科学研究費助成事業

平成 2 7 年 6 月 1 9 日現在

研究成果報告書

機関番号: 12601 研究種目: 若手研究(A) 研究期間: 2012~2014 課題番号: 24686039 研究課題名(和文)状態密度の大きく異なるグラフェン・金属界面での電流注入の理解と制御 研究課題名(英文)Current injection at the graphene/metal interface with the large difference in DOSs

研究代表者

長汐 晃輔 (NAGASHIO, Kosuke)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号:20373441

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 20,200,000円

研究成果の概要(和文):コンタクト抵抗の低減には、グラフェン側の状態密度を上げる手法が重要となる。本研究で は、結合機構を正確に理解するために、金属が接触したときのグラフェンの状態密度を量子容量測定から抽出し、コン タクト抵抗率と状態密度の相関性を明確にした。金属種の違いによってグラフェンの状態密度変化は大きく異なること から、コンタクト金属の選択に明確な解を与えることができる。

研究成果の概要(英文): In order to reduce the contact resistance at the metal/graphene interface, it is important to increase the density of states in graphene. In this study, the density of states of graphene underneath a metal is estimated through a quantum capacitance measurement of the metal/graphene/Si02/n+-Si contact structure. The density of states of graphene in the contact structure is correlated with the contact resistivity meas-ured using devices fabricated by the resist-free process.

研究分野:半導体デバイス工学

キーワード: グラフェン コンタクト抵抗 状態密度

2版



1. 研究開始当初の背景

層状グラファイトから単層を取り出したグラフ エンは、ギャップがなく Ion/Ioff 比がとれない短所 があるが,直線の分散関係に起因して既存の 半導体の中で最も高い移動度のため注目を集 めている. しかしながら. トランジスタ利用を考え ると話題先行と言わざる負えない. 単層グラフェ ンにおいて 5nm 幅にナノリボン化しギャップを開 け 10⁶ 程度の Ion/Ioff は得られるが、 リソグラフィ の過程で欠陥が導入され移動度は~100cm²/Vs 程度でGeやIII-Vと競合するレベルにないという のが、これまでのグラフェンに対する認識である. しかしながら、2011 年春の MRS において P. Kim らのグループが2層グラフェンにおいて, 移動度 300,000cm²/Vs を維持したまま Ion/Ioff=10⁶ を報 告しており、トランジスタ特性の議論をスタート できるところまできた.

申請者は、次世代電子デバイスの革新的材 料として 2007 年秋以降グラフェンに着目してトラ ンジスタ応用を目指して研究を進めてきた、特 に、フェルミレベル近傍の状態密度が非常に小 さいため、グラフェンチャネルの特性がいくら優 れていてもコンタクト抵抗によって最終的なデバ イス特性が律速されることを指摘した [IEDM2009]. 1991 年のカーボンナノチューブの 発見以来 20 年が経つが, 電子デバイス応用へ のボトルネックはコンタクト抵抗であることを考 えると問題の重要性が認識できる. 最近注目を 浴びる高周波応用においても、潜在的に高いグ ラフェンのポテンシャルを最大限引き出すため の低抵抗コンタクトの実現は最重要課題の一つ という認識に至っている.本申請課題は、コンタ クト抵抗低減という難題に対する一つの解を与 えるものである.

2. 研究の目的

コンタクト抵抗の目標値,及び現状の値は?

まず, グラフェンを微細化した場合に将来的に 必要となるコンタクト抵抗率と現在の最高値を みておく. チャネル抵抗(*R_{ch}*)に対するコンタクト 抵抗(*R_c*)の割合が10%以下であればコンタクトを 無視できると仮定して計算した結果を図1 左に 示す. 100nm のチャネル長において, 10⁹Ωcm²



をきるコンタクト抵抗率(ρ_{cc})が必要となる. **図 1** 右に示すように精密測定により得た Ni における 最低値が~5×10⁻⁶ Ω cm² 程度であることを考える と4桁も低減する必要があり厳しい条件である. 半導体/金属, 金属/金属接合における典型値 10⁻⁷ Ω cm², 10⁻⁹ Ω cm² よりも低い値が必要となる. 以上のように、申請者は物性値としての面積規 格のコンタクト抵抗率を世界で初めて測定し、さ らに要求されるコンタクト抵抗率に対する指針を 示 した. [Nagashio et al., APL, 2010, **97**, 143514].

