

原子層半導体のエッジ状態の理解と選択的終端化技術の開発

Understanding and Selective Termination of Edge States in Atomic-Layer Semiconductors

M21助自89

代表研究者 野 内 亮 大阪公立大学 工学研究科 電子物理工学分野 准教授
Ryo Nouchi Associate Professor, Department of Physics and Electronics,
Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University

Atomic layer materials are expected to contribute to the miniaturization of electronic devices, but the miniaturization is expected to be accompanied by narrowing of the atomic layers. In this case, it is important to terminate the edges with different elements and molecules to reduce the negative effects of the edges, which would increase as the atomic layer becomes narrower. However, it is difficult to separate the edge termination effect from the surface adsorption effect in the study of edge termination of atomic layer materials. In this study, we explored the possibility that back-gated field-effect transistors (FETs) with thick crystals allow an electrical current channel to be away from the surface, thereby neglecting the surface adsorption effect.

We investigated the effect of a fluorine plasma treatment on the characteristics of back-gated FETs based on thick multilayer flakes of molybdenum disulfide, a typical atomic layer semiconductor. A mild plasma treatment was found not to increase the density of electronic states within the bandgap, indicating that the negative effects of the plasma treatment on the surface did not extend to the channel. As a result, it was possible to investigate the fluorine termination effect only on the edges. As changes in FET characteristics due to the fluorine termination of the edges, the electrical current hysteresis was reduced and the field-effect mobility was increased. This is understood to be due to the hydrophobic effect of the fluorine-terminated edges, which prevents the adsorption of water molecules.

研究目的

現在のシリコンエレクトロニクスにおける微細化の限界は、電極間距離（チャンネル長）が短くなることで生じる短チャンネル効果が決めている。限界突破には短チャンネル素子でも電流が流れないオフ状態が必要で、最も単純には半導体層が非常に薄ければ解決できる。層状物質の剥離で得られる原子層物質は、薄い半導体の極限的存在、即ち、二次元構造を有する半導体として大きく注目されている。シリコン等の三次元半導体と違い、面内で結合が閉じ

た二次元原子層半導体の場合、完全結晶では表面にダングリングボンドが無く、その影響が軽視されてきた。しかし代表研究者は、端（エッジ）自体は1~数原子の幅でしかないとしても、エッジのダングリングボンドが素子特性に及ぼす影響はマイクロメートルスケールに渡ることを見出し、エッジに局在する電子状態（=エッジ状態）の低減の必要性を明らかにした。本研究は、原子層半導体のエッジを異種元素や分子により終端化することで、エッジ状態を低減することを目指すものである。

概 要

現在のシリコンエレクトロニクスにおける微細化の限界は、電極間距離(チャンネル長)が短くなることで生じる短チャンネル効果が決めている。限界突破には短チャンネル素子でも電流が流れないオフ状態が必要で、最も単純には半導体層が非常に薄ければ解決できる。層状物質の剥離で得られる原子層物質は、薄い半導体の極限的存在、即ち、二次元構造を有する半導体として大きく注目されている。シリコン等の三次元半導体と違い、面内で結合が閉じた二次元原子層半導体の場合、完全結晶では表面にダングリングボンドが無く、その影響が軽視されてきた。しかし代表研究者は、端(エッジ)自体は1~数原子の幅でしかないとしても、エッジのダングリングボンドが素子特性に及ぼす影響はマイクロメートルスケールに渡ることを見出し、エッジに局在する電子状態(=エッジ状態)の低減の必要性を明らかにした。本研究は、原子層半導体のエッジを異種元素や分子により終端化することで、エッジ状態を低減することを目指すものである。

原子層物質のエッジ終端化研究の難しさは、エッジ終端化効果と表面吸着効果が切り分けられないことにある。それに対し、本研究では、分厚い結晶を用いたバックゲート型電界効果トランジスタ(FET)なら、電流が流れる部分(チャンネル)が表面から離れて表面吸着効果を見逃し得るのではないかと、という観点で、調査を進めた。具体的には、代表的な原子層半導体である MoS_2 の多層薄片を用いたFETに関して、フッ素プラズマ処理が動作特性に及ぼす効果について検討した。

300 nm厚の熱酸化膜を有する高ドーパSi基板に、粘着テープを用いた天然結晶からの機械的剥離により、数十nm以上の厚さを有す

る MoS_2 薄片を形成した。ここでは、高ドーパSi層がFETにおけるゲート電極、熱酸化膜がゲート絶縁膜の役割を担う。 MoS_2 薄片の下方からゲート電圧を作用させる形であり、すなわち、バックゲート型の構造である。次に、リソグラフィプロセスを用いたパターンニングにより、剥離した結晶上に、Cr/Auのソース・ドレイン電極を作製した。フッ素プラズマ処理の方法としては、六フッ化硫黄や四フッ化メタンなどのガスのプラズマ化が一般的であるが、これらのガスは温暖化係数が高く忌避される傾向にあるため、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製のシートを配置した真空容器内でArプラズマを発生させることで、間接的に高エネルギーフッ素種を生成する手法を採用した。処理対象の試料とPTFEシートの間距離を変えることで、プラズマ処理の強度を制御した。

近い距離で行った強プラズマ処理においては、処理後に電界効果移動度の低下が見られ、また、それに付随するように、バンドギャップ内準位の密度上昇が確認された。すなわち、プラズマ処理による悪影響がチャンネルにまで及んでいることが分かった。それに対し、距離を離して行った弱プラズマ処理においては、処理後にバンドギャップ内電子準位密度の上昇が見られず、表面へのプラズマ処理効果による悪影響がチャンネルにまで及ばない状況を作ることができた。その結果、表面吸着効果を切り分けたエッジのフッ素終端化効果の調査が可能となったものと考えられる。エッジのフッ素終端化によるFET特性変化としては、測定時における電圧の往復掃引に伴って生じる電流のヒステリシスが減少すると共に、電界効果移動度の上昇が観測された。これは、エッジがフッ素原子で終端化されて疎水化した結果、水分分子の吸着が妨げられたためと理解できる。ヒステリシスはFETの作動電圧の印加に伴う水分

子の永久双極子の配向により起こるため、水分子の吸着が阻害されることで効果が表れにくくなる。移動度の向上は電子トラップとして働くギャップ内準位の状態密度減少に伴うものと考えられるが、状態密度の減少が確認されたエネルギー領域は MoS_2 における主要な欠陥として知られる硫黄欠損が形成する準位より浅いため、硫黄欠損やダングリングボンドがフッ素プラズマにより補填される効果ではないであろう。水分子の双極子の作る局所電界は、伝導電子に対して静電的な相互作用を及ぼすことから、水分子の吸着阻害によって静電的な電子散乱強度が減少した結果、移動度が上昇した可能性が考えられる。

今後は、微細化に資する単層極限の原子層半導体に対し、表面吸着効果の切り分けが困難という問題を解決するため、エッジ選択的終端化手法の確立を目指すことが必要になるであろう。

－以下割愛－