

グラフェン/絶縁膜の埋もれた界面の化学状態解析 The Chemical State Analysis for the Buried Interface between Graphene and Insulator

舘野 泰範, 米村 卓巳, 河内 剛志, 岡田 政也, 三橋 史典
Yasunori Tateno, Takumi Yonemura, Tsuyoshi Kochi, Masaya Okada, Fuminori Mitsuhashi

住友電気工業(株)
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

グラフェンと、グラフェン上部に形成された絶縁膜との界面の化学結合状態に関し、硬 X 線光電子分光(HAXPES)による分析を行った。分析試料は、SiC 基板上に熱昇華法によりエピグラフェン層を形成し、グラフェン層表面に絶縁膜としてそれぞれ Al₂O₃, SiN, SiCN を形成し、最上部にはチャージアップ防止とエネルギー校正のための Au を約 5nm 蒸着によって形成している。それぞれのサンプルの C1s スペクトルを取得したところ、グラフェンを形成する σ 結合(sp²結合)と、基板の Si-C 結合の他に、グラフェン(C)と絶縁膜との間に共有結合を持つことが明瞭に確認された。また、光電子取り出し角(TOA)を変えたスペクトルデータから、上記の結合は、グラフェンの上側に存在することが確認できた。

キーワード： グラフェン, グラフェン/オーミック界面, Ni₃C, 硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

グラフェンをチャネル層に用いたグラフェントランジスタ(GFET)は、非常に高いキャリア移動度をもつため、テラヘルツ帯、サブミリ波帯などの通信用途・電波天文用途などに使用されるキーデバイスとしての研究が盛んである。

しかし、グラフェン中のキャリア移動度は、真性移動度としては 200,000 cm²/Vs を超える非常に高い値が報告されている[1]のに対し、実際に作製された GFET の電流変調特性から導かれる電界効果移動度は、現状では高々 数千 cm²/Vs 程度であり、真性移動度からの乖離が著しい。

電界効果移動度が低迷している要因については、グラフェン/基板界面のフォノン散乱や、グラフェン/ゲート絶縁膜界面のクーロン散乱によるものとの理論解析結果が報告されているが、理論解析によって示されている値よりも、現実の電界効果移動度は低い値にとどまっており、理論と実験の両面からの継続した詳細解析が求められる。

グラフェンと Al₂O₃ 絶縁膜の界面については、GFET のヒステリシス特性(トランジスタのゲート電圧を変化させてドレイン電流を測定する特性評価において、ゲート電圧の掃引方向によってドレイン電流値が大きく異なる特性)から、その界面にキャリアトラップが存在することを突き止めた報告例がある[2]が、そもそも、その界面においてどのような化学状態になっているかの研究はこれまで、なされてこなかった。

GFET の電界効果移動度を改善するためには、グラフェンと基板や、グラフェンとゲート絶縁膜界面の化学結合状態を理解することが必須であるため、本研究では、特にグラフェンとゲート絶縁膜との界面の状態に着目し、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を利用した評価・解析を行った。

実験：

図 1 に試料断面の構造模式図を示す。まず、半絶縁性 6H-SiC 基板上に熱昇華法により 2 層程度のグラフェンを形成し、次にその上にゲート絶縁膜を約 5 nm 形成した。最後に、サンプル最上層に、HAXPES 測定時のエネルギー校正のための Au を約 5 nm 蒸着している。

今回はゲート絶縁膜として下記の 3 種類のサンプルを用意した。

#1: Al₂O₃; 金属 Al を約 2~3 nm 蒸着し大気中に 24 時間以上放置して自然酸化させることを 2 回繰り返し、合計で 5~6 nm 程度の Al₂O₃ を形成したもの

#2: SiN; ホットワイヤーCVD 法により形成した SiN

#3: SiCN; プラズマ CVD 法により形成した SiCN

HAXPES 測定時には、試料表面の Au の一部にカーボンテープを貼り付け、サンプルホルダーのグランド面との間に導通を設けることで、チャージアップを抑制している。

HAXPES 測定は、SPring-8 の BL46XU にて実施した。励起 X 線エネルギーは 7.94 keV、光電子取り出し角 (TOA) は 80°, 30°, 15°, 8° の 4 水準とした。光電子検出には半球型電子アナライザを用いている。

