資源・素材学会、岩手大学 (岩手県盛岡

市)、2016.9.13.

- ⑨ H. Fukidome、Operando Spectromicroscopy on Graphene Transistors、Global Graphene Forum, Stockholm (Sweden)、2016.8.22.
- ⑩ 吹留博一、グラフェン関連物質トランジスタのオペランド顕微分光、SPRING-8 成果報告会、キャンパスプラザ京都 (京都市京都市)、2016.6.7.
- ⑪ 吹留博一、オペランド顕微分光を用いた電子状態の変調の可視化による先端デバイス開発、理化学研究所放射光連携ワークショップ「空間階層構造の可視化と物質科学研究」、JP タワー (東京都千代田区)、2016.2.16.
- ⑫ H. Fukidome、Operando Nanospectroscopy to Designate High-Performance Graphene Transistors、日本 MRS 学会、横浜市開港記念会館 (神奈川県横浜市)、2015.12.8.
- ⑬ 吹留博一、動作しているデバイスの電子状態の顕微分光法の開拓と学理に基づく二次元電子系デバイスの研究、平成 27 年度石田實記念財団研究奨励賞受賞講演会、青葉記念会館 (宮城県仙台市)、2015.11.27.
- ⑭ H. Fukidome、Operando Analysis of Field-Effect of Graphene Transistors、Conference on Energy, Materials and Nanomaterials (EMN) Phuket 2015, Phuket (Thailand)、2015.5.1.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 12件)

- ① 名称: 半導体装置
発明者: 末光真希・吹留博一・館野泰範・岡田政也
権利者: 住友電気工業・東北大学
種類: 特許
番号: 2016-242417
出願年月日: 2016.12.14
国内外の別: 国内
- ② 名称: グラフェントランジスタおよびその製造法
発明者: 末光真希・吹留博一・館野泰範・岡田政也
権利者: 住友電気工業・東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-234207
出願年月日: 2016.12.1
国内外の別: 国内
- ③ 名称: SiC 構造体およびその製造法並びに半導体装置
発明者: 末光真希・吹留博一・館野泰範・岡田政也
権利者: 住友電気工業・東北大学

- 種類：特許
番号：特願 2016-217291
取得年月日：2016.11.7
国内外の別：国内
- ④ 名称：SiC 構造体およびその製造法並びに半導体装置
発明者：末光真希・吹留博一・長澤弘幸・
舘野泰範
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-172296
出願年月日：2016.9.2
国内外の別：国内
- ⑤ 名称：グラフェントランジスタおよびその製造法
発明者：末光真希・吹留博一・長澤弘幸・
舘野泰範
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-141610
出願年月日：2016.7.19
国内外の別：国内
- ⑥ 名称：積層体
発明者：三橋史典・舘野泰範・末光真希・
吹留博一
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-083869
出願年月日：2016.4.19
国内外の別：国内
- ⑦ 名称：積層体
発明者：三橋史典・舘野泰範・末光真希・
吹留博一
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-083868
出願年月日：2016.4.19
国内外の別：国内
- ⑧ 名称：電子素子及び製造法
発明者：舘野泰範・末光真希・吹留博一・
長澤弘幸
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-036124
出願年月日：2016.2.26
国内外の別：国内
- ⑨ 名称：電子素子及び製造法
発明者：舘野泰範・末光真希・吹留博一・
長澤弘幸
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-036123
出願年月日：2016.2.26
国内外の別：国内
- ⑩ 名称：電子素子及び製造法
発明者：舘野泰範・末光真希・吹留博一・

- 長澤弘幸
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2016-036122
出願年月日：2016.2.26
国内外の別：国内
- ⑪ 名称：Layered body and electronic element
発明者：Fuminori Mitsuhashi・Takashi
Ishizuka・Masaki Ueno・Yoshihiro
Tsukuda・Yasunori Tateno,・Maki
Suemitsu・Hirokazu Fukidome・Hiroyuki
Nagasawa
権利者：Sumitomo Electric Industries・
Tohoku University
種類：特許
番号：US15/343,679
出願年月日：2015.11.6
国内外の別：国外
- ⑫ 名称：積層体および電子素子
発明者：三橋史典・石塚貴司・佃至弘・
舘野泰範・末光真希・吹留博一・長澤弘
幸
権利者：住友電気工業・東北大学
種類：特許
番号：特願 2015-218773
出願年月日：2015.11.6
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
研究室ホームページ
<http://www.suemitsu.riec.tohoku.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
吹留 博一 (FUKIDOME, Hirokazu)
東北大学・電気通信研究所・准教授
研究者番号：10342841
- (2) 研究分担者
末光 真希 (SUEMITSU, Maki)
東北大学・電気通信研究所・教授
研究者番号：00134057