状態密度向上への策は?-研究目標-

アイデアとしては、コンタクトの部分だけグラ ファイトにして、チャネルの部分は単層とする構 造も考えられるが、既存の製膜手法とは適合し ない.新たなコンセプトによる状態密度制御の 提案には、コンタクト領域の理解が必要である。 再度図1右に示した抵抗率のゲートバイアス依 存性に着目すると、バックゲート FET 構造のため、 メタル直下のグラフェンのキャリア密度がゲート 変調していることを示唆している、しかしながら、 バックゲートからの静電ポテンシャルは,状態 密度の大きい金属によりスクリーニングされてし まうのではないかと直感的には考えられ、自明 ではない. そこで, 実際に金属直下のグラフェン が変調するかどうかを図 2(a)のようにチャネル 上に様々な長さの金属を乗せたデバイスを測定 した. 図 2(c)はグラフェンと金属の 2 層構造 (R_{G+M})のバックゲート依存性である. 金属は変調 しないため、この結果は金属直下のグラフェン の変調を示しており、世界で初めて実験的に示 した[IEDM2011 発表].本申請では、金属直下の グラフェンが変調する理由を解明し, 図 3 に示 す埋込電極により電極直下のグラフェンの状態 密度を向上させ、コンタクト抵抗を低下させるこ とを試みる.



3.研究の方法

<u>グラフェン/金属界面の清浄化及び極薄絶縁膜</u> 導入

大島らの実験[C. Oshima, et al., J. Phys., 1997, 9, 1.]及び理論計算[G. Giovanetti, PRL, 2008, 101, 026803.]から金属 Ni 上グラフェンでは強い π-d 結合が報告されており, 整合性が取れていない. 本実験において EB リソグラフィの欠点は, 有機 系のレジストを利用するため, レジスト残りを無 視できない点である. そこで 24 年度は, 図3 に 示すように SiN とカバーガラスを用いた透明ガラ スマスクを作成し, レジストフリーで任意のグラ フェン位置に電極作成できるシステムを構築す る. 逆に, 原子層堆積装置により極薄絶縁膜層 をグラフェン上に堆積させ, 金属電極/グラフェン 間距離を絶縁膜により変化させ, 電気測定を行 う. これにより金属/グラフェンの化学結合性に 関する知見を得る. 徹底的に清浄な界面を作り 界面特性を議論する.



金属/グラフェン/絶縁膜基板 混合相互作用の 理解

上記では、金属/グラフェン界面のみに着目して 記述してきたが、グラフェンは単原子層膜であ るが故、下地の絶縁膜基板との相互作用も含 めた混合の相互作用を考える必要がある、コン タクトの論文において、同じ電極金属を使ってい



にする.

4. 研究成果

金属直下のグラフェンの状態密度測定

【実験方法】 C₄'を抽出するために図 1(a)に示す 2 つのデバイス構造を比較した. 基板は高濃度 n型ドープ Siを用い,酸化膜を約4nmに薄膜化 することで全容量に対する量子容量の寄与を増 加させた. グラフェンに接触する金属は,グラフ ェンの2電子との相互作用という観点から非閉 設 s 軌道を持つ Au と非閉殻 d 軌道を持つ Niを 選択した. グラフェン/金属界面のレジスト残渣 の影響を除くため, Si 基板貫通窓に作成した PMMA マスクを用いたレジストフリープロセスに より抵抗加熱蒸着で金属電極を堆積した. 作製 したデバイスに関して,室温にて 1 MHz で C-V 測定を行った.



