

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H02788

研究課題名（和文）ゲルマネン電界効果トランジスタの動作実証とプロセスの構築

研究課題名（英文）Demonstration of germanene field effect transistor and process development

研究代表者

久保 理（Kubo, Osamu）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70370301

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：ゲルマニウム（Ge）の六員環構造であるゲルマネンは高速動作の電界効果トランジスタ（FET）のチャネル材料として期待できる。期間前半ではAl(111)基板上に形成されるGe単層膜の構造評価を行い、これまで報告されていた3×3周期構造が実際には六員環構造を形成しておらず、今回新たに発見した7×7周期構造が六員環構造を形成していることを見出した。期間後半では大気中で安定に存在できる水素終端されたゲルマネン（ゲルマナン）のFET特性、特に電極金属の種類について検討を行い、Ni、Pd、Ti、Alのうちオフ状態では高抵抗、オン状態で低抵抗となるNi電極が最も適した金属であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高移動度薄膜トランジスタは、ディスプレイやセンサー、フレキシブルデバイスなど様々な場面で要求されています。特に第14族元素のシート材料は、移動度や光電特性に優れた半導体であると予想されています。我々はまずGeの六員環シート・ゲルマネンの構造を調べ、これまでゲルマネンとされていた構造が六員環を形成しておらず、新たに発見したGeシート構造が六員環を形成していることを見出しました。また、実用に近い材料としてゲルマネンの両面が水素で覆われた「ゲルマナン」のトランジスタを作製する際に、Niを電極とするとよい特性が得られることを見出しました。これらはGeシートのデバイス応用に向けた重要な一歩と言えます。

研究成果の概要（英文）：A six-membered ring structure of germanium (Ge), called germanene, can be expected as a channel material for high-speed field-effect transistors (FETs). In the first half of the period, the structure of the Ge monolayer film formed on the Al(111) substrate was evaluated. It was found that the 3×3 periodic structure reported so far did not have a 6-membered ring structure, while a 7×7 periodic structure newly discovered this time forms a six-membered ring structure. In the latter half of the period, we investigated the FET characteristics of hydrogen-terminated germanene (germanene) that can exist stably in the atmosphere, especially the type of electrode metal. The high resistance in the off state and the low resistance in the on state.

研究分野：表面界面工学、ナノ電気伝導計測

キーワード：ゲルマネン ゲルマナン トランジスタ 層状物質 電気伝導 ショットキー障壁 イオン散乱分光
光電子分光

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、sp² 結合に起因した高キャリア移動度を持つことから、ポストシリコンの電界効果トランジスタ (FET) チャンネル材料として期待されている。しかし、グラフェンはバンドギャップを持たないためオフ状態での電力消費が激しく、これが実用化に向けた大きな課題となっている。近年、同じ族元素であるシリコン (Si) やゲルマニウム (Ge) でも、sp² 結合性を示す単原子層のシート構造が作製できることが実験にて示され、それぞれシリセン、ゲルマネンと呼ばれている。これらはグラフェンとは異なり比較的大きなスピン軌道相互作用を持ち、隣あった原子がバックリング構造を有しているため、従来型の FET のようなバンドギャップ中のフェルミレベル位置の変化ではなく、垂直電界によってバンドギャップ自身の大きさを調整できることが理論的に示された。特にゲルマネンは、バンドギャップの変調効果が大きいと予想されており、テラヘルツ帯域動作の FET チャンネルに応用が期待できる材料である。しかし、シリセン・ゲルマネンをチャンネルとした FET 動作の報告は 2015 年に一報存在するのみであった。特に、ゲルマネンはその作製自体がまだ黎明期であり、電気伝導特性計測すら報告例がない状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、まず電気伝導特性評価に適したゲルマネンを作製してその特性を解明することを目的とした。さらに、ゲルマネンをチャンネルとした FET を安定的に作製するプロセスの構築を目指した。また、期間後半では大気安定性のある材料として、水素終端されたゲルマネンの作製とこれをチャンネルとした FET 特性の向上を目指した。

3. 研究の方法

(1) 本研究開始当初、ゲルマネンの作製例はいくつかの金属基板上で報告されていた。我々は Al(111) 基板上に形成されるゲルマネンに着目し、イオン散乱分光法、走査トンネル顕微鏡、角度分解光電子分光法によって、その構造や電子状態について詳細に調べた。また、基板との相互作用が少ない理想的なゲルマネンの創製のため、理想ゲルマネンとの格子不整合が 1% と小さく、層状半導体であるセレン化インジウム基板上でファンデルワールスエピタキシーによるゲルマネン作製を試みた。

