

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（C）（一般）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560352

研究課題名（和文） グラフェンを用いた GaN 表面安定化の研究

研究課題名（英文） Surface passivation of GaN by graphene layers

研究代表者

塩島 謙次（SHIOJIMA KENJI）

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70432151

研究成果の概要（和文）：未結合手をもたない原子層オーダーの薄いグラフェン表面保護膜を GaN 表面に形成する構造を提案し、GaN 系電子デバイスの高駆動力化、高速化、高集積化を推進すること目的とする検討を行った。SiC 基板上から転写することによる数ミリ角の大面積高品質グラフェン膜の形成、および酸素プラズマを用いたエッチング技術の確立を達成し、グラフェンを介在したショットキー電極で障壁高さが低下することを示した。

研究成果の概要（英文）：We proposed a new technology for surface passivation of GaN by graphene layers, which have no dangling bonds on the surface, in order to improve electron device characteristics. Large area transfer of the graphene layers from SiC substrates on GaN was succeeded, and oxygen plasma etching process was established. We found Schottky barrier lowering by inserting the graphene layers into Ni/GaN interfaces.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子デバイス・電子機器

キーワード：グラフェン、表面保護、電子デバイス、GaN

## 1. 研究開始当初の背景

近年、従来半導体材料（Si, GaAs, InP 等）に替わり、絶縁破壊耐圧が大きく、高温でも化学的に安定で、飽和電子速度の大きいワイドバンドギャップ半導体材料、特に GaN が高出力、高速、高温動作デバイスの実現化研究が盛んに行われている。また、微細化に伴う内部電界の増加を許容できるので、Si を凌ぐ微細素子の実現も将来期待されている。

GaN 系電界効果トランジスタ（FET）は

AlGaIn/GaN ヘテロ構造により 2 次元電子ガスチャネルを形成する高電子移動度トランジスタ（HEMT）をとっている。チャネル中のキャリアは AlGaIn/GaN の分極効果により誘起しているため、チャネル表面に界面準位の少ない保護膜を形成することが必要である。また、素子の駆動力（相互コンダクタンス）向上にはソース抵抗の低減が必修である。本研究ではグラフェンを用いることにより原子層オーダーの表面保護膜を実現し、高駆

動力、高速化に有利な新しいデバイス構造を提案する。グラフェンは炭素原子が2次元的に $\pi$ 結合しシート状をなしているため非常に薄く、浮遊容量が低減される。ダングリングボンドがなく、且つ導電性があるため、表面を安定に保護、シールドする。よって、電流コラプス、ソース抵抗の低減に寄与することが期待される。また、放熱性にも優れている。また、本研究では炭素膜が必ずしも1-2原子層厚ではなく、それよりも厚くても目的を達成できるという許容度がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は原子層オーダーの薄い表面保護膜を形成した構造を提案し、GaN系電子デバイスの高駆動力化、高速化、高集積化を推進することである。グラフェン膜の形成、プロセス技術を確立し、基礎物性の理解、デバイス実証を成果として示すことが本研究の構想である。

(1) 電子ビーム蒸着法により GaN 基板上に堆積を行い、ラマン分光法、AFM、SEMにより数原子層で大面積な膜が形成できることを明らかにする。

(2) 高温熱処理を行ない、GaN 基板との密着性が優れ、チャンネルのキャリアが安定であることを SEM 観察、渦電流法により明らかにする。

(3) オーミック電極/グラフェン、及びグラフェン/GaN チャンネル界面の電気的特性を評価し、低抵抗なソース電が形成できることを明らかにする。

(4) 酸素プラズマによるエッチング特性を評価し、加工性を明らかにする。

(5) 周辺技術として、 $p$ - $n$ -GaN 表面や炭素混入の影響も検討する。

## 3. 研究の方法

(1) グラフェン膜の形成：グラフェン膜の簡易的な形成法としてテープで層状グラフェン塊から数原子層を剥がし、半導体状に転写する方法（スコッチテープ法、数  $100\mu\text{m}$  大）があるが、基板全面に膜を形成することは困難であることを実験的に確かめている。そこで、本研究では結晶性のそろった炭素塊（Highly Oriented Poly Graphite）をソースとし、電子ビーム蒸着する手法を用いる。通常の金属膜形成と同様に大面積に堆積でき、オンゲストローム単位で膜厚の制御が行える。すでに HOPG が電子ビーム照射で昇華し、蒸着を行えることを確認している。必要に応じて、炭素膜を焼結することも考えられる。