【結果と考察】図 1(c)(d)に C-V 測定結果を示す. デバイス(ii)に見られる Si 空乏層形成由来の容 量変調に加えて, デバイス(i)では Au, Ni 電極共



に Ca/に起因する容量低下が見られ, Au 電極の デバイスでは特に0V近傍で顕著な窪みを観測 した. 等価回路をもとに Ca'を抽出すると図 2 に 示すように, Au が接触したグラフェンはゲートバ イアスによって大きく変調し, Dirac point(DP)近 傍を除いて理想的なグラフェンの量子容量 C_aと 概ねー致した. 一方, Ni が接触したグラフェンは ゲートバイアスによる変調量が非常に限定され ており (図 2), 線形の分散関係が崩れている. これはグラフェンの『電子が, Auのs電子とは分 子間力による物理的結合をしており. Ni の d 電 子とは化学的な結合軌道を作るためと考えられ る. Au 電極デバイスに見られる DP 近傍の有限 な状態密度は、金属との物理的結合による空 間的なポテンシャル揺らぎに伴う状態密度の広 がりに起因すると考えられる. 空間的なポテン シャル揺らぎを正規分布として取り込んだ計算 結果と実験結果の比較から(図 3), Au-C 間距離 の分布に起因する DP のばらつきは 1 eV 程度以 下と見積もれる.

以上より、レジストフリー金属堆積により金属 とグラフェンの相互作用の違いが明確となった. これまで Ni 直下のグラフェンの変調が観察され ていた理由はレジストの影響であることがわか る.

レジストフリーでのコンタクト抵抗測定

【実験方法】 本実験において最も重要な点は, テープ法により転写したグラフェンの形状加工 を必要としないデバイス構造でコンタクト抵抗率 を測定できるかという点である.これまでのテー プによる転写において細長い短冊状のグラフェ ンが得られる頻度が高いことがわかっているの で, Transfer length Method (TLM)[3]が適応でき るデバイス構造を選択した.200 µm□の SiN メン ブレンマスクにプローブ用コンタクトパッドを含む TLM 構造を FIB にて作製し, SiO2/n⁺-Si 基板に転 写した 50µm 以上の長さの針状の単層グラフェ ンに対して位置合わせ及び金属電極の堆積を 行った.SiN メンブレンマスク及び作製したデバ イス写真を図 4 に示す.



【結果及び考察】 図 5 にレジストフリープロセス及び PMMA レジストを用いた従来の EB リソグラフィーにより作製した Ni 電極 TLM デバイスにおける2 端子抵抗のゲート電圧依存性の結果を示す. レジストフリーで作製したデバイスの方が, Dirac point のシフト及び抵抗の V_Gに対する非対称性が大きい.清浄界面の達成により, Ni/グラ

フェン/SiO2 間の相互作用が強くなり、電荷移動 領域がチャネル内に深く侵入し輸送特性にまで 大きく影響を与えていることがわかる.

Ni 電極における Dirac point シフトの観察は, TLM 解析におけるチャネルの輸送特性は全て の電極間で均一であるという測定条件に当ては まらない. それ故、4 端子測定によりコンタクト抵 抗率を見積もった.得られたコンタクト抵抗率と 図2において量子容量測定から見積もった状態 密度の最大値との関係を図 6 に示す. レジスト フリープロセスにより Ni/グラフェンの相互作用 は強くなり、状態密度はある程度増加したもの の,相互作用が弱いレジストプロセスではゲート 変調が容易なため状態密度が幾分大きくなる. このため、期待したほどコンタクト抵抗率の改善 が見られなかったものと考えられる. 一方, レジ ストフリーAu 電極では, 50 222m 程度と非常に低 い値を示した. この値は, これまで IBM が報告し ているコンタクト抵抗率に対する最低値[4]よりも 低い値である. 理想的な Au/グラフェン分子間 力距離に近く相互作用も非常に弱いためゲート 変調による状態密度増加が大きくコンタクト抵 抗率が減少したものと考えられる.







