

氏名	山本 真人
所属機関	大阪大学産業科学研究所
研究題目	遷移金属酸化物電極による原子薄膜トランジスタの極性制御

1. 研究の目的

現在のテクノロジーを支えているシリコントランジスタは、微細化によってその性能を向上させてきた。しかし、この微細化によるトランジスタの性能向上は、近年限界が近づいていると言われている。最新のシリコントランジスタにおけるチャンネル幅はおよそ 10 nm だが、これをさらに狭めると意図しない電流、いわゆる漏れ電流が流れてしまい、デバイス動作が不安定になるとともに消費電力が増大してしまう。この漏れ電流は、チャンネルの幅と同時に厚さも薄くすれば低減できることが知られているが、シリコンの厚さを nm まで薄くすると今度はキャリア易動度、つまり処理速度が低下してしまう。したがって、今後もテクノロジーが持続的に発展するためには、シリコンに代わる半導体材料の探索が必要不可欠である。近年、新奇半導体材料として層状遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)が注目されている。層状 TMDC はシリコンとは異なり、単原子層まで薄くしても非常に高いキャリア易動度を示すことから、微細化による易動度低減の問題を解決できる可能性がある。しかし、TMDC 原子薄膜がシリコンに代わるエレクトロニクス基盤材料になるためには、その極性(n 型・p 型)を厳密に制御し、エレクトロニクスの基本構造である CMOS を作製する必要がある。理論的には、仕事関数の小さな、また大きな金属を電極に用いることで n 型・p 型それぞれの制御が可能はずだが、従来の金属ではフェルミ準位が TMDC バンド内にピンニングされてしまい、その極性制御が困難であった。そこで本研究では、フェルミ準位ピンニングの影響が少ないことが期待される遷移金属酸化物を電極に用いることで、TMDC 原子薄膜トランジスタの極性を制御することを目的とした。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

実験手法: 本研究では、まず仕事関数の大きい酸化バナジウムを電極として用いることで P 型 TMDC 原子薄膜トランジスタの実現を試みた。酸化バナジウム電極の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。パルスレーザー堆積法(PLD)においては、五酸化バナジウムをターゲットとして利用し、基板温度 450 °C、酸素分圧 0.95 Pa、波長 193 nm のエキシマレーザーを用いた。成長基板としては、サファイア(Al_2O_3)(0001)基板を用いた。

図 1(a)に、作製した酸化バナジウム薄膜のラマンスペクトルを示す。193 cm^{-1} や 610 cm^{-1} 付近に、二酸化バナジウム(VO_2)の V-V モードおよび V-O モードに相当するラマンピークを観察したことから、作製した薄膜が VO_2 結晶であることが分かった。図 2 (b)に、 VO_2 薄膜の X 線回折(XRD)結果を示す。20°と 40°付近に、 $\text{VO}_2(010)$ と(020)面に相当するピークが観られたことから、形成した VO_2 薄膜が $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上で、[010]配向していることが分かった。次に、作製した VO_2 薄膜をフォトリソグラフィおよび酸素と六フッ化硫黄との混合ガスを用いた反応性イオンエッチングによって、電極パターン状に細線化した。作製した電極パターン上に、バルク結晶からポリマー薄膜上に機械剥離した二セレン化タンゲステン(WSe_2)、もしくは二硫化モリブデン(MoS_2)の原子層を転写した。

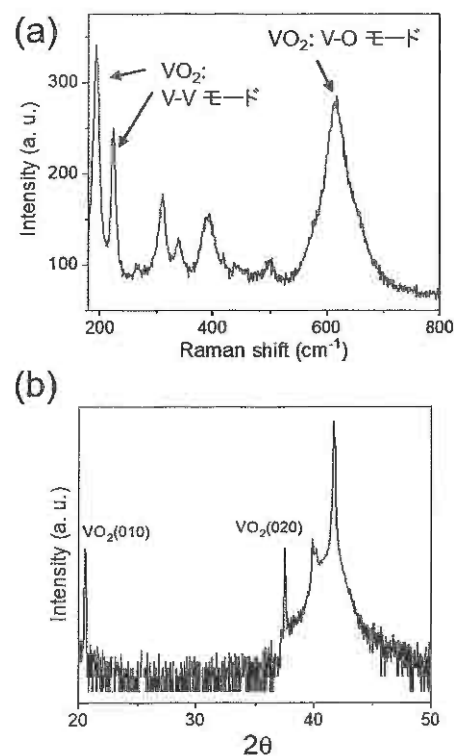


図 1. 形成した酸化バナジウム薄膜の(a)ラマン分光測定結果と(b)XRD 結果。作製した薄膜が基板上で[010]方向に配向した、二酸化バナジウムであると同定した。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