もし電子ビーム蒸着により良質な膜が得られない場合は、粉末グラフェンを入手し、溶剤に溶いて懸濁液とし半導体表面全体に塗布する手法、または SiC 上に昇華法で形成されたグラフェン膜を転写する形成を試みる。

(2) 膜質の評価：SiO<sub>2</sub>/Si 基板の上に形成されたグラフェンは非常に薄いためノマルスキー顕微鏡観察でモワレ模様を示す。低倍率で、膜厚、密着度を評価できる。微視的な観察としては、AFM、ラマン分光法を用いる。特に、ラマン分光法はグラフェン膜厚により特有なピークシフトを示し、2次元観察法として有効である。

(3) プロセス適応性、デバイス実証：ソース電極部分の電気的特性、酸素プラズマによるドライエッチング加工性を検討する。必要に応じて、金属/グラフェン/GaN 構造の界面準位も評価する。

## 4. 研究成果

(1) 蒸着法によるグラフェン膜の形成と評価：炭素薄膜を電子ビーム蒸着法により堆積することを行った。蒸着源にHOPG、及びアモルファスカーボンを用いた場合、いずれも0.1 Åの低レートで蒸着が可能であることが分かった。電気的測定の結果から、少なくとも膜厚10 Å以上で連続した膜を堆積出来る事が確認できた。膜質はas-depositedで高抵抗なアモルファスカーボンである。熱処理によって結晶化が進み導電性を示した。700°Cの熱処理で炭素膜のシート抵抗が極小値となった。金属/炭素薄膜界面の接触はTi, Ni共にオーミック特性を示した。金属/炭素薄膜/GaN, AlGaIn/GaN HEMT構造では整流特性を示しNi電極での障壁高さは0.525eVであった。電流-電圧特性に金属の仕事関数依存性がみられ、炭素薄膜のバンド構造が金属に近いものであると推測された。

(2) 転写法によるグラフェン膜の形成と評価：SiC基板を真空中で加熱し表面にグラフェン膜が形成された試料にTi薄膜、およびPMMA膜を形成しグラフェン膜を引きはがした。その後、グラフェン膜をn-GaN基板の上に圧着し、Ti、及びPMMA膜を除去することにより、世界で初めてGaN上転写に成功した。ラマン分光法測定により、転写されたグラフェンの厚さは1-2原子層であり、良好な膜質が得られた。転写されたグラフェン膜の大きさは50 μm大であり、簡易的な膜評価、素子形成が可能なレベルに達した。この結果を受けて、Ni電極を蒸着し、Ni/グラフェン/n-GaN構造のショットキーダイオードを作製した。

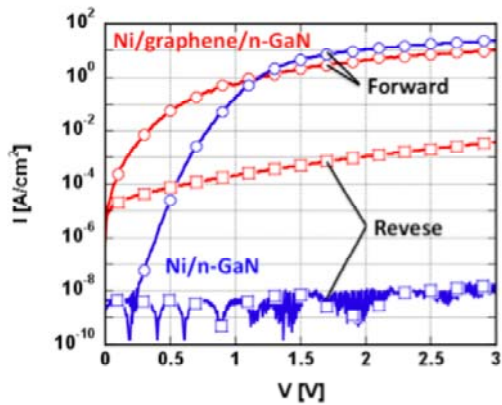


図1、グラフェンを挿入したNi/n-GaNショットキーの電流—電圧特性。

Niとn-GaN界面にグラフェンが挿入されることによりエネルギー障壁高さが0.38eVも低下した。この結果は低接触抵抗オーミック電極を形成できる可能性を示すものである。