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 10 件)

1. K. Nagashio, R. Ifuku, T. Moriyama, T. Nishimura,

and A. Toriumi, "Intrinsic graphene/metal contact", IEEE International Electron device meeting (IEDM) Tech. Dig. 2012, 68.

- R. Ifuku, <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura, and A. Toriumi, "The density of states of graphene underneath a metal electrode and its correlation with the contact resistivity", Appl. Phys. Lett. 2013, **103**, 033514.
- T. Moriyama, <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Carrier density modulation in graphene underneath the Ni electrode", J. Appl. Phys. 2013, **114**, 024503.
- N. Nagamura, K. Horiba, S. Toyoda, S. Kurosumi, T. Shinohara, M. Oshima, H. Fukidome, M. Suemitsu, <u>K. Nagashio</u>, A. Toriumi, "Direct observation of charge transfer region at interfaces in graphene device", Appl. Phys. Lett. 2013, **102**, 241604.
- <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Estimation of residual carrier density near the Dirac point in graphene through quantum capacitance measurement", Appl. Phys. Lett. 2013, **102**, 173507.
- <u>K. Nagashio</u>, K. Kanayama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Carrier response in band gap and multiband transport in bilayer graphene under the ultra-high displancement", IEEE International Electron device meeting (IEDM) Tech. Dig. 2013, 503.
- <u>K. Nagashio</u>, K. Kanayama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Quantum capacitance measurement of bilayer graphene", ECS Trans. 2014, 61(3), 75.
- H. Fukidome, <u>K. Nagashio</u>, N. Nagamura, K. Tashima, K. Funakubo, K. Horiba, M. Suemitsu, A. Toriumi, and M. Oshima, "Pinpoint operando analysis of the electronic states of a graphene transistor using photoelectron nanospectroscopy", Appl. Phys. Express 2014, 7, 065101.
- J. L. Qi, <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura, A. Toriumi, "Crystal orientation and macroscopic surface roughness in hetero-epitaxially grown graphene on Cu/mica", Nanotechnology, 2014, **25**, 185602.
 [2] K. Kanayama, K. Nagashio, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Large Fermi level modulation in graphene transistors with high-pressure O₂-annealed Y₂O₃ topgate insulators", Appl. Phys. Lett. 2014, **104**, 083519.
- H. Fukidome, M. Kotsugi, <u>K. Nagashio</u>, R. Sato, T. Ohkochi, T. Itoh, A. Toriumi, M. Suemitsu, T. Kinoshita, "Orbital-specific tunability of many-body effects in bilayer graphene by gate bias and metal contact", Sci. Rep. 2014, *4*, 3713.

〔学会発表〕(計 36 件)

- <u>長汐晃輔</u>,鳥海明,「グラフェンデバイスにおける 界面の理解と制御」,第 32 回表面科学学術講演 会 シンポジウム講演(2012年11月21日,東北 大学(仙台))[招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>,西村知紀,鳥海明,「量子容量測定のためのY₂O₃トップゲート絶縁膜の形成」,2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, (2012 年 9 月 12 日,愛媛大学(愛媛))