(2) ゲルマネン以外でも電界によるバンドギャップ変調が起こる材料が報告されている。二酸化バナジウム (VO₂) はその一つであり、従来は温度による金属-絶縁体転移が注目されていたが、最近電界でもその転移が起こることが報告された。本研究ではミスト化学気相成長 (ミスト CVD) 法で作製した VO₂ 薄膜に着目して、その特性を調べた。

(3) ナノスケールでの局所電気伝導特性を測定する装置として 2 探針走査プローブ顕微鏡を導入し、14 族元素シートの電気伝導特性評価を行った。

(4) 当初はゲルマネンをチャンネルとした FET の作製を目指していたが、大気中での安定性に問題があるため、大気中で安定に存在できる水素終端されたゲルマネン (ゲルマナン) に着目した。ゲルマナンは結晶ゲルマニウムと異なり直接バンドギャップを持ち、電子移動度が約 5 倍となることが予測されている。研究期間後半では、ゲルマナンを作製し、これをチャンネルとした FET 特性評価を行った。特にソース・ドレイン電極に用いる金属の種類と FET 特性について、温度依存性なども含めて詳細に調べた。

4. 研究成果

(1) Al(111) 基板上では、3×3 周期のゲルマネンが形成されることが報告されていた。我々は従来の成長温度よりも低い温度で Ge を堆積させることで、それまで報告されていなかった $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 周期の Ge シートが形成されることを見出した。走査トンネル分光計測、イオン散乱分光計測、および第一原理計算による解析の結果、このシート構造はたしかに Ge の六員環で形成されていることがわかった (図 1a)。この結果は Applied Physics Express 誌に発表した。また、以前から報告されている 3×3 周期構造についてもイオン散乱分光法と角度分解光電子分

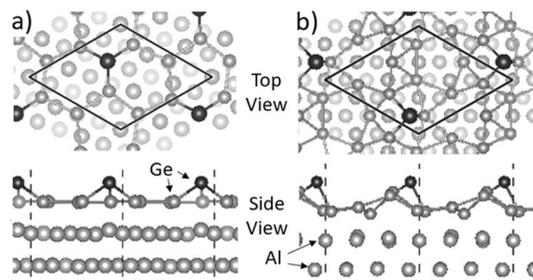


図 1 Al(111) 基板への Ge 蒸着により形成される (a) $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 周期構造と (b) 3×3 周期構造の構造モデル。

光法による解析を行った。この系は既に5報以上の報告例があり、いずれも Ge の六員環4つが単位胞となっている構造を報告していた。しかし、我々は低速イオン散乱分光法で構造を直接的に調べることで、この構造が9個の Ge 原子のネットワーク構造の上に1つの Ge アドアトムが存在する構造であることをつきとめた(図1b)。この結果は Physical Review B 誌に投稿中である。

一方、層状半導体のセレン化インジウム(InSe)基板上での Ge シートのファンデルワールスエピタキシーの実験では、10nm 程度の2次元島構造は形成できるものの、それ以上のサイズでは3次元島構造(Ge 微結晶)を形成することがわかった。このため、InSe 基板上ではデバイス利用に値する大面積ゲルマニウムの作製は困難であると結論づけた。

(2) VO₂ 薄膜の作製方法は r 面サファイアを基板としたパルスレーザー蒸着(PLD)法が一般的に用いられているが、最近ミスト CVD 法でも作製できることが京都大学のグループから報告された。ミスト CVD 法による成長の場合、PLD 法で形成される(110)面成長ではなく(231)面が成長する。(231)面はサファイアの r 面との格子不整合が(110)面よりも小さいため、高品質な膜が得られる可能性がある。我々はイオン散乱分光法を用いてこの表面構造を解析した。その結果、表面は酸素原子で終端されていることを見出し(図2)ミスト CVD 中の VO₂ 薄膜成長メカニズムを提案した。本内容は既に学会発表を行い、論文投稿準備中である。今後はミスト CVD で成長した VO₂ 薄膜の FET デバイス作製を進めていく予定である。