(3) プロセス技術の確立：①大面積化：従来法に加えて、結晶性が良好なキッシュグラファイトを剥離しGaN上に転写する方法も検討した。粘着シートで簡易的にグラフェンがキッシュグラファイトから剥離できるという利点があるが、転写される面積が50 μm大であり、本検討にはこの手法は適さないことが判明した。従来法ではPMMAをベーク中に気泡が入り、大面積転写を妨げることが問題になっていた。そこで、PMMAの代わりにフォトレジストを用いて低温でベークを行うことにより、この問題を解決した。最大2 x 4 mmのグラフェン膜をSiCから剥離することに成功した。



図2、剥離されたグラフェン膜の光学顕微鏡写真。

②電極形成の量産化：従来は転写されたグラフェンに狙いをつけて、アルミ箔にピンホールを設け、電極を蒸着していた。この手法では1つのドメインに1-2個の電極しか形成できず、面積も大きい。そこで、直径100 μmの径の小さな電極を密に並べたメタルマスクを用いて蒸着を行った。この結果、10個程度の電極が同一ドメインに形成できた。  
③加工技術：この結果、酸素プラズマによるグラフェン膜の除去をラマン測定だけでなく、電極間の電気的特性を測定することにより評価が可能となった。電流-電圧特性、容量測定において、1分間の酸素プラズマ処理で電極間の分離が確認された。

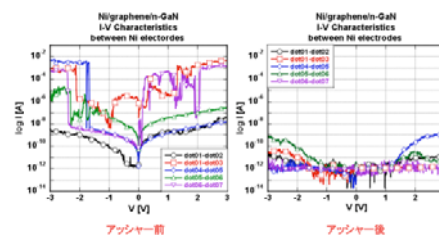


図3、グラフェン膜を除去する前後のNi電極間のI-V特性。

(4) 課題と展望：グラフェン膜のプロセス適合性（GaN上への形成、酸素プラズマによる加工性）が実証でき、初期的な電極特性を得た。FET構造への適応は遅れをみせたことが課題として挙げられる。その理由として、グラフェン膜の大面積転写が1-2 mm程度にとどまったこと、GaNとの密着性が悪くプロセス中に剥離したことが挙げられる。

本研究ではGaN基板上にグラフェンを形成する一通りのプロセス技術が機能する見通しがついた。また、本検討ではGaN表面、電極界面の理解も進めており、表面処理技術との組み合わせも研究の幅を広げるものと思われる。更に今後は他の半導体を用いて実験を行うことが、グラフェン介在電極の更なるポテンシャルを見だし、電流輸送機構を網羅的に理解することに繋がるとと思われる。

##### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計9件)

1. U.Honda, Y.Yamada, Y.Tokuda, K.Shiojima, "Deep levels in n-GaN Doped with Carbon Studied by Deep Level and Minority Carrier Transient Spectroscopies", Japanese Journal of Applied Physics (JJAP), 査読有り, vol 51, pp. 04DF04-1, -4 (2012).  
DOI: 10.1143/JJAP.51.04DF04

2. Md. Tanvir Hasan, Md. Rejvi Kaysir, Md. Sheraju Islaml, Ashraful G. Bhuiyan, Md. Rafiqul Islam, A. Hashimoto and A. Yamamoto, "2DEG properties in InGaN/InN/InGaN-based double channel HEMTs", 査読有り, Phys. Status Solidi (C), vol 7, 1997-2000 (2010).  
DOI: [10.1002/pssc.200983608](https://doi.org/10.1002/pssc.200983608)

3. Md. Sherajul Islam, Sakib M. Muhtadi, Md. Tanvir Hasan, Ashraful G. Bhuiyan, Md. Rafiqul Islam, A. Hashimoto and A. Yamamoto, "AlN/InN metal oxide semiconductor heterostructure field effect transistor", 査読有り, Phys. Status Solidi (C), vol 7, pp. 1983-1987 (2010).  
DOI: [10.1002/pssc.200983597](https://doi.org/10.1002/pssc.200983597)

4. K. Kisoda, S. Kamoi, N. Hasuike, H. Harima, K. Morita, A. Hashimoto and S. Tanaka, "Few-layer epitaxial graphene grown on vicinal 6H-SiC studied by DUV Raman spectroscopy", 査読有り, Applied Physics Letters, vol 97, p. 033108, (2010).  
DOI: [10.1063/1.3466150](https://doi.org/10.1063/1.3466150)

5. A. Hashimoto, H. Terasaki, A. Yamamoto, S. Tanaka, "Electron Beam Irradiation Effect for Solid C<sub>60</sub> Epitaxy on Graphene", 査読有り, Diamond & Related Materials, vol 18, pp. 388-391 (2009).  
<http://www.sciencedirect.com/science/journal/09259635/18/2-3>

6. 塩島謙次, "GaN 電子素子特性に結晶欠陥が与える影響", 査読有り, 結晶成長学会誌, vol 36, pp. 214-221 (2009).

7. H. Makino, N. Ishikawa, K. Shiojima, M. Kuzuhara, "Theoretical Investigation of GaN-Based Diodes with a Recessed Composite Schottky-Barrier Structure", 査読有り, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 48, pp. 04C103-106 (2009).  
DOI: [10.1143/JJAP.48.04C103](https://doi.org/10.1143/JJAP.48.04C103)

8. Hironari Chikaoka, Yoichi Takakuwa, Kenji Shiojima, Masaaki Kuzuhara, "Simulation of tunneling contact resistivity in non-polar AlGaIn/GaN Heterostructures", 査読有り, IEICE Trans. Electron. E92-C, pp. 691-695 (2009).  
DOI: [10.1143/JJAP.48.04C103](https://doi.org/10.1143/JJAP.48.04C103)

9. Yoshihiro Fukushima, Keita Ogisu, Masaaki Kuzuhara, Kenji Shiojima, "I-V and C-V characteristics of rare-earth-metal/p-GaN Schottky contacts", 査読有り, physica status

solidi (c), vol. 6, pp. S856-859 (2009).  
DOI: [10.1002/pssc.200880857](https://doi.org/10.1002/pssc.200880857)

[学会発表] (計 36 件)

1. Kenji Shiojima, Toshifumi Takahashi, Naoki Kaneda, Tomoyoshi Mishima, Takashi Kajiwara, and Satoru Tanaka, "Electrical characteristics of surface stoichiometry controlled p-GaN Schottky contacts", the International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (IsPlasma2012), 2012年3月7日, Aich, Japan

2. 山田悠二郎, 長谷川晶一, 南部大翔, 本田銀熙, 徳田 豊, 塩島謙次, "P型 GaN 中の深い準位の評価" 第20回 SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会, 2011年12月8日, 名古屋市。

3. U. Honda, Y. Yamada, Y. Tokuda, K. Shiojima, "Deep levels in n-GaN Doped with Carbon Studied by Deep Level and Minority Carrier Transient Spectroscopies", International conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2011年9月26日, Nagoya, Japan.

4. 田中浩太郎, 下辻康広, 橋本明弘, 塩島謙次, 田中悟 "GaN 上への大面積グラフェン転写およびグラフェン挿入による電極の低抵抗化", 平成23年度電気関係学会北陸支部連合大会, 2011年9月17日, 福井大学

5. K. Shiojima, K. Demise, "Evaluation of Mg-doping-concentration dependence for Ni/p-GaN Schottky contacts", 9th International Conference Nitride Semiconductors (ICNS-9), 2011年7月13日, Glasgow UK.

6. K. Kodama, S. Tanaka, A. Yamamoto, and A. Hashimoto, "RF-MBE Growth of GaN and InN on Epitaxial graphene Substrate", 9th International Conference Nitride Semiconductors (ICNS-9), 2011年7月13日, Glasgow UK.

7. K. Tanaka, Y. Shimotsuji, S. Tanaka, A. Hashimoto, and K. Shiojima "Graphene formation on GaN substrates and electrical characteristics of metal/graphene/GaN structure", Graphene 2011, 2011年4月11日, Bilbao Spain.

8. T. Ishida, Y. Shimotsuji, R. Kajiwara, S. Tanaka, and A. Hashimoto, "Repair for Process-induced Defects of Transferred Graphene", Graphene 2011, 2011年4月11日, Bilbao Spain.

9. Y. Shimotsuji, T. Ishida, K. Morita, S. Tanaka, and A. Hashimoto, “Large Area Transfer of Epitaxial Graphene”, Graphene 2011, 2011年4月11日, Bilbao Spain.
10. [招待講演] 塩島謙次、“化合物系電子デバイス新技術”、(独) 日本学術振興会「半導体界面制御技術」第154委員会研究会、2010年11月25日産総研臨海副都心センター別館11階
11. A. Hashimoto, “A New Transfer Process of Epitaxial Graphene” (Invited), 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2010年11月10日, Kokura, Japan
12. H. Kotake, Y. Shimotsuji, A. Yamamoto and A. Hashimoto, “RF-MBE growth of InN on HOPG substrate”, 16<sup>th</sup> Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy (MBE 2010), 2010年8月26日, Berlin, Germany
13. Y. Shimotsuji, A. Yamamoto and A. Hashimoto, “A roll of low-temperature MEE buffer layer in m-plane GaN growth on m-plane ZnO substrate”, (MBE 2010), 2010年8月26日, Berlin, Germany
14. [招待講演] 塩島謙次、“GaN系電子デバイスの信頼性に与える欠陥の影響”、(独) 日本学術振興会「結晶加工と評価技術」第145委員会第121回研究会、2010年2月23日明治大学 駿河台キャンパス
15. A. Hashimoto, H. Terasaki, K. Morita, S. Tanaka and H. Hibino, “A Breakthrough Toward Wafer-size bi-layer Graphene Transfer”, MRS 2009 Fall Meeting, Symp. L5.2, 2009年11月30日, Boston, USA
16. N. Kunishio, K. Shiojima, K. Akiyama, Y. Yamada, Y. Tokuda,,” Observation of the effect of carbon in defect formation for MOCVD grown n-GaN on SiC substrates”, International Conference Nitride Semiconductors-8 (ICNS-8), 22 Oct. 2009 ,Jeju Korea
17. Y. Shimotsuji, A. Yamamoto and A. Hashimoto, “RF-MBE Growth on Vicinal Sapphire Substrate using Migration Enhanced Epitaxy”, International Conference Nitride Semiconductors-8 (ICNS-8), 23 Oct. 2009 ,Jeju Korea
18. A. Hashimoto, H.Terasaki, K. Morita, H. Hibino and S. Tanaka, “A breakthrough toward

wafer-size bi-layer graphene transfer”, Technical Digest of International Conference on Silicon Carbide & Related Materials 2009, (ICSCRM2009), Nurnberg, Germany

19. A. Hashimoto, H. Terasaki and S. Tanaka, “Double resonant Raman spectra of a large area epitaxial graphene transferred from vicinal Si-face SiC substrate”, Delegate Manual of 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (DIAMOND2009), 2009年9月10日, Athens, Greek

その他 17件

[図書] (計1件)

木浦成俊編集、塩島謙次他 32名分著 “化合物半導体大全”、株式会社電子ジャーナル、2009年2月13日、第2編第6章第3節、pp. 76-79, ” GaN 電子デバイス製造技術”。

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

平成 23 年度電気関係学会北陸支部連合大会優秀発表賞、田中浩太郎・下辻康広・橋本明弘・塩島謙次(福井大院工)・田中悟(九州大工)、“ GaN 上への大面積グラフェン転写およびグラフェン挿入による電極の低抵抗化”、2011年9月17日福井大、D.集積回路設計・素子セッション

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩島 謙次 (SHIOJIMA KENJI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：70432151

(2) 研究分担者

橋本 明弘 (HASHIMOTO AKIHIRO)

福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10251985

(3) 連携研究者

無し