

グラフェン系原子層薄膜と酸化物材料の集積による 機能化とデバイス応用

毛利 真一郎^{*1}Kuddus Abdul^{*2}

【要 旨】

誘電体酸化物材料は、 MoS_2 などのグラフェン系原子層薄膜材料の機能発現を支える担持基板として有望である。本研究では、広範囲に誘電率制御が可能な $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ や $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ などの酸化物混晶材料と様々な原子層材料との集積化を目指した研究を行った。まず、ミスト CVD 法により、組成の異なる $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ が合成できることを示し、その特性を評価した。また、粉末原料の熱 CVD 法を利用して、この $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ 基板上に MoS_2 を大面積成長させることに成功した。さらに、ミスト CVD 法で作製した $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ 上に剥離法で GaS を転写し、420nm 付近の光に対する高い応答性を示す光トランジスタを作り、デバイス応用可能性を示した。

1 はじめに

情報化社会の発展に伴い、半導体デバイスには高い集積密度の実現と低消費電力化の両立が求められている。特に、人工知能 (AI) の普及によるデータ処理量の増大は、電力消費を急増させており、従来のシリコンベースの技術に代わる次世代半導体材料の開発が急務となっている。その中でも、 MoS_2 に代表されるグラフェン系原子層材料はポスト 2 nm プロセスの有力な候補とされ、省エネ性能をもたらす急峻なスイッチング特性と高い電子移動度を兼備した材料として注目されている¹⁾。

原子数層で構成される原子層材料は非常に薄いため、基板材料の特性に敏感である。逆の見方をすると、基板材料を適切に選択することで、その物性を制御することが可能になる。特に、誘電性の制御が可能な酸化物材料は、原子層材料の電子デバイスや光デバイスの機能発現に向けて重要な担持基板となりうる。例えば、 SrTiO_3 など高誘電率を持つ酸化物材料は、原子層半導体ロジッ

クのゲート制御性を向上させることが知られている²⁾。一方、配線容量を小さくするためには、ゲート以外の部分として SiO_2 系の低誘電率酸化物材料を基板として用いることが有力と考えられている³⁾。さらに、 HfZrO などの強誘電酸化物は原子層材料のキャリア制御に活用でき、強誘電トランジスタ⁴⁾、強誘電メモリ⁵⁾、負性容量トランジスタ⁶⁾など、強誘電特性を活用した原子層デバイスが提案されている。

このように、酸化物材料は原子層材料の担持基板材料として魅力的な性質を有しており、混晶の組成比制御で誘電性を自在制御出来ればその応用可能性は大きく広がる。高誘電率材料と低誘電率材料の混晶である $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ や $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ はその有力候補と言える。本研究では、①ミスト CVD 法による $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ や $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ の成長とその特性評価 ②熱 CVD 法による $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ への MoS_2 直接成膜の検討 ③光デバイス応用へ向けた $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ 上での原子層材料薄膜 GaS トランジスタの性能評価、の3つの研究を進めた。

* 1 立命館大学 理工学部 准教授

* 2 立命館大学 R-GIRO 研究員

2 実験方法

2. 1 ミスト CVD 法

酸化物材料は、図 1 に示すようなミスト CVD セットアップによって作製した。 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{O}i\text{Pr}_2$ を原料として、溶媒であるメタノールと水の混合溶液に溶かしたものを図中央の超音波装置で霧状にし、窒素ガスを希釈ガスや搬送ガスとして用い、縦型に設置した管状電気炉に供給している。電気炉中で流路に対して基板を置き、そこで酸化物が成長する。成長温度は 400 から 600℃である。

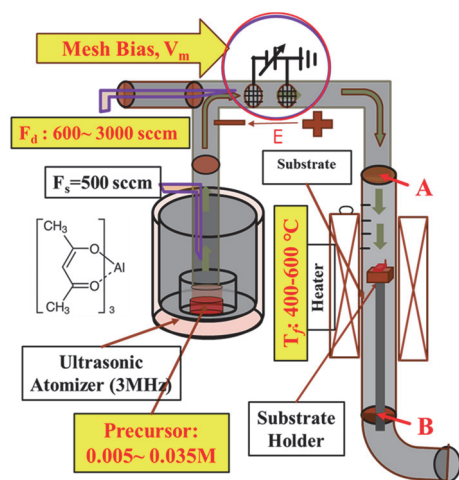


図 1 酸化物成膜に用いたミスト CVD 装置の概略図

2. 2 熱 CVD 法

原子層材料の成膜は、固体粉末を原料とする熱 CVD 法を用いた。3 ゾーンの電气管状炉を用いており、硫黄粉末を 150℃、 MoO_3 粉末を 540℃に熱して気化させ気相反応で MoS_2 が生成し、750℃に保った基板上で薄膜が形成される。成長時間は 30 分である。

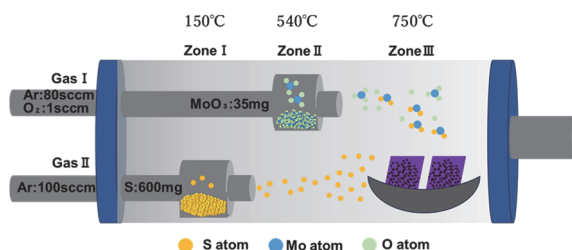


図 2 MoS_2 成膜に用いた熱 CVD 装置の概略図

3 結果及び考察

3. 1 ミスト CVD 法による $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ や $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ の成長とその特性評価

図 3(a)-(d)に Si 基板上に成膜した酸化物薄膜の光学顕微鏡像を示す。 AlO_x (図 3(a))、 HfO_x (図 3(c))、および $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ (図 3(d)) では、薄膜表面は青色から白色系の干渉色を示し、広い面積にわたって均一性が高いことが確認できる。一方、 TiO_x (図 3(b)) では、基板表面に顕著な干渉縞が現れており、膜厚が部分的に変化していることが示唆される。特に、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ は AlO_x に類似した外観を示しており、Ti 添加にも関わらず均一な成膜が達成されている。膜厚は 45 nm ほどであり、RMS も 1 nm 前後の平坦な膜が形成できていることがわかった。

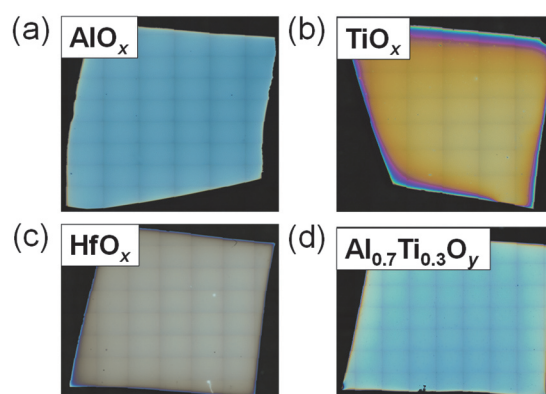


図 3 ミスト CVD 法で成膜した酸化物材料の光学顕微鏡像
(a) AlO_x (b) TiO_x (c) HfO_x (d) $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$

上記イメージ以外に、Al と Ti の原料供給比を変えた試料を複数用意して、電気容量の周波数特性の測定を行ったものが図 4 (a) である。Ti 組成が増えるにつれてキャパシタンスが大きくなっていることがわかる。また、1MHz でも比較的高いキャパシタンスが維持されていることがわかる。図 4(b)に、キャパシタンス測定から見積もった Ti 組成による誘電率の変化を示す。Ti 組成の増加にほぼ比例して誘電率が大きくなっており、Ti

組成 0.6 では 25 もの大きな誘電率となり、ゲート材料として非常に優れた特性を有することがわかる。組成によって5から25もの広範囲にわたって誘電率制御が実現できており、 $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ が原子層デバイスの担持基板として非常に有望であることを示している。

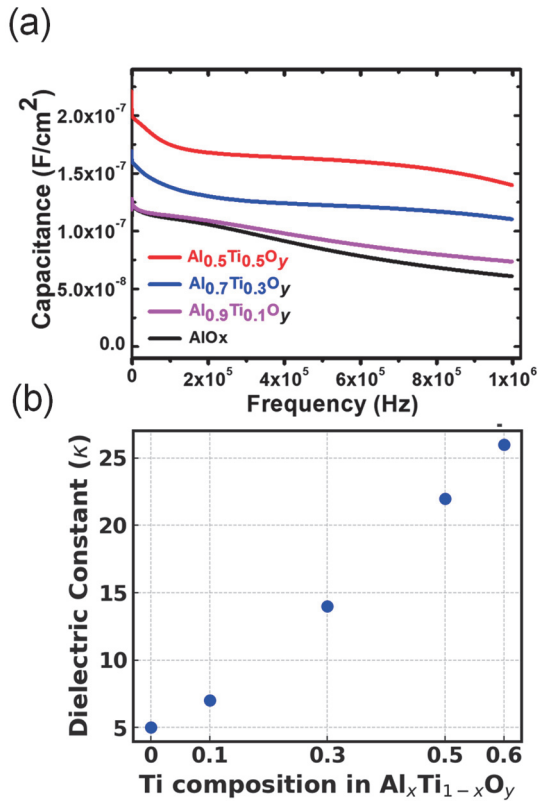


図4 (a) 組成比の異なる $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ のキャパシタンスの周波数特性 (b) $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ の誘電率、バンドギャップ、表面粗さの組成比依存性。

3. 2 熱CVD法による $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ への MoS_2 直接成膜の検討

さらに、熱CVD法によって $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上に MoS_2 成長を行った。その光顕像を図5(a)に示す。褐色状の色がついており、 MoS_2 が基板一面に成膜できていることがわかる。この試料の中心付近で、上から下に、ラマン分光測定を行い、 E_{2g} ピークと A_{1g} ピークの差をプロットしたものが図5(b)である。ピーク差は基板の上の方では 24 cm^{-1} あるのに対し、基板下側では 21 cm^{-1} 付近と間隔が小さくなっている。これは、上側で3層前後の MoS_2

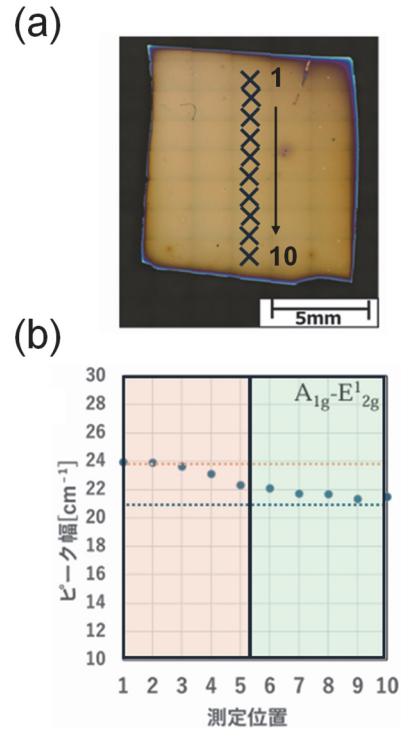


図5 (a) $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上に成膜した MoS_2 の光学顕微鏡像 (b) 上図の×印の箇所測定したラマンスペクトルのスペクトル間隔を場所ごとにプロットしたもの。

が成長しているのに対し、下側に行くほど層数が少なくなっていることを示唆している。この試料はアルミナボートに流路に対して斜めに立てかけられており、上側と下側でプリカーサーの濃度に差が出て、それが層数に影響したものと考えられる。実際に、平行にした場合、基板全面で均一な成長が可能であることも確認している。また、この薄膜からの発光も確認しており、電子デバイスだけでなく、光デバイス用途として用いることも可能である。

3. 3 $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上での原子層材料薄膜 GaS トランジスタの作製と評価

最後に、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上に機械剥離法によって GaS を転写し、バックゲート型の FET を作製しその光応答について調べた。図6(a)のAFM像に示すように厚さ 3nm ほどの GaS 薄膜を機械剥離とスコッチテープによる転写法で $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上に転

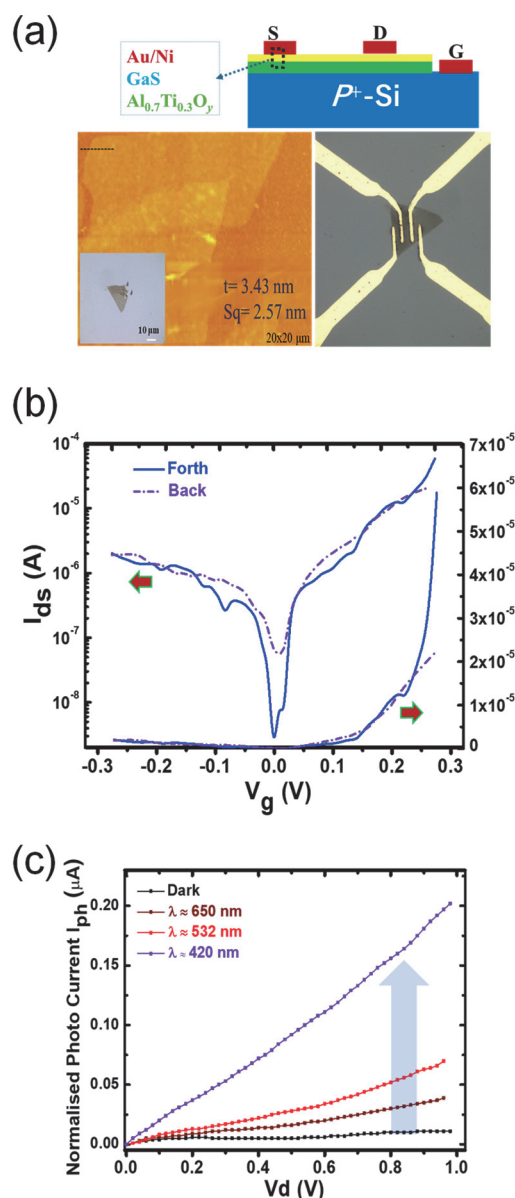


図6 (a) $\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_y$ 上に転写したGaのAFM像とそれに対して作製したバックゲート型FETデバイスの構造と光学顕微鏡像 (b) 青色光照射時の伝達特性 (c) 様々な波長の光を当てた時の光伝導特性

写した。そこに、フォトリソグラフィーによってAu/Ni電極を作製した。作製したデバイスの模式図と光顕像を図6(a)に示す。

このデバイスに対し、420nmの光を当てながら、バックゲートをかけ、伝達特性を調べたものが図6(b)である。ゲート電圧が0V付近ではS.S.が70mV/decでOn/Off比が 10^5 という非常にシャー

プなスイッチング特性を示すことがわかった。このことから低消費電力の受光素子として利用できることが期待できる。図6(c)に示すように、波長が短い領域で光応答性が高く、GaSでの光吸収が伝導特性に大きく影響していることがわかる。

4 まとめ

以上、見てきたように、広範囲に誘電率を制御可能な酸化物材料である $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ をミストCVD法で合成することに成功し、その上に典型的な原子層材料である MoS_2 を成膜することに成功した。また、転写法で $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ 上に用意したGaSを用いた光トランジスタは、420nmの光照射下で非常に急峻なスイッチング特性を示した。この成果の他、すでに、ミストCVD法で $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_y$ と $\text{Al}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y$ のヘテロ構造などが作れることも確認している。

今後は、強誘電体を示す酸化物などと組み合わせることでキャリア制御を含めた原子層材料の電子・光物性制御にチャレンジし、そのデバイス応用を目指す予定である。

(謝辞)

本研究は、立命館大学理工学部、原子層半導体デバイス研究室の学生の協力のもと進められたので、その協力を感謝する。

(参考文献)

- 1) D. Akinwande et al.: Nature **573**, 507-518 (2019)
- 2) X. Cong et al.: J. Am. Chem. Soc. **146**, 30, 20837-20844 (2024)
- 3) R. D. Miller: Science **286**, 421-423 (1999)
- 4) C. J. Zhou, Y. Chai: Adv. Electron. Mater. **3**, 1600400 (2016)
- 5) P-C. Chen et al.: Appl. Phys. Lett. **116**, 033501 (2020)
- 6) J. Zou et al.: ACS Appl. Nano Mater. **7**, 23, 26996-27004 (2024)