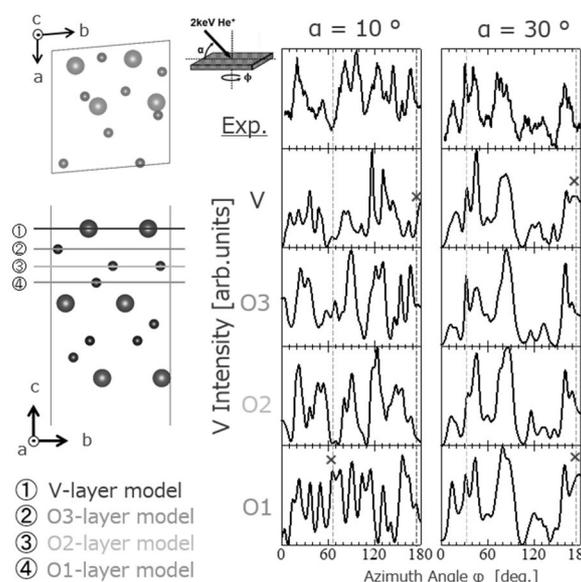


図2 ミスト CVD で作製した VO₂(231)薄膜表面で取得した直衝突イオン散乱分光法による V 原子からの散乱強度の方位角依存性(O3 が実験値とよく一致)。

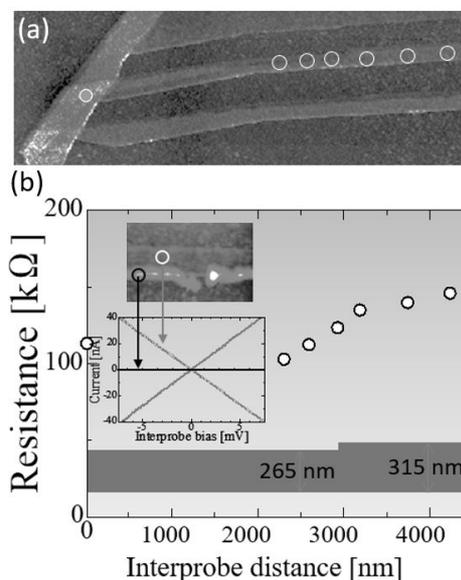


図3 (a) リボン状グラフェンの原子間力顕微鏡像と電気伝導特性計測時の電極探針接触位置(O). (b) 2 探針間抵抗の距離依存性。

(3) ナノスケールの電気伝導特性を測定する際は、一般的に電子線リソグラフィを用いて対象材料に配線を形成して測定を行う。この方法は、対象材料の平均的な伝導特性を得るのには向いているが、欠陥やドメイン境界など局所構造による影響を評価することはできない。本研究ではこれを計測できる装置として2探針走査プローブ顕微鏡を導入した。予備実験としてリボン状グラフェンなどの電気伝導特性評価を行うことで動作確認を行った(図3)。今後は VO₂ や後述のゲルマニウムの局所電気伝導特性の計測に利用していく予定である。

(4) ゲルマニウムは CaGe₂ を低温の濃塩酸に浸漬することで作製でき、電子移動度が室温で約 18,000cm²/Vs と高いことが予測されている。しかし、これまでのところ報告されている室温移動度は 200cm²/Vs 程度で結晶 Si にも劣るため、移動度の向上が求められている。本研究ではゲルマニウム薄膜にソース、ドレイン電極として設置する金属の種類を変えたときの電界効果トランジスタ(FET)特性への影響を調べた。金属には仕事関数の低い方から、Al、Ti、Ni、Pd の各金属を用いた。Ti や Al はゲルマニウムの仕事関数よりも低いため、本来なら p 型の特性を示すと予想されたが、いずれの場合にも n 型の FET 特性を示した。エネルギー分散型 X 線分光測定による検証の結果、ゲルマニウムを得る際の原材料である CaGe₂ に含まれる Ca が残留していることが示唆された。

さらに FET 特性の温度依存性を調べて詳細な解析を行った結果、オフ状態(電荷中性点付近)では高温ほど抵抗が下がり、オン状態(正ゲート電圧)では、これが逆転することがわかった。実験的に見積もったショットキー障壁は、Al 電極で 0.12 eV、Ni 電極で 0.17 eV であり、予想通

り仕事関数の低い Al の方が低い値となった。一方、室温における電流のオン/オフ比は、Al 電極で約 300、Ni 電極では約 4000 と 1 ケタ以上の違いが見られた。この原因は、以下のように考えられる。