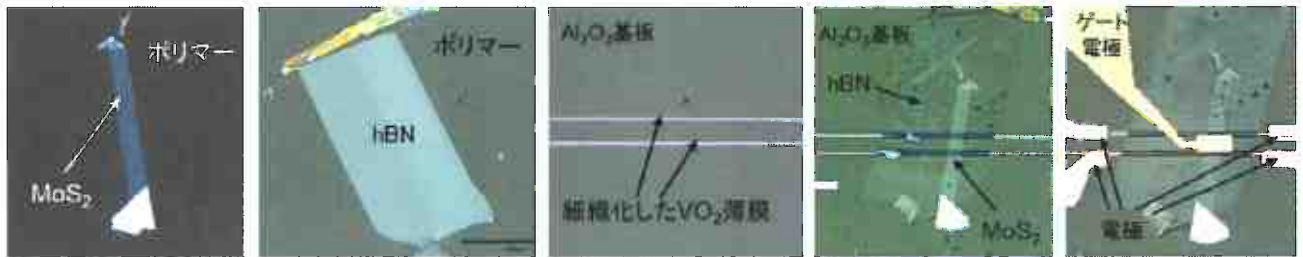


図2. VO₂を電極として持つ MoS₂原子層トランジスタの作製過程。まずポリマー上に MoS₂や hBN を機械剥離した。一方、PLD で形成した VO₂ 薄膜を細線状にパターン化した。そして、MoS₂と hBN をそれぞれポリマーから VO₂ 細線上に転写した。最後に、電極となる金属を真空蒸着してトランジスタを作製した。

さらにゲート誘電体として、層状絶縁体である六方晶窒化ホウ素(hBN)をポリマー上から転写し、チタン/金を電子線蒸着することで電極を形成し、トランジスタ構造を完成させた。層状物質の転写には、原子薄膜転写装置を用いた。図2にトランジスタの作製工程を示す。作製したトランジスタの輸送特性は、真空中・暗所でプローバとソース・メジャーユニットを用いて室温において調べた。

実験結果: 図3にVO₂をソース・ドレイン電極、MoS₂原子層をチャンネルとして用いたトランジスタの輸送特性を示す。このMoS₂トランジスタは、負のゲート電圧を印可した場合電流が流れないオフ状態であり、一方、正のゲート電圧を印可すると電流が流れオン状態になる、N型トランジスタであることがわかった。この結果は、VO₂とMoS₂との接合において、フェルミ準位がMoS₂の伝導体端に比較的近い位置でピンニングされて、ショットキー障壁が形成されていることを示している(図3中のバンド図参照)。次に、ドレイン電圧を15Vまで上昇させると、負のゲート電圧印可においてホール伝導を示す様子が観られた。これは、高ドレイン電圧によって、ホール側のショットキー障壁幅が薄くなったことを示唆している。ホール伝導を全く示さない金属電極と比較するとVO₂電極は、フェルミ準位ピンニングの効果が小さいことが分かった。

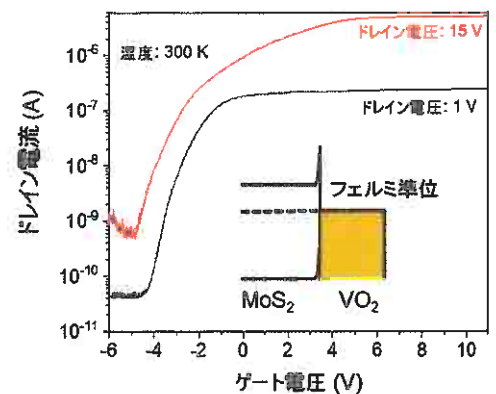


図3. VO₂を電極として持つ MoS₂原子層トランジスタの輸送特性と接合のバンド図。N型動作を観察した。

次に、図4にVO₂を電極に持つWSe₂原子層トランジスタの輸送特性を示す。WSe₂トランジスタは、正のゲート電圧印可に対してオフ状態であり、一方、負のゲート電圧印可に伴いドレイン電流が大幅に上昇しオン状態になるP型動作を示した。さらに、ドレイン電流を10Vまで上昇させるとホール電流が増加する様子が観察された。この結果は、フェルミ準位が価電子帯端付近にピンニングされ、ホールに対するショットキー障壁が形成されていることを示している(バンド図参照)。過去の研究では、VO₂と同等の仕事関数を持つ金を電極として用いてWSe₂トランジスタを作製するとN型動作することが報告されており、MoS₂同様にWSe₂とVO₂との界面におけるフェルミ準位ピンニングは金属との界面に比べ、その効果が小さいと考えられる。

