

**■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) -2 編 (ナノエレクトロニクス)****3 章 カーボンナノエレクトロニクス**

(執筆者：松本和彦) [2010年2月 受領]

グラフェン、カーボンナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンドなどの新規炭素系材料は、「ナノカーボン材料」として近年非常に注目を浴びている。これらの新材料は、従来の半導体材料では得られない新規な機能や性能を実現できるため、活発に研究展開が行われている。

完全な2次元構造であるグラフェンは、室温での量子ホール効果や、将来デバイスとして有望視されているスピン制御デバイスにおいても、室温でのスピンバルブ特性が得られるなど、驚くべき特性を示す。移動度は低温で  $200000 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  が、室温でも  $\sim 40000 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  程度の値が実測されている。グラフェンの成長については、昇華法を用いて1層～2層のグラフェンを SiC 基板全面に成長する技術がほぼ確立されている。グラフェンを用いた高周波トランジスタ、電子デバイス、量子デバイスの開発が世界中でしのぎを削っている。特にグラフェントランジスタは、遮断周波数が 50 GHz や 100 GHz という高周波特性が次々と実証され、実用化をにらんだ非常に重要な領域に発展しつつある。

カーボンナノチューブは、現在人類が手に入れることが可能な最も微細な構造であり、高い移動度と電子速度、高い導電率、電子と正孔の等価な質量、極めて高いアスペクト比と大きな表面積などの特長を有している。これらの特長を活かして、ナノチューブをエレクトロニクスへ展開すると、従来のシリコンデバイスの一桁以上高い増幅率や、従来の2桁以上高感度なバイオセンサ、機械センサなどが実証されており、種々の先端的応用が視野に入ってきている。また、高い導電率を活かした配線/ビア応用や微細構造の特長を活かした量子デバイス応用などの展開も活発である。

フラーレンは化学修飾することにより、高効率の太陽電池の開発へとつながるなどの新しい展開が見えはじめている。古くて新しいダイヤモンド材料も高耐圧、高速、そして広い温度領域で動作するトランジスタとして、将来が期待されている。

このように、ナノカーボン材料はナノ電子デバイスへの適用や新規デバイスの実用化に大きな期待がかけられている。更に、これら電子デバイス応用のみならず、まったく新しい機能をもつ材料や素子を開発する研究への展開も加速している。本章では、3-1 節 フラーレン、3-2 節 カーボンナノチューブ、3-3 節 グラフェン、3-4 節 ダイヤモンドについて述べる。

## ■S2 群-2 編-3 章

### 3-1 フラーレン

(執筆者：松本和彦) [2010年6月 受領]

#### 3-1-1 はじめに

フラーレンはナノカーボン材料の中でも最も早く発見された。1970年に大澤映二により理論的にC<sub>60</sub>が予測<sup>1)</sup>され、15年後の1985年に、宇宙における星間分子の生成機構の研究中にスモーリーなどにより実験的に確認された<sup>2)</sup>。その後、抵抗過熱やアーク放電などにより多量合成が可能であることが明らかになり<sup>3)</sup> フラーレン研究が盛んになった。また、ナノチューブや金属内包フラーレン、フラーレンを含有するナノチューブであるピーポッド、グラフェンなど多様なナノカーボンが見出され、研究・応用がなされている。更に、フラーレンは、ナノカーボンの中でも、溶媒に可溶、精製が容易、化学修飾が容易、昇華による製膜が可能など、製法上有利な特徴を有しているとともに、数少ない優れたn型有機半導体として有機薄膜太陽電池の特性の飛躍的な向上に寄与している。

#### 3-1-2 フラーレン材料の作製

初期のフラーレンは低真空下でグラファイト電極からアーク放電により作製していたが、コストや大量生産の点で工業的には難点があった。近年では、炭化水素を不完全燃焼することによりフラーレンを作製する「燃焼法」<sup>4)</sup>が実用化されており、2003年以降トンスケールの量産もなされている<sup>5)</sup>。更に、水素化、水酸化、アルキル化、アミノ化、ハロゲン化、環化付加などの多様な反応性を利用することにより誘導体を作製し、応用範囲を広げることが可能となっている<sup>6)</sup>。

#### 3-1-3 有機半導体としてのフラーレンの特徴

フラーレンは60個の炭素原子からなる32面体で、20個の6員環と12個の5員環が対称性良く(Ih)配置する分子で、各炭素は3本の共有結合と1個の $\pi$ 電子を有している。合計60個の $\pi$ 電子が高い対称性を有しているため、HOMOが5重縮退軌道(hu)、LUMOが3重縮退軌道(t1u)となっている。低いエネルギーレベルにあるLUMOは6個まで電子を受容できることから、フラーレン自身は安定な電子受容体となっており、n型の有機半導体を形成するのに有効な特徴を有している。