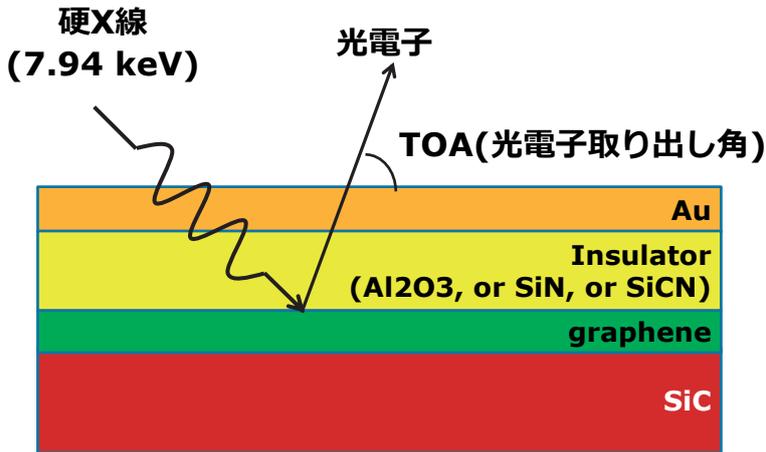


図 1. 評価サンプルの断面構造図

結果および考察：

図 2 にサンプル#1 (Al_2O_3 品) の、TOA = 80°, 30° の場合の $\text{C}1s$ スペクトルを示す。

束縛エネルギー 284.8 eV のピークはグラフェンの sp^2 結合 (sp^2 結合) によるものであり、282.8 eV には SiC のピークが期待通りに観測された。なお、上記の束縛エネルギーの値は、いずれも文献などの報告例よりも約 0.3 eV 高くなっているが、これは、反跳効果 (Recoil Effect) によるものと考えられる [3]。すなわち、HAXPES では入射 X 線のエネルギーが高いため、炭素原子のような軽元素は入射光によりはじき飛ばされ、その運動エネルギー分が見かけ上、束縛エネルギーのずれとして観測されたものと考えられる。今回の評価サンプルとは異なるが、我々は、同一のグラフェンを、入射 X 線のエネルギーを変えて評価する実験を行い、 $h\nu = 7940 \text{ eV}$ と $h\nu = 350 \text{ eV}$ のものでは sp^2 の束縛エネルギーに 0.33 eV のズレがあることを確認している [4]。

図 2 において、TOA = 80° と 30° の結果を比較すると、TOA が大きいほど sp^2 に対する SiC のスペクトル面積比が増えていき、 sp^2 結合は間違いなく SiC 表面側に存在することも確認できた。

図 2 では、 sp^2 と SiC のピークの間 284 eV 付近の光電子強度が、TOA が小さくなるほど増えていることが分かる。これは、グラフェン表面に存在するものと考えられる。

そこで、詳細なスペクトルフィッティングを行い、個々のスペクトルピークを分離してみた。図 3 にサンプル#1 の TOA = 30° のスペクトルのピークフィッティングの結果を示す。明らかに 284 eV 付近にピークが存在することが分かる。我々はこのピークはグラフェン (C) と絶縁膜 (Al_2O_3) との間に形成された共有結合 $\text{Al}_2\text{C}_2\text{O}_3$ によるものと考えている [5]。

図 3 では、さらに 285.6 eV 付近にもスペクトルピークが確認できた。このピークの帰属については現在、解析・考察を進めているが、例えば C と O (酸素) の結合 : C-O などが候補として考えられる。

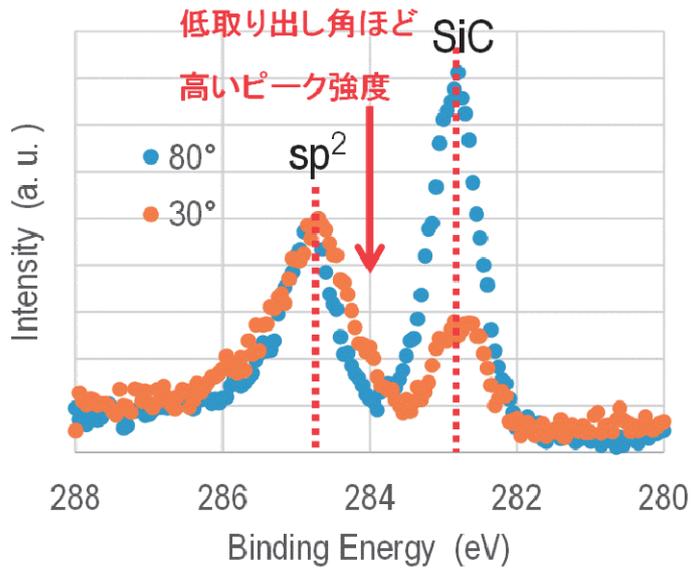


図2. サンプル#1のC1sスペクトル. TOA=80°, 30° の場合を示す.