- <u>長汐晃輔,</u>「量子容量測定によるグラフェンの状態密度解析」,フラーレンナノチューブグラフェン若手研究会,(2012年9月4日,東北大学(仙台))[招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>,鳥海明,「金属電極直下のグラフェンは本当にグラフェンか?」, 筑波大学プレ戦略イニシアティブ講演会,(2012 年 8 月 7 日, 筑波大学(つくば))[招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>, "金属と接するグラフェンは本当にグ ラフェンか? ーデバイス屋のラマンの使い方一", 堀場製作所最先端分析技術セミナー, (2012, 8, 3, 東大(東京)).[招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>,鳥海明,「Is Graphene Contacting Metal Still Graphene?」,新世代研究所ナノカー ボン研究会,(2012 年 7 月 23 日,蔵王(山形)) [招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>,「グラフェン/金属コンタクトの理解と制御」,グラフェンコンソーシアム第2回研究講演会, (2013 年 10 月 16 日,秋葉原(東京))[招待講演]
- <u>長汐晃輔</u>,「Si 集積化の限界を超える-グラフェン FET 実現へ向けて-J,SEMI FORUM JAPAN 2013, (2013年5月21日, グランキューブ大阪(大阪)) [招待講演]
- <u>K. Nagashio</u>, R. Ifuku, T. Moriyama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Intrinsic graphene/metal contact", 2012 IEEE International Electron Device Meeting (IEDM2012), pp.68-71, (Dec. 10, 2012, San Francisco).[Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura and A. Toriumi, "Top-gated graphene FET with Y₂O₃ for quantum capacitance estimation", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials(SSDM), pp.678-679.,(Sep.26, 2012, Kyoto)
- 11. <u>長汐晃輔</u>,「グラフェン/金属コンタクトの理解と制御」,グラフェンコンソーシアム第2回研究講演会, (2013 年 10 月 16 日,秋葉原(東京))[招待講演]
- 12. <u>長汐晃輔</u>,「Si 集積化の限界を超える-グラフェン FET 実現へ向けて-J,SEMI FORUM JAPAN 2013, (2013年5月21日, グランキューブ大阪(大阪)) [招待講演]
- 13. 長汐晃輔, 井福亮太, 森山喬史, 西村知紀, 鳥 海明,「レジストフリーコンタクト形成プロセスに基 づくグラフェン/金属界面の理解」, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会,(2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学(神奈川)).
- 14. 長汐晃輔, 井福亮太, 森山喬史, 西村知紀, 鳥 海明,「グラフェン/金属コンタクト形成に対する理 解と制御」,応用物理学会シリコンテクノロジー 分科会第158回研究集会,(2013年3月7日, 早稲田大学(東京)).[招待講演]
- 15. <u>長汐晃輔</u>, 井福亮太, 森山喬史, 西村知紀, 鳥 海 明,「本質的なグラフェン/金属界面特性」, 応 用物理学会分科会, 電子情報通信学会(IEDM 特集),(2013 年1月30日, 東京)[招待講演]
- 長汐晃輔,西村知紀,鳥海明,「量子容量測定 によるグラフェンの状態密度抽出」,ゲートスタッ ク研究会-材料・プロセス・評価の物理-(第18 回研究会),pp115-118,(2013年1月26日,湯河 原)
- 17. 長汐晃輔,「量子容量測定によるグラフェンの状

態密度解析」,新世代研究所 2012 年度第 3 回ナ ノカーボン研究会,(2013,1,25,東京)[招待講 演]

- 18. <u>長汐晃輔</u>,「グラフェントランジスタ技術」,JEITA 第 6回ポスト Si スケーリング材料・デバイス技術分 科会, (2013,1,10, 東京)[招待講演]
- <u>K. Nagashio</u>, "Metal/graphene contact", 4th A3 symposium on Emerging materials, (Nov. 12, 2013, Jeju, Korea). [Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, K. Kanayama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Quantum capacitance measurements in monolayer and bilayer graphene", 2013 JSAP-MRS joint symposia, (Sep. 19, 2013, Kyotanabe campus, Doshisha Univ., Kyoto).
- <u>K. Nagashio</u>, R. Ifuku, T. Nishimura, and A. Toriumi, "DOS estimation of graphene in the contact structure by qunatum capacitance measurement", PRGR2013, (Sep. 12, 2013, Tokyo Tech Front, Tokyo).

[6] A. Toriumi, T. Moriyama, R. Ifuku, and K. Nagashio, "Graphene in contact with metals", E-MRS 2013 Spring meeting, (May 30, 2013, Strasbourg, France).

