

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560369

研究課題名(和文) グラフェン膜の介在による電極特性の制御とその2次元評価

研究課題名(英文) 2-dimensional mapping of graphene-inserted metal contacts

研究代表者

塩島 謙次 (Shiojima, Kenji)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70432151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：表面構造が安定しているグラフェン層を金属/半導体界面に挿入し電気的特性を制御することを本研究の目的としている。グラフェン層を大面積で均一に半導体表面に堆積することが困難なため、電極面内の2次元評価法として顕微光応答法を新たに立ち上げた。Ni/n-GaN構造ではグラフェン層が介在している部分ではショットキー障壁高さが低くなることが明らかになった。本電極構造を用いると、低抵抗なオーミック電極がn形GaNに対して形成される可能性が示唆される。

研究成果の概要(英文)：We proposed new contact structure, inserting a graphene layer between metal and semiconductor to control the electrical characteristics. Since the size of the graphene layer is so small to cover the entire contact, we developed scanning internal photoemission microscopy for 2-dimensional mapping. We investigated Ni/graphene/n-GaN structure and found that graphene-inserted regions showed smaller Schottky barrier height. These results tell us that this structure is a candidate for better ohmic contacts to n-GaN.

研究分野：金属/半導体界面の評価

キーワード：窒化ガリウム グラフェン ショットキー電極 2次元評価

1. 研究開始当初の背景

金属/半導体界面研究の歴史は長く、これまでにいくつものモデルが界面物性に対して提唱されている。化合物半導体においては、Si 超薄層の形成、硫黄処理、純水超音波処理等の表面処理法が提唱され、金属/半導体界面準位の低減が試みられた。界面準位が大幅に低減すると、金属/半導体界面のエネルギー障壁は金属の仕事関数に依存し、制御されるはずである。しかし、現状の処理法では特性制御は実現しておらず、経験的な手法で電極形成がなされている。近年、GaN 系ワイドバンドギャップ半導体が、青色発光デバイス、パワーエレクトロニクス応用に注目され、実用化している。しかし、バンドギャップの増加に伴い、金属/半導体界面のエネルギー障壁も増加するため、p,n 形両方に対して低抵抗な電極の形成が課題となっている。n 形GaN に対する電極の接触抵抗はSi, GaAs の従来半導体の場合に比べ、約2 桁高い。p 形においてはアクセプターであるMg の活性化率が低く、更に困難である。これらの現象はレーザーダイオードのしきい値電圧の増加、電極での発熱、電力消費、信頼性の低下を招き、実用化が進んでいるものの、GaN 系半導体の本来の特性を十分に発揮できていない。

我々は金属/GaN 界面の基礎物性の評価をp,n 形両方に対して行い、系統的な理解を1997 年から行っている。その結果、GaN 表面でのフェルミレベルのピンギングが強く、3.4eV のバンドギャップがn 形に対する障壁高さ約1eV とp 形に対する約2.4eV に振り分けられていることが判明した。この強いピンギングの原因は表面近傍に局在する表面準位であることを明らかにした。この表面準位はエネルギーが連続的に分布しているのではなく、単一準位の形態を取っている。よって、単純な構造をした表面欠陥を低減、パッシベーションすることが電極特性を制御する鍵であると考えている。また、半導体表面に熱や粒子飛来による損傷を与えないソフトな電極堆積技術も重要である。

2. 研究の目的

本研究は表面に未結合手が無い安定した構造をもつグラフェン膜を半導体上に形成し、原子オーダーの表面保護膜を実現することに着目している。金属/グラフェン/半導体構造を形成し、その電気的特性の制御を行うことが本研究の目的である。本研究では半導体基板上への大面積グラフェン膜の形成技術、半導体表面処理技術を検討し、電極の電気的特性を評価する。グラフェン膜の膜厚、結晶性に不均一性が懸念されるため、電極面内で集光ビームを走査する、2次元評価法を新たに立ち上げ、界面物性の理解を進める。本研究

は特に電極特性の制御が困難な窒化物半導体材料に対して実施し、低抵抗な電極の実現を最終目的とする。

3. 研究の方法

(1) グラフェン膜の形成と膜質の評価

我々はSiC 基板を真空中で加熱し、Si 原子を昇華させて表面に形成されたエピタキシャルグラフェンを用いた。エピタキシャルグラフェンを剥離、GaN 上に転写することにより、原子オーダーの表面パッシベーションを試みた。他の手法(CVD 法、スコッチテープ法等)に比べ、高品質で大面積な成膜が可能である。これまでに数ミリ角のグラフェン層をシリコン酸化膜上に転写することに成功している。