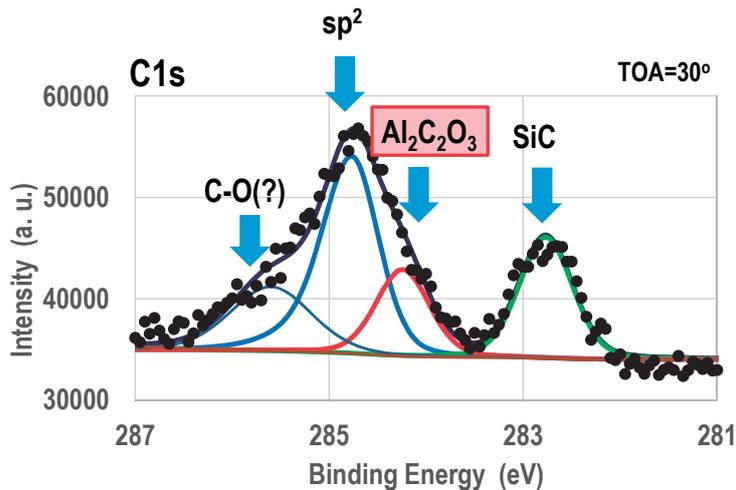


図3. C1s スペクトルのピークフィッティング結果. サンプル#1, TOA=30°.

次に、サンプル#2のTOA=30°の場合のC1sスペクトルを図4に示す。図3と比べると、サンプル#2では284 eV近傍のピークが見られないことが分かる。また、 sp^2 に対するSiCのピーク強度は、図3に比べて図4の方が20%ほど大きい。これは、サンプル#2では基板のSi-C結合の他に、グラフェンとSiN膜のSiとの間のSi-C結合が存在しているからと解釈できる。

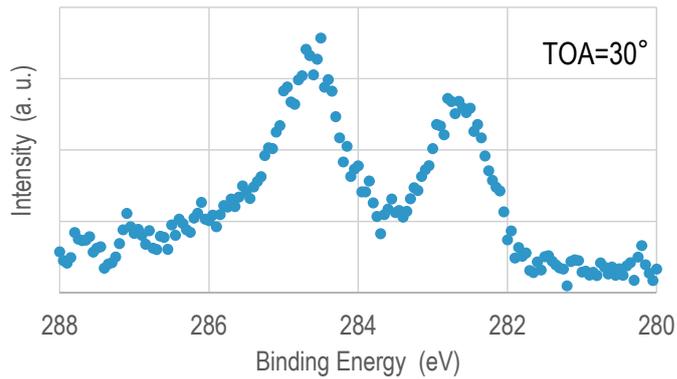


図 4. サンプル#2, TOA=30° の C1s スペクトル.

図 5 にサンプル#3(SiCN 品)の C1s スペクトルを示す. このサンプルでは, sp^2 , SiC ピークの間に 284 eV 近傍でピークらしきものが認められる. 現在, このピークの帰属について検討をすすめているところであるが, いずれにせよ, グラフェンと SiCN との間に何らかの結合状態が存在することが分かった.

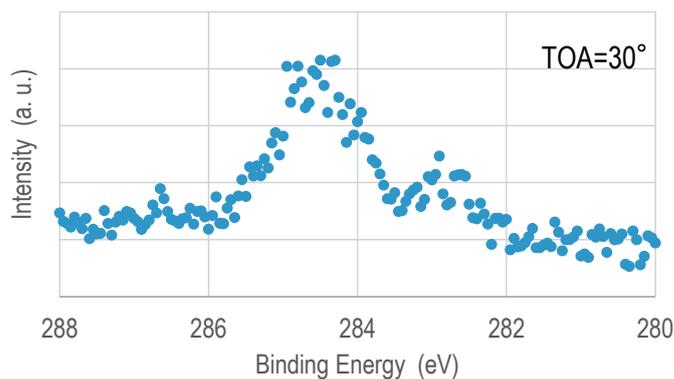


図 5. サンプル#3, TOA=30°の C1s スペクトル.

今後の課題 :

今回, 絶縁膜種を変えたサンプルで, グラフェンと絶縁膜との間に共有結合が存在する結果が得られた.

今後, この結合がグラフェントランジスタ動作にどのような影響を与えるかについて考察をすすめ, トランジスタの特性改善の指針をうることを目指したい.

参考文献 :

- [1] K. I. Bolotin, et al., *Solid State Communication* **146**, pp.351 (2008)
- [2] E. A. Carrion, et. al., *IEEE trans. ED* **61**, pp.1583 (2014)
- [3] Y. Tanaka, et. al., *Phys. Rev. B* **75**, 233404 (2007)
- [4] 館野, SPring-8 産業利用課題実施報告書 2015A1974
- [5] P. Stoyanov, et. al., *Interface Anal.* **15**, pp.509 (1990)