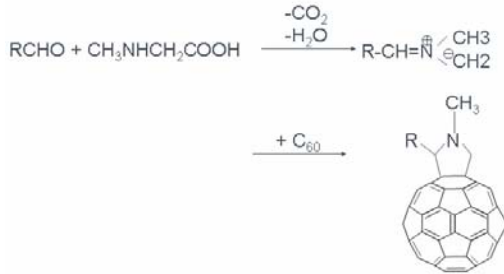
一方、有機材料を用いることにより、プロセスの低温化、印刷プロセスの採用による低コスト・大面積化などのメリットがあることから、半導体デバイスを有機材料で作製する試みが多くなされている<sup>7)</sup>。これまでp型の有機半導体においては、ペンタセンや導電性の高分子など多くの種類が報告されているが、n型の有機半導体(電子受容体)については $\pi$ 電子共役系の種類が限られているため、選択の余地が少ない。そのため、フラーレンとその誘導体が有力なn型半導体材料として検討され、有機太陽電池で採用されている。

#### 3-1-4 フラーレンの化学修飾

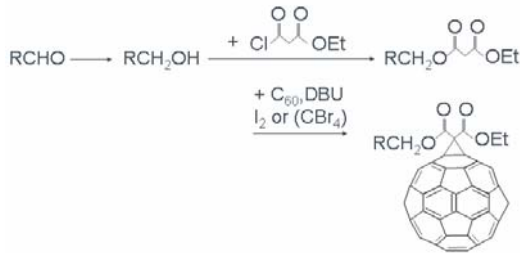
フラーレンは化学反応性が高く、求核反応、環化付加反応、光付加反応、酸化反応、還元反応、ラジカル反応、親電子反応、更には多付加体などの多様な反応が可能であり、種々の

誘導体が報告されている<sup>6)</sup>。

Prato反応(1,3-双極子付加反応)



Bingel反応(求核付加反応)



Diels-Alder反応(4+2)環化付加反応)

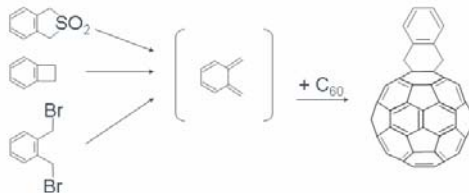


図 3・1 フラーレン修飾反応の例

このようにして得られるフラーレン修飾体は、修飾基の数や修飾位置によって、フラーレン上の6員環の $\pi$ 電子共役系の形状が変化するため、多様な特性を実現できる(なお、フラーレン自身の構造は結晶化させてX線回折により解析可能である)。更に、製法や性質の多様性のほかに、産業的な観点から、収率・合成の容易さが重要であるが、比較的簡単な反応で90%以上の収率が得られるなど、効率の良い修飾が可能である。

フラーレンは炭素のみから形成されていることから、反応性に乏しく安定な材料という印象を受けがちであるが、実際には対称性の高い $\pi$ 電子を有していることから、反応性が高く多様な化学的な性質を実現できるとともに、電子受容性に富んだ有機半導体として特殊な性格を有している。

### 3-1-5 フラーレンの有機薄膜太陽電池への応用

フラーレンは電子伝導に優れた炭素系 n 型半導体であると同時に、再配列エネルギーが小さく電荷分離効率が高い（マークス理論）<sup>8)</sup> ことから太陽電池に適合するフラーレン誘導体を作製し、高効率な発電特性を実現する試みがなされている。実際、MEH-PPV（ポリ 2-メトキシ-5'-(2'-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン）と C60 フラーレン混合薄膜のフェムト秒レーザーを用いた解析から、光電荷分離は極めて短い時間（100 fs 以内）に効率良く生じることが知られている<sup>9),10)</sup>。

このような特長をもつフラーレンをペリレン誘導体の代わりに用いることによって、バルクヘテロ構造有機太陽電池の光電変換効率は 3.4% に向上することが報告されている<sup>11)</sup>。しかしながら、フラーレン単体を用いると製膜時に結晶化してしまうことから、良好な混合層を形成することが困難で構造制御に限界があった。また、有機溶媒に溶けにくくスピノコートできない欠点もある。