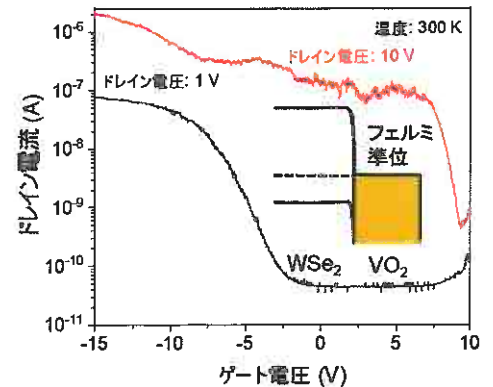


図4. VO₂を電極として持つWSe₂原子層トランジスタの輸送特性と接合のバンド図。P型動作を観察した。

この結果は、酸化バナジウムが従来の金属電極に比べてWSe₂原子層トランジスタにおけるより有用なP型電極になりうることを示している。

3. 研究の結論、今後の課題

結論:本研究では、遷移金属酸化物を電極として用いることで TMDC トランジスタにおける高性能 P 型動作の実現を試みた。ここでは、特に四価のバナジウム酸化物である二酸化バナジウム(VO_2)を電極として利用し、 MoS_2 および WSe_2 トランジスタを作製した。 VO_2 を電極に持つ MoS_2 トランジスタは、低ドレイン電圧においては N 型動作を示したが、ドレイン電圧を上昇させると P 型動作することが分かった。この結果は、 VO_2 と MoS_2 との界面ではフェルミ準位がピンニングされショットキー障壁が形成されているものの、ピンニングの位置は比較的バンド中心付近であることを示している。これまでの研究において、従来の金属電極を用いて MoS_2 トランジスタを作製すると、フェルミ準位が伝導体端付近でピンニングされてしまい金属の仕事関数やドレイン電圧に関わらず N 型動作することが報告されている。したがって、本研究結果は VO_2 と MoS_2 との界面ではピンニングの影響が小さいことを明らかにしたものである。

一方 VO_2 を電極に持つ WSe_2 トランジスタにおいては、 MoS_2 トランジスタとは異なり低ドレイン電圧においても P 型動作を実現した。この結果は、 WSe_2 の電子親和力が MoS_2 に比べて小さいことに由来すると考えられる。また VO_2 を電極として持つ P 型 WSe_2 トランジスタは、同程度の仕事関数を持つ金属電極を用いて作製したトランジスタと比較しても、高いホールオン電流を示すことが分かった。つまり、 VO_2/WSe_2 界面は、 VO_2/MoS_2 界面と同様ピンニングの影響が小さく、フェルミ準位が WSe_2 の価電子帯付近にピンニングされていると考えられる。

本研究において、TMDCと VO_2 との界面では、金属との界面に比べフェルミ準位ピンニングの影響が小さいことが分かった。その結果、 VO_2 を電極として利用した TMDC トランジスタにおいては、ほぼ純粋に VO_2 の仕事関数に由来する、トランジスタ極性を実現できることが分かった。この結果は、遷移金属酸化物の TMDC トランジスタ電極応用を大いに期待させるものである。

今後の課題:本研究では、 VO_2 をソース・ドレイン電極として用いることで、 MoS_2 、 WSe_2 それぞれのトランジスタにおいて P 型動作を実現した。しかし、いずれの材料においても接合界面においてショットキー障壁が形成されていることが予測された。これは、今回利用した VO_2 薄膜の仕事関数が 4.8-5.1 eV と金と同程度であり、その値が MoS_2 と WSe_2 のイオン化ポテンシャルより低いことに由来すると考えられる。今後の課題としては、まず TMDC トランジスタの輸送特性の温度依存性を精査することによって、実際に VO_2 と MoS_2 、 WSe_2 との間にどれだけのショットキー障壁が形成されているかを見積もり、遷移金属酸化物と TMDC とのフェルミ準位ピンニングに関する知見を構築する必要がある。

また、将来的に酸化バナジウムを電極として用いて MoS_2 および WSe_2 と P 型オーミック接合を実現するためには、より仕事関数の大きい五酸化バナジウム(V_2O_5)を用いる必要がある。 V_2O_5 薄膜は、今回用いた成長条件に比べ、酸素分圧をより上昇させたり、基板温度を低下させたりすることで形成できる可能性がある。今後は、 V_2O_5 薄膜を得るための PLD 成長条件を明らかにしなければならない。

本研究においては、遷移金属酸化物を電極として用いることで高性能 P 型 TMDC トランジスタの実現を目指した。TMDC を用いてエレクトロニクス of the 根幹である CMOS を創出するためには、高性能 N 型トランジスタも作製しなければならない。今後の展開としては、仕事関数の小さい遷移金属酸化物、酸化ジルコニウム(ZrO_2)を用いることで N 型 TMDC トランジスタの作製を目指す。最終的には、 V_2O_5 を電極とする P 型 TMDC トランジスタと、 ZrO_2 を電極とする N 型トランジスタとを組み合わせることで二次元 CMOS の創出を目指す(図 5 参照)。

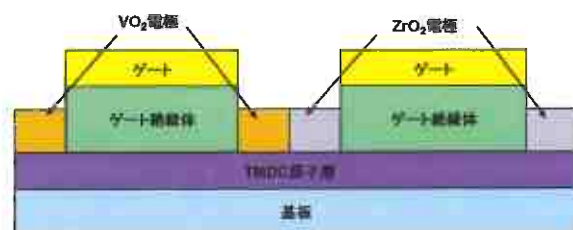


図 5. 遷移金属酸化物を用いた TMDC 原子層 P 型・N 型トランジスタの創出と原子層 CMOS の実現。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

本研究では、金属の代わりに遷移金属酸化物 VO_2 を電極として用いることで高性能 P 型 WSe_2 原子薄膜トランジスタの作製に成功した。今後、同様の手法で遷移金属酸化物を用いて高性能 N 型 TMDC トランジスタを作製できれば、それらを組み合わせることでエレクトロニクスの根幹である CMOS も作製でき、TMDC 原子薄膜を用いたポストシリコンエレクトロニクスの実現可能性が広がる。さらに、もう一つのエレクトロニクスの基本構造である PN 接合も実現できる。単層の TMDC は直接遷移型の半導体で光をよく吸収するため、本研究によって高品質な PN 接合が実現できれば、例えば太陽電池への応用可能性も広がる。ジルコニウムやバナジウムは比較的地殻内存在量が多く単価が低い金属であるため、本研究の応用発展性は高いと期待できる。

4. 2. 学術的価値

本研究では、TMDC 原子薄膜と遷移金属酸化物との接合は、金属との接合に比べフェルミ準位ピンニングの効果が弱く接合障壁が小さいことを明らかにした。本研究で得られた結果は、表面に未結合手を持たないためいまだよく理解されていない TMDC のフェルミ準位ピンニングに関して、新たな知見を与えるものである。また、遷移金属酸化物は、それ自身が通常のバンド理論では説明できない魅力的な電子物性し、さらには異種材料とヘテロ構造を形成することで新しい物性が創発することも期待される材料である。したがって、本研究によって、TMDC と遷移金属酸化物との接合に関する理解が深まるだけでなく、遷移金属酸化物/ダイカルコゲナイドという、これまで扱われることのなかった新しい界面の物性研究の促進が見込まれる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

論文

1. Carrier injection from a correlated oxide into two-dimensional semiconductors, **M. Yamamoto**, R. Nouchi, T. Kanki, A. N. Hattori, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ueno, and H. Tanaka. (論文執筆中)
2. Gate-tunable thermal metal-insulator transition in VO_2 monolithically integrated into a two-dimensional semiconductor transistor, **M. Yamamoto**, R. Nouchi, T. Kanki, A. N. Hattori, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ueno, and H. Tanaka. (投稿中)

学会発表

3. Steep-Slope Transistors Based on 2D Semiconductors Contacted with the Phase-Change Material VO_2 , **M. Yamamoto**, T. Kanki, A. N. Hattori, R. Nouchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ueno, and H. Tanaka, MRS Spring Meeting 2018, Phoenix, AZ, USA.
4. Non-Thermionic Switching in an Atomically Thin WSe_2 Transistor with the Phase-Change Material VO_2 Contact, **M. Yamamoto**, T. Kanki, A. N. Hattori, R. Nouchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Ueno, and H. Tanaka, APS March Meeting 2018, Los Angeles, CA, USA.