また、この手法がうまくいかないためのために、溶液中に溶いたグラフェン層を直接GaN 上に塗布する手法も検討した。炭素塊(HOPG)Highly Oriented Poly Graphite やキッシュグラファイト)を機械的に細かく粉碎し、更にテトラヒドロフラン(THF)溶液中で超音波により原子層オーダーにグラファイトを分解した。この溶液をGaN 上に塗布した後、加熱して、THF 溶液のみを蒸発させた。

グラフェン膜の評価はおもにラマン分光法により行った。特にグラフェン膜の周辺部(エッジ)の影響に着目した。更に、シミュレーションによりグラフェン膜中のフォノン分散も見積もった。

(2) 2次元評価法の構築

電極面内の2次元評価が行える顕微光応答法の実験系を新規に構築した。本手法は半導体側からバンドギャップ以下の光子エネルギーをもつ光を入射し光電流を測定する。入射光の波長を変えることにより障壁高さを得ることができる。電極面内で集光、走査することにより2次元像が得られる。外部から電界を印加せず、原理的に電極界面のキャリアのみを励起しているため、表面敏感な手法である。

光源は赤、緑、青色の半導体レーザーを用いた。レーザービームは対物界面に集光され、X-Yステージで移動することにより走査を行った。電極からの信号はロックインアンプにより検出され、データロガーを用いてコンピュータにデータが取り込まれる構成を取った。

(3) 金属/グラフェン/GaN 構造の評価

SiC基板上に昇華により形成されたグラフェンをGaN上に転写、または溶液分散により直接堆積することにより、グラフェン/GaN構造を形成した。次に、電子ビーム蒸着法によりNi電極をグラフェン上に堆積した。酸素プラズ

マにより、金属形成部分以外のグラフェン膜を除去し、金属/グラフェン/GaN 構造を形成した。

作製された電極は電流-電圧特性、容量-電圧特性、光応答特性の測定を行った。

4. 研究成果

(1) グラフェン膜の形成と膜質の評価

SiC 上への昇華法によるグラフェン形成は順調に進み、2 インチウエハー表面全体にグラフェンを形成することができた。更に、グラフェンの端面の構造とラマンスペクトルとの間に相関が見出され、簡易的にグラフェン膜質の評価が行えることが提案できた。しかし、GaN 基板上への転写においては、GaN 表面が疎水性あるため、困難であった。

そこで溶液分散法によりグラフェン膜を GaN 上に直接堆積した。図 1 は堆積後の光学顕微鏡像である。グラフェン上の各点でラマンス測定を行い(図 2)、スペクトルを解析した結果、点 A で 2~3 層、点 B で 2~4 層、点 C で 3~5 層のグラフェンの存在が確認出来た。

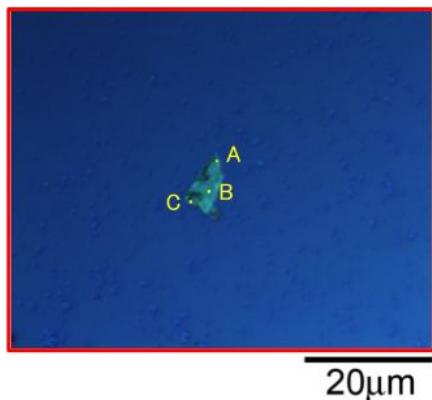


図 1, GaN 上に堆積されたグラフェン膜の金属顕微鏡像。

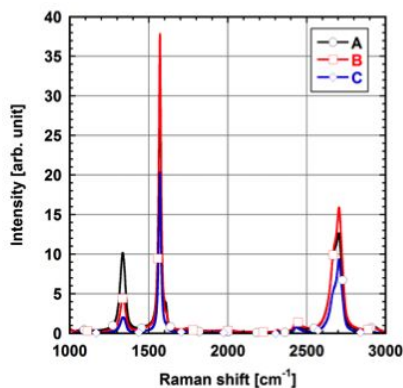


図 2, グラフェン膜からのラマンスペクトル。

(2) 2次元評価法の構築

顕微光応答法は初年度で立ち上げることができ、GaN, SiC ショットキーダイオードの熱劣化の評価をデモンストレーションすることができた。図 3 は Au/Ni/n-GaN の熱劣化を

評価した例である。界面反応と I-V 特性との相関が明らかとなり、この結果は Applied Physics Express 誌に採択された。

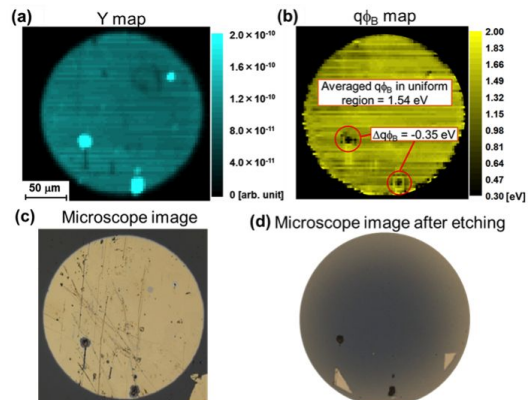


図 3, Au/Ni/n-GaN 構造における熱劣化の 2次元評価。

(3) 金属/グラフェン/GaN 構造の評価

図 4 に溶液分散法により作製した Ni/グラフェン/n-GaN 電極の構造を示す。この電極の I-V 特性を測定した結果(図 5)、通常の Ni/n-GaN 構造より整流性が小さく、グラフェン層が低障壁な相を形成していることが示唆される。