これに対して、Yu らはフラーレン材料として [6,6]-フェニル C61 ブタン酸メチルエステル（PCBM）を MEH-PPV を混合したキシレン溶液を用い、混合性の良いバルクヘテロ構造をスピノコート法で作製し、波長 430 nm で光電変換効率 2.9% を得ている<sup>12)</sup>。スピノコートにも関わらず比較的高効率が得られる理由として、PCBM が有機溶媒に対して溶解性が高くスピノコートによる塗付が良好であること、PCBM にあるフラーレンの修飾基がフラーレン C60 の結晶化に対して立体的な障害となり、フラーレンの結晶化を抑制することが考えられている。その結果、PCBM と PPV の微細な混合構造（バルクヘテロ構造）が形成され、無機半導体太陽電池の空乏層に相当する厚い領域を形成し、フラーレン骨格の高い電荷分離効率が有効に作用する構造となっている。バルクヘテロ構造内部に、電子を輸送する PCBM のネットワークと正孔を輸送する MEH-PPV のネットワークを形成するため、光電流が効率良く電極に到達すると考えられている（図 3・2）。

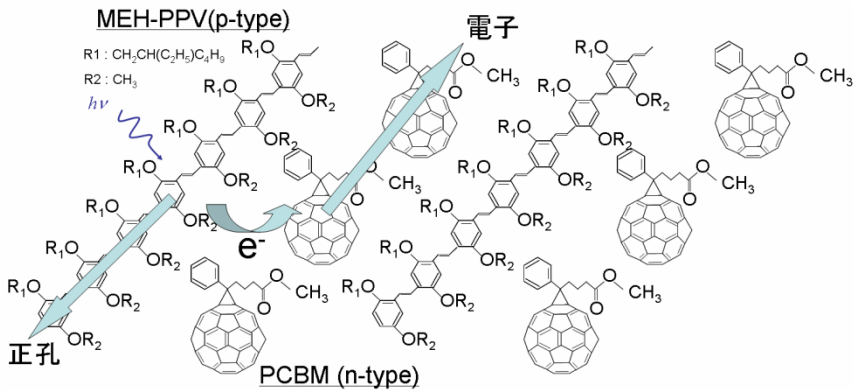


図 3・2 バルクヘテロ接合型太陽電池の発電スキーム

### 3-1-6 おわりに

フラーレンは、理論的予測よりすでに 40 年、実際の発見から 25 年を経過しており、基礎

的な内容から、主に応用を中心とした研究展開になっている。特に n 型半導体としての優れた伝導特性と、電荷分離機能による高い光電変換能力を活用した有機薄膜太陽電池の分野においては、将来を嘱望されている材料であると言える。

#### ■参考文献

- 1) 大澤映二, 化学, 第 25 卷, pp.850, 1970.
- 2) H. W. Kroto and J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," Nature, vol.318, no.6042, pp.162-163, 1985.
- 3) W. Kratschmer and L. D. Lamb, K. Fostifopoulos and D. R. Huffman, "Solid C60: a new form of carbon," Nature, vol.347, pp.354-358, 1990.
- 4) J. B. Howard, J. T. Mckinnon, Y. Makarovsky, A. L. Laufleur, and M. E. Johnson, "Fullerene C60 and C70 in flame," Nature, vol.352, pp.139-141, 1991.
- 5) 篠原久典, "ナノカーボンの材料開発と応用," CMC 出版, pp.75, 2008.
- 6) 日本化学会編, "炭素第三の同位体 フラーレンの化学," 季刊化学総説, 学会出版センター, vol.43, 1999.
- 7) C. J. Brabec and J. R. Durrant, "Solution-processed Organic Solar Cells," MRS Bulletin, vol.33, pp.670-675, 2008.
- 8) R. A. Marcus, "ELECTRON TRANSFER REACTIONS IN CHEMISTRY: THEORY AND EXPERIMENT," Nobel Lecture, December 8, 1992.
- 9) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cell," Adv. Funct. Mater., vol.11, no.1, pp.15-26, 2001.
- 10) A. Cravino and N. S. Sariciftci, "Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications," J. Mater. Chem., vol.12, pp.1931-1943, 2003.
- 11) P. Peumans and S. R. Forrest, "Very high-efficiency double-hetero structure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells," Appl. Phys. Lett., vol.79, no.1, pp.126, 2001.
- 12) G. Yu, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," Science, vol.270, pp.1789-1791, 1995.