- <u>K. Nagashio</u>, R. Ifuku, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Estimation of DOS in graphene in contact with metals by quantum capacitance measurement", The 40th int. symp. on compound semiconductors, (May 22, 2013, Kobe convention center, Hyogo).
- <u>K. Nagashio</u>, T. Nishimura, and A Toriumi, "Band gap estimation in bilayer grpahene through quantum capacitance measurement", APS March meeting 2013, (March 18, 2013, Baltimore).
- <u>K. Nagashio</u>, and A. Toriumi, "Extraction of quantum capacitance in monolayer graphene", ISPlasma 2013, (Jan. 29, 2013, Nagoya univ., Aichi).
- 長汐晃輔, "グラフェン FET の実現へ向けて -コ ンダクタンス法によるギャップ内準位解析-", 第 9回 ATI 合同研究会, 東京, 2014, 11, 26.[招待講 演]
- 長汐晃輔, "h-BN 層状絶縁物質における電気的 絶縁破壊挙動",新世代研究所 2014 年度第 2 回ナノカーボン研究会,東京,2014,11,17.[招待 講演]
- 27. 長汐晃輔, "2 層グラフェンにおけるギャップ内の キャリア応答と高キャリア密度下でのサブバンド 散乱",日本表面科学会,第82回表面科学研 究会 (2014年7月25日,東工大(東京))[招待 講演]
- 28. <u>長汐晃輔</u>, "電界印加による 2 層グラフェンのギャップ形成", 第 78 回半導体・集積回路技術シンポジウム, (2014 年 7 月 17 日, 東京理科大(東京))[招待講演]
- 29. <u>長汐晃輔</u>, "2 層グラフェンの外部電界印加によるギャップ形成とギャップ内準位の評価", 学振専門委員会(2014,6,10 東大(東京))[招待講演]
- 30. <u>長汐晃輔</u>, 金山薫, 西村知紀, 鳥海明, "2 層グ ラフェンにおけるギャップ内のキャリア応答と高 電界でのサブバンド散乱", 応用物理学会シリコ ンテクノロジー分科会, IEDM 特集, 機械振興会 館, 東京, 2014, 1, 29. [招待講演]

31. <u>K. Nagashio</u>, "Carrier response in

electric-field-induced bandgap of bilayer graphene", 45th IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, (December 2014, Bahia Resort Hotel, SaDiego). [Invited]

- <u>K. Nagashio</u>, "Energy gap formation & gap states analysis in bilayer graphene", Indo-Japan program on Graphene and related materials, (November, 5, 2014, JNCASR, Bangalore, India). [Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, "Energy gap formation and gap states analysis in bilayer graphene under the ultra-high displacement", Japan-Korea Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology, (September 17, 2014, Sapporo). [Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, "semiconducting properties in bilayer graphene under the ultara-high displacement", IEEE INEC2014, (July, Sapporo).[Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, K. Kanayama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Quantum capacitance measurement of bilayer graphene", 225rd ECS meeting, (May 12, 2014, Orlando). [Invited]
- <u>K. Nagashio</u>, K. Kanayama, T. Nishimura, and A. Toriumi, "Electrical quality improvement of thin Y₂O₃ topgates in graphene FETs by high-pressure O2 post-deposition annealing", APS March meeting 2014, (March 6, 2014, Colorado).

〔図書〕(計 2 件)

- <u>長汐晃輔</u>, 鳥海明, "グラフェン/金属コンタクトの 理解と制御", グラフェンの最先端技術と拡がる 応用, フロンティア出版, 東京, 2012, 120.
- <u>K. Nagashio</u>, A. Toriumi, "Graphene/metal contact" in Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes, Springer, 2015, 53.

〔産業財産権〕 ○出願状況(計 0 件) ○取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://webpark1753.sakura.ne.jp/nagashio_lab/

6.研究組織
 (1)研究代表者
 長汐 晃輔 (NAGASHIO, Kosuke)
 東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号:20373441