この試料を顕微光応答法で 2次元評価した結果を図 6 に示す。グラフェン膜が電極界面に部分的に存在し、その部分では光電流が増加、障壁高さが減少していることがわかる。I-V 特性の解釈と一致した結果が得られた。このように本手法はグラフェン膜を介在した電極の評価に適していることが確認出来た。

今後の課題として、グラフェンを電極一面に介在し接触抵抗の評価を行う、p 形 GaN でも同様な実験を行い物性の理解を深めることが挙げられる。

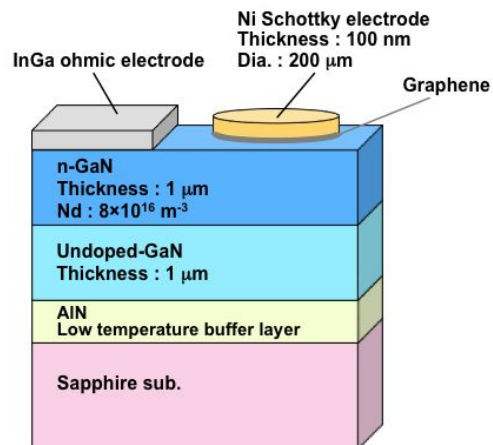


図 4, Ni/グラフェン/n-GaN 電極の構造。

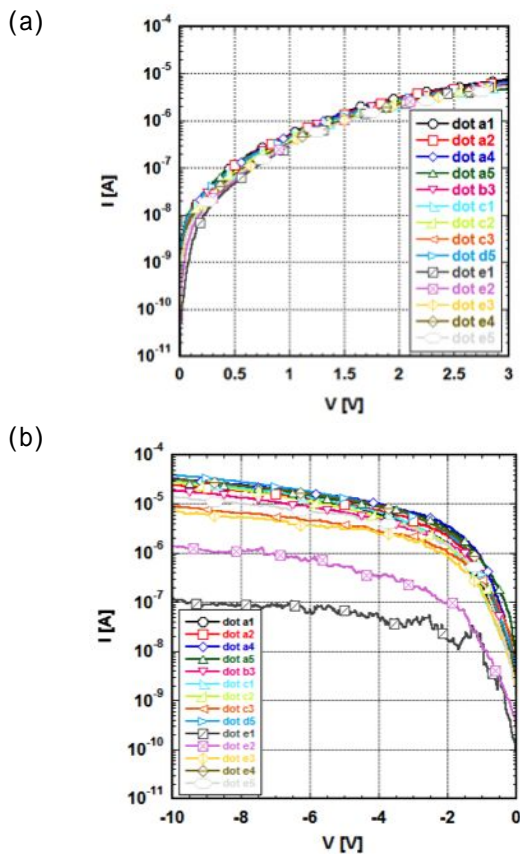


図 5 Ni/グラフェン/n-GaN 電極の(a)順方向、(b)逆方向 I-V 特性。

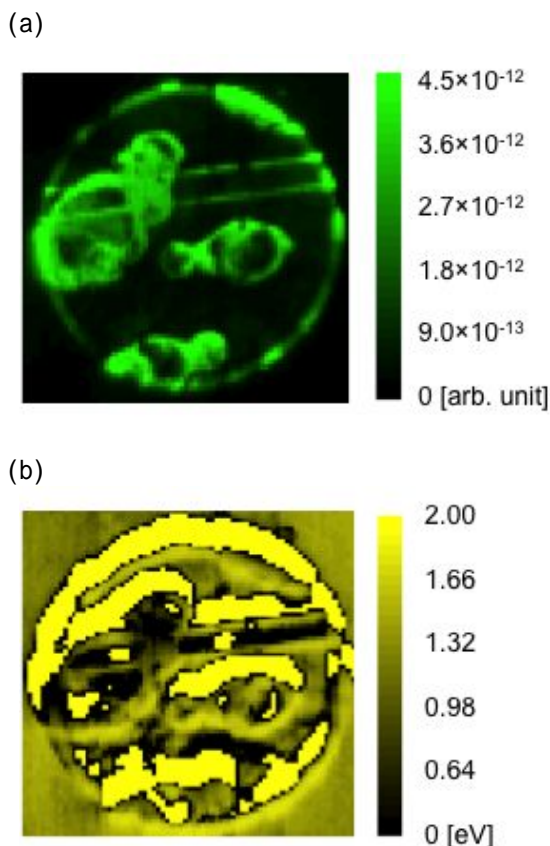


図 6、顕微光応答法による Ni/グラフェン/n-GaN 電極の(a)光電流、(b)障壁高さ像。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 24 件)