## ■S2 群-2 編-3 章

### 3-2 カーボンナノチューブ

(執筆者：前橋兼三) [2008 年 12 月 受領]

カーボンチューブは、微細な直径をもった理想的な 1 次元構造を有するため、電氣的にも機械的にも類を見ない優れた特性をもっている。本節では、カーボンナノチューブの構造、合成方法、及び、応用について説明する。

カーボンナノチューブは、グラフェンシートを筒状に巻いた構造をしており、アスペクト比が極めて大きい典型的な 1 次元構造をしている。1 層だけ巻いた単層カーボンナノチューブと、数層から数十層巻いた多層カーボンナノチューブに大別される。単層カーボンナノチューブの直径は 1 nm 以下から数 nm であり、その直径とカイラル角によりその特性が異なることが知られている。単層カーボンナノチューブのカイラル指数と電氣的性質の関係を図 3・3 に示す。単層カーボンナノチューブの円筒を平面に展開したときの 2 点を結ぶベクトルをカイラルベクトルと呼ぶが、直径とカイラル角はこのカイラルベクトル  $C$  によって一義的に決まる。カイラルベクトル  $C$  は 2 次元六角格子の基本並進ベクトル  $a$ 、 $b$  を用いて次のように表すことができる。

$$C = na + mb = (n, m) \quad (1)$$

カーボンナノチューブの形状は、図 3・4 に示すように、ジグザグ型、アームチェア型、カイラル型に分類することができる。ここで、 $(n, m)$  はカイラリティと呼ばれている。カイラリティにより、単層カーボンナノチューブの電氣的特性は  $n-m$  が 3 の倍数になるときは金属的になり、そうでない場合は半導体的となる。もし、すべてのカーボンナノチューブが等確率で合成されるとすると、1/3 が金属的になり、2/3 が半導体的になる。例えば、半導体的なカーボンナノチューブをデバイスのチャネルとして使用すれば、電界効果トランジスタとして動作可能になる。最近では、2 層カーボンナノチューブの合成や、フラーレンをカーボンナノチューブ内に内包したピーポットが注目を浴びている。

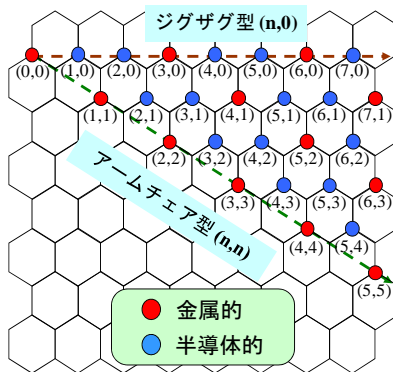
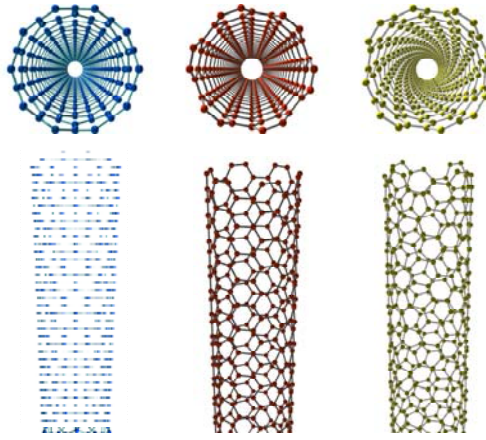


図 3・3 カーボンナノチューブのカイラル指数



(a) ジグザグ型 (b) アームチェア型 (c) カイラル型

図 3・4 3 種類のカーボンナノチューブ

カーボンナノチューブの合成方法としては、アーク放電、レーザーアブレーション、化学気相成長法などが知られている。アーク放電法は、不活性ガス中で炭素電極間に電圧を印加することによりカーボンナノチューブを合成する方法である。電圧を引加することにより炭素をガス化し、チャンバ内壁や陰極表面に付着する。金属触媒を含んだ炭素電極を使用することにより単層カーボンナノチューブを合成することができる。欠陥が少なく、品質の良いカーボンナノチューブが得られるという利点がある。レーザーアブレーション法は、加熱した電気炉に金属触媒を含んだ炭素を設置し、パルスレーザーを照射することによって炭素を気化させ、冷えたトラップなどにカーボンナノチューブを析出させる方法である。この方法で合成すると、高純度でかつ直径分布が狭い単層カーボンナノチューブが得られる。しかしながら、アーク放電法、レーザーアブレーション法では、大量合成が難しい、任意の位置に生成できないという欠点がある。化学気相成長法は、触媒金属を担持した基板を反応管内で加熱し、エタン、アルコールといった炭素を含む原料ガスを供給することによって触媒を核としてカーボンナノチューブを形成させるものである。カーボンナノチューブの直径は、この触媒微粒子の直径に依存する。化学気相成長法は、アーク放電法やレーザーアブレーション法に比べ、高収率かつ低コストであり、カーボンナノチューブの大量合成が可能である。また、触媒をパターンニングしておくことで、任意の位置にカーボンナノチューブを生成できるという利点から、カーボンナノチューブデバイスへの応用に最も期待されている方法である。