オフ状態では電極界面のキャリア移動が熱電子放出によるため仕事関数の低い Al 電極の方が低抵抗となる。

オン状態ではトンネル電流が支配的となり、障壁厚さが薄い Ni 電極の方が低抵抗となる。

以上のことから、ゲルマナン FET の電極として Ni が適していると結論づけた。本内容は投稿論文として投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroshi Tabata, Hiroaki Matsuyama, Taishi Goto, Osamu Kubo, Mitsuhiro Katayama	4. 巻 15
2. 論文標題 Visible-Light-Activated Response Originating from Carrier-Mobility Modulation of NO ₂ Gas Sensors Based on MoS ₂ Monolayers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 2542-2553
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.0c06996	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Seiya Suzuki, K. Kanishka H. De Silva, Masamichi Yoshimura, Tomonobu Nakayama	4. 巻 59
2. 論文標題 Segregation of metallic germanium atoms at the graphene/metal interface toward germanene growth	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SN1004-1_6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab840c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Satoshi Endo, Osamu Kubo, Noriharu Nakashima, Seiya Iwaguma, Riku Yamamoto, Yoshinari Kamakura, Hiroshi Tabata, Mitsuhiro Katayama	4. 巻 11
2. 論文標題 3x 3 germanene on Al(111) grown at nearly room temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 015502_1~4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/APEX.11.015502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroyuki Kagitani, Seijiro Kinoshita, Osamu Kubo, Kazuki Takahashi, Hiroshi Tabata, Mitsuhiro Katayama	4. 巻 16
2. 論文標題 Structural Analysis of Self-Assembled Platinum-Silicide Nanostructures on Si(001) Using Ion Scattering Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 66~71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2018.66	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 前田 青輝、中山 瑛太、田畑 博史、久保 理、片山 光浩、木村 信、股村 雄也、池之上 卓己
2. 発表標題 r面サファイア基板上にミストCVD法で作製したVO ₂ 薄膜の表面構造解析に関する研究
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古沢 侑也、山本 陸、久保 理、田畑 博史、片山 光浩
2. 発表標題 FET特性に向けた大面積ゲルマニウム薄膜の堆積法の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保 理、丹波 大樹、尾坂 駿、織田 真也、田畑 博史、片山 光浩
2. 発表標題 R面サファイア上にミストCVDで作製した α -Ga ₂ O ₃ 薄膜の表面構造解析
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Osamu Kubo, Daiki Tamba, Shun Osaka, Masaya Oda, Hiroshi Tabata, Mitsuhiro Katayama
2. 発表標題 Ion Scattering Spectroscopy of α -Ga ₂ O ₃ Grown on r-plane Sapphire by Mist Chemical Vapor Deposition
3. 学会等名 32th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保 理、遠藤 聡、佐藤 仁、宮本 幸治、木下 盛治郎、菅原 隆志、田畑 博史、奥田 太一、片山 光浩
2. 発表標題 Al(111) 7×7周期ゲルマネンの電子バンド構造
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Osamu Kubo
2. 発表標題 Electronic properties of silicene and germanene on metal substrates
3. 学会等名 ポストグラフェン材料のデバイス開発研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Osamu Kubo, Satoshi Endo, Hitoshi Sato, Koji Miyamoto, Seiji Kinoshita, Ryuji Sugahara, Hiroshi Tabata, Taichi Okuda, Mitsuhiro Katayama
2. 発表標題 Analysis of electronic band and atomic structure of germanene formed on Al(111)
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiji Kinoshita, Osamu Kubo, Hiroyuki Kagitani, Ryuji Sugahara, Hiroshi Tabata and Mitsuhiro Katayama
2. 発表標題 Structural Analysis of Germanene on Al(111) by Ion Scattering Spectroscopy
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保 理、木下 盛治朗、佐藤 仁、宮本 幸治、遠藤 聡、菅原 隆志、田畑 博史、奥田 太一、片山 光浩
2. 発表標題 Al(111)3×3超周期ゲルマネンの角度分解光電子分光計測
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩熊征也、山本陸、遠藤聡、新宮勇、田畑博史、久保理、片山光浩
2. 発表標題 セレン化インジウム表面の原子配列評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Seijiro Kinoshita, Hiroyuki Kagitani, Kazuki Takahashi, Hiroshi Tabata, Osamu kubo, Mitsuhiro Katayama
2. 発表標題 Structural Analysis of Pt ₂ Si Nanowire Grown on Si(100)
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Endo, Osamu Kubo, Noriharu Nakashima, Hiroshi Tabata, Mitsuhiro Katayama
2. 発表標題 Scanning tunneling microscopy study of 3×3 germanene on Al(111) grown at nearly room temperature
3. 学会等名 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田畑 博史 (Tabata Hiroshi) (00462705)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	
研究分担者	中山 知信 (Nakayama Tomonobu) (30354343)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・副拠点長 (82108)	
研究分担者	片山 光浩 (Katayama Mitsuhiro) (70185817)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	森 伸也 (Mori Nobuya) (70239614)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
連携研究者	新ヶ谷 義隆 (Shingaya Yoshitaka) (40354344)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス研究拠点・MANA研究者 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------