1. **Kenji Shiojima**, Shingo Yamamoto, Yuhei Kihara, Tomoyoshi Mishima, “Nondestructive imaging of buried interfaces in SiC and GaN Schottky contacts using scanning internal photoemission microscopy”, Applied Physics Express, 査読有り, vol. **8**, 046502-1 -4 (2015), 10.7567/APEX.8.046502

2. Shingo Yamamoto, Yuhei Kihara and **Kenji Shiojima**, “Mapping of inhomogeneity and thermal degradation of Au/Ni/n-GaN Schottky diodes using scanning internal photoemission microscopy”, physica status solidi (b) 査読有り, vol. **252**, 1017-1023 (2015), 10.1002/pssb.201451579.

3. Md. S. Islam, D. Tamakawa, S. Tanaka, T. Makino, **A. Hashimoto**, “Polarized microscopic laser Raman scattering spectroscopy for edge structure of epitaxial graphene and localized vibrational mode”, Carbon, 査読有り, vol. **77**, 1073-1081 (2014), 10.1016/j.carbon.2014.06.023.

4. Md. S. Islam, A. G. Bhuiyan, S. Tanaka, T. Makino, **A. Hashimoto**, “Polarized micro Raman scattering spectroscopy for curved edges of epitaxial graphene”, Appl. Phys. Lett., 査読有り, vol. **105**, 243103-1-4 (2014), 10.1063/1.4904469

〔学会発表〕(計 80 件) うち招待講演 7 件

1. Shingo Yamamoto, Yuhei Kihara, and **Kenji Shiojima**, “Mapping of inhomogeneity and thermal degradation of Au/Ni/n-GaN Schottky diodes using scanning internal photoemission microscopy”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2014, Aug. 27, 2014, Wroclaw, Poland.

2. (Invited) **Kenji Shiojima**, " Detail analysis of electrical characteristics of metal/low-Mg-doped p-GaN contacts ", 2nd Intensive Discussion of Growth of Nitride Semiconductors (IDGN-2), Nov. 30, 2014, Tohoku Univ., Sendai Japan.

3. (招待講演) **塩島健次**, “GaN 表面、界面、結晶欠陥の評価とデバイス特性への影響”, 第 24 回格子欠陥フォーラム「パワーデバイス開発のための格子欠陥評価・制御」、2014 年 9 月 11 日、かんぼの宿恵那、岐阜県恵那市。

4. Md. S. Islam, T. Makino, S. Tanaka and **A. Hashimoto**, “Vibrational Properties of Graphene Nanoribbons with Realistic Edge Structures”, The 15th IUMRS-ICA (International Union of Materials Research Societies, International

Conference in Asia), Aug. 26, 2014, Fukuoka Japan.

5. (招待講演) **塩島謙次**、中村成志、“GaN系材料表面・界面評価の進展 -基礎物性から出発するデバイス性能向上へのアプローチ-”、応用物理学会春期学術講演、2013年3月27日、神奈川工科大学。

〔図書〕(計 3件)

1. Seiichi Miyazaki, Matty R. Caymax, Siegfried Mantl, Masanobu Miyao, Junichi Murota, Toshio Ogino, Tsugunori Okumura, **Kenji Shiojima**, James C. Sturm, Shinichi Takagi, Akira Toriumi, Kastuyoshi Washio, Ya-Hong Xie, Shigeaki Zaima, Elsevier社発行, “Proceedings of the 8th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructure (ICSI-8) and the 6th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-VI)”, 2014年発行, 総ページ393のうち207-211, 258-261, 268-271ページを執筆。

2. **塩島謙次**、(株)電子ジャーナル社発行、“2014 GaNパワー/高周波デバイスの最新動向 徹底解説”、2014年、総66ページを執筆。

3. 木浦成俊編集、**塩島謙次**他 32名分著、株式会社電子ジャーナル社発行、“2013 化合物半導体技術大全 CD-ROM版”、2013年、総347ページ中の31-34、81-84ページを執筆。

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

1. “半導体変調素子”、**塩島謙次**、同左、特許、2012-283832、2012年12月27日出願、国内。

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等
福井大学大学院 工学研究科
電気・電子工学専攻 電子物性講座
塩島研究室のホームページ
<http://fuee.u-fukui.ac.jp/~shiojima/integrated.html>

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・教授
研究者番号：10251985

(3)連携研究者
無し