カーボンナノチューブは、様々な特性をもつため多くの分野において応用研究が行われている。非常に軽量で機械的強度が高いことから、ゴルフクラブやテニスラケットにすでに使用されており、将来宇宙エレベータに利用するためのケーブルへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。エレクトロニクス分野においては、優れた伝導特性を示すため、半導体特性を有するカーボンナノチューブをチャネルとして利用した電界効果トランジスタの作製が盛んに行われている<sup>2)</sup>。更に、この電界効果トランジスタを利用したガスセンサ、バイオセンサの開発も活発である<sup>3)</sup>。また、キャリアをカーボンナノチューブの微小領域に閉じ込めることが可能であ

るために、量子デバイスの作製研究も行われている<sup>4)</sup>。この伝導特性と微細な構造を利用した例としてフィールドエミッタがある。これは、電界を印加してカーボンナノチューブの先端から電子を放出させるもので、フラットパネルディスプレイなどへの応用に期待されている。また、走査型プローブ顕微鏡の探針やナノピンセットなどのナノツールへの応用が研究されており、原子間力顕微鏡用のカーボンナノチューブ探針はすでに発売されている。エネルギーデバイスにおいては、表面積が大きく内部に筒状の中空空間を有していることを利用して、燃料電池、2次電池、及びスーパーキャパシタへの応用が注目されている。更に、カーボンナノチューブ内に薬剤を内包して、目的とする患部に輸送するドラッグデリバリーシステムへの応用も研究されている。

#### ■参考文献

- 1) M. Zhang, et al., "Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology," *Science*, vol.306, pp.1358-1361, 2004.
- 2) S. Tans, et al., "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube," *Nature*, vol.393, pp.49-52, 1998.
- 3) K. Maehashi et al., "Label-free protein biosensor based on aptamer-modified carbon nanotube field-effect transistors," *Anal. Chem.*, vol.79, pp.782-787, 2007.
- 4) M. Bockrath, et al., "Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes," *Science*, vol.275, pp.1922-1925, 1997.



## ■S2 群-2 編-3 章

### 3-3 グラフェン

(執筆者：神田晶申) [2009年1月 受領]

グラフェン (graphene) とは炭素 6 員環ネットワークの層状構造であるグラファイト (黒鉛) の 1 層分を指し、これ以上薄いものはあり得ないという意味で究極の 2 次元物質である。グラフェンは、筒状に丸めるとカーボンナノチューブ、5 員環を導入して球状に丸めるとフラーレンができるように、ナノカーボンの母物質であり、様々な炭素同素体の物性を知る際の出発点として 1940 年代から理論的に調べられてきたが、グラフェン自体は熱力学的に不安定で単体では存在しないと考えられてきた。2004 年に英国マンチェスター (Manchester) 大学のノボセロフ (Novoselov)、ガイム (Geim) ら<sup>1)</sup>によって、シリコンウエハに(準)安定に付着させる形で単層・多層グラフェンを実現し、その層数を光学顕微鏡下で容易に識別する技術が開発されるとともに、その優れた電気伝導が観測されたことで、グラフェン研究に一気に火がついたのであるが、これには以下のような基礎科学・応用的側面の両面からの理由がある。

#### 3-3-1 グラフェンの形成と層数決定

ノボセロフらによって開発され、グラフェンの基礎研究で主に用いられる方法はスコッチテープ法と呼ばれる。粘着テープを使ってグラファイト (HOPG, キッシュグラファイト, 天然グラファイト) 小塊の劈開を繰り返したのち、グラファイト薄片の付いたテープを基板に押し付け、ゆっくりはがすと薄片の一部が基板に転写される。この基板を光学顕微鏡で観察すると、グラファイトの膜厚に応じて薄片に干渉色が付く。特にシリコンウエハの上面に厚さ 300 nm、あるいは 90 nm の酸化シリコン膜の付いた基板を用いたときには、単層グラフェン、2 層グラフェンなどを見分けることが可能となる。更に、ラマン分光の G' バンドