

2011B1984

BL46XU

次世代 CMOS グラフェンチャネル実現に向けた硬 X 線光電子分光 によるゲート絶縁膜の最適化

Optimization of the Gate Insulator Studied by Hard x-ray Photoelectron Spectroscopy for Future CMOS Graphene Channel

近藤 大雄, 林 賢二郎, 山口 淳一, 佐藤 信太郎, 横山 直樹
Daiyu Kondo, Kenjiro Hayashi, Junichi Yamaguchi, Shintaro Sato, Naoki Yokoyama

(独)産業技術総合研究所 グリーン・ナノエレクトロニクスセンター
Collaborative Research Team Green Nanoelectronics Center, AIST

我々はグラフェンのチャネル材料としての高いポテンシャルに着目し、次世代 CMOS チャネル候補として大面積基板上での成長技術や FET トランジスタ作製プロセス開発を行ってきた。今回、原子層堆積法や電子ビーム蒸着法などの異なる方式で作製した絶縁膜とグラフェンの界面電子状態を硬 X 線光電子分光により調べることで、現在想定し得るゲート絶縁膜候補材料とグラフェン界面での電子状態から絶縁膜としての適性の検討を行った。その結果、グラフェン直上には SiO₂ や Al 酸化膜を絶縁膜として堆積することが望ましく、その上に別途 High-k 等の絶縁膜を堆積すれば良いことがわかった。今後さらなる検討を行い、グラフェン FET 作製プロセスの最適化を押し進める予定である。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、グラフェン、CMOS

背景と研究目的：

近年、低炭素社会実現に向けた技術開発のニーズは様々な分野において大きくなりつつあり、半導体技術においてもその一環としてさらなる高速化及び低消費電力化が求められている。今日まで、そのような半導体デバイスの性能向上は微細化によって達成されてきたが、微細化による弊害やその限界が指摘されつつあることから、より高速化・低消費電力化が実現可能な代替材料への注目が大きくなりつつある。その中でもグラファイト一層分からなるグラフェンは、シリコンと比較して圧倒的に高い電子移動度や高い熱伝導性から次世代のチャネル材料・配線材料として大きな注目を集めている^[1]。我々は次世代 CMOS チャネル候補としてのグラフェンの高いポテンシャルに着目し、300 mm 以上の大面積基板へのグラフェンチャネル適用を念頭に、グラフェンの大面積基板上での成長技術や FET トランジスタ作製プロセス開発を行ってきた^[2]。

グラフェンをチャネル材料とした場合には、従来用いられている絶縁膜材料や電極材料などの最適化は重要であり、特にグラフェンの優れた物理特性を活かす上でもグラフェン特性を阻害しないような最適なゲート絶縁膜の選定が必須となる。すでにグラフェンのゲート絶縁膜として HfO₂ や Al₂O₃ が提案されておりデバイス特性も示されているが、チャネルの特性に直接寄与し得る表面から数ナノメートル離れたグラフェンとゲート絶縁膜との界面構造に関してはプローブすることが困難であることからほとんど研究がなされておらず、界面の構造や電子状態と実際に得られたデバイス特性の相関は未だ解明されていない。

そこで本課題では、原子層堆積法(以下、ALD : Atomic layer deposition)や電子ビーム蒸着法といった異なる方式で作製した絶縁膜とグラフェンの界面電子状態を、10 nm 前後の長い平均自由行程を有する硬 X 線光電子分光により調べることで、ゲート絶縁膜の候補を選定しグラフェン FET 作製プロセスの最適化に資することを目的とする。

実験：

実験は SPring-8 の BL46XU で行い、入射光 X 線エネルギーは 7940 eV、アナライザーには VG-SCIENIA 製 R4000 を用いた。また、Au のフェルミ端によりエネルギーの較正を行った。Pass Energy は 200 eV、光電子検出角は 80°を用い、測定は全て室温で実施した。測定した試料には

Cu 上に合成したグラフェンを用い、その上に電子ビーム蒸着法により、 SiO_2 薄膜、Al 薄膜を 0.5-1 nm 程度の異なる膜厚で堆積した。Al 薄膜はこの程度薄ければ堆積後に酸化するため絶縁膜とみなされる。加えて、電子ビーム蒸着法以外にも絶縁膜の作製方法として良く知られた ALD 法による絶縁膜の堆積を行った。ただ、ALD 法のみではグラフェン上に絶縁膜を堆積させることが難しく、他の絶縁膜上であれば HfO_2 や Al_2O_3 が堆積することが知られているので、Al 薄膜をグラフェン上に堆積した後、ALD 法により Al_2O_3 薄膜、 HfO_2 薄膜を 1-4 nm 程度の異なる膜厚で堆積した。さらに、ALD 法で用いることのできる絶縁膜の中ではグラフェン上にも均一に蒸着可能な絶縁膜の一つである TiO_2 の堆積も行った。

結果および考察：

図 1 はグラフェン上に異なる絶縁膜を数 nm 程度堆積した試料を硬 X 線光電子分光により測定し得たカーボン(C) 1s 内殻準位スペクトルである。スペクトル形状の分析の結果、グラフェンの電子状態がほとんど影響を受けていない絶縁膜は電子ビーム蒸着法で堆積した(b) SiO_2 薄膜(1 nm)であり、続いて(c)Al 薄膜(0.5 nm)であることがわかった。(1 nm の膜厚の Al 薄膜でも同様である。)ただし、Al 薄膜を堆積後にはグラフェンのメインのピークから高束縛エネルギー側に新たな成分の存在が示唆された。その起源は界面に誘起された結合状態ないしは欠陥に起因した汚れ等の可能性が高いことから、今後デバイス化した際の電気特性への影響など、さらに検討を続ける必要がある。また、図 1 の(d)及び(e)に示すように Al 薄膜(0.5 nm)上に堆積した HfO_2 (1 nm)と Al_2O_3 (1 nm)ではグラフェンの電子状態が大きく変調されないことが今回明らかとなり、Al 薄膜と同様にゲート絶縁膜としての可能性があることが示唆された。

一方、ALD 膜として他の材料とは異なり一様に堆積するものの、(e) TiO_2 (1 nm)ではグラフェンの電子状態が大きく変調しており、絶縁膜としては問題があることがわかった。図 2 は同じく硬 X 線光電子分光により測定したハフニウム(Hf) 3d 内殻準位スペクトルである。グラフェン上に直接 HfO_2 (1 nm)を堆積した場合(a)とグラフェン上に堆積した Al 薄膜(0.5 nm)上に HfO_2 (1 nm)を堆積した場合を比較している。Al 薄膜を界面材料として用いた場合には Hf 由来の光電子ピーク強度は 3 倍以上となり、界面での酸化膜の有無に ALD 膜の堆積の可否が依存していることが確認された。 Al_2O_3 の場合でも同様の結果を得た。なお、図 2(a)において観察された Hf 由来の光電子ピークはわずかに低束縛エネルギー側にシフトしており、グラフェン端や露出した銅触媒部分に主に堆積している可能性が高いと考えられる。

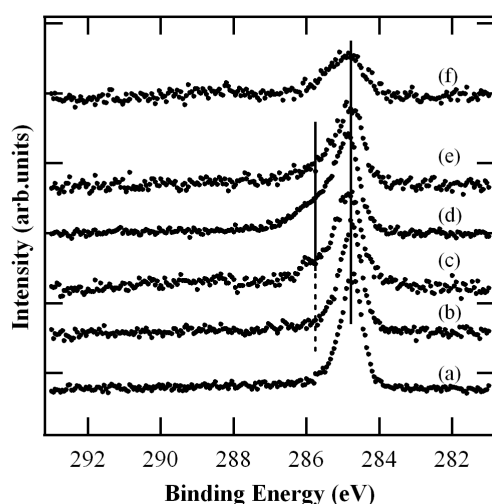


図1 カーボン(C) 1s内殻準位光電子スペクトル。(a)グラフェン、(b) SiO_2 を堆積したグラフェン、(c)Al を堆積したグラフェン、(d) HfO_2 /Al を堆積したグラフェン、(e) Al_2O_3 /Al を堆積したグラフェン、(f) TiO_2 を堆積したグラフェン。

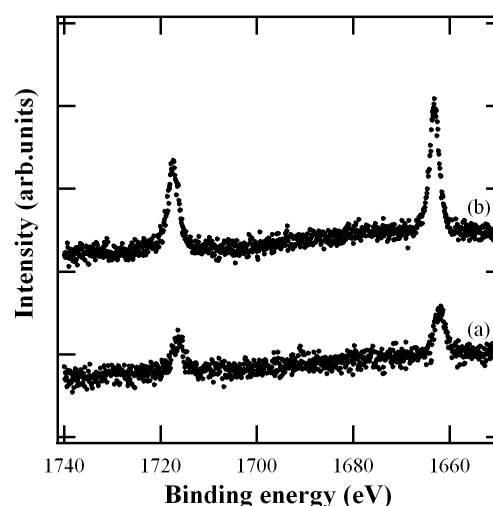


図2 ハフニウム(Hf) 3d内殻準位光電子スペクトル。(a)直接 HfO_2 を堆積したグラフェン、(b) HfO_2 /Al を堆積したグラフェン。

以上のように、現在想定し得るゲート絶縁膜候補材料とグラフェン界面での電子状態を、硬 X 線光電子分光法により調査した。各材料のゲート絶縁膜としての適性の有無についての知見を、その堆積プロセスへの依存性も含め、得ることができた。

今後の課題：

今回適性が示唆された絶縁膜材料を実際のデバイスプロセスに適用し、引き続き光電子分光の結果と電気特性を合わせたゲート絶縁膜の最適化を進めていく予定である。

参考文献：

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306** (2004) 666.
- [2] D. Kondo, S. Sato, K. Yagi, N. Harada, M. Sato, M. Nihei, N. Yokoyama, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 025102.

©JASRI

(Received: May 8, 2012; Early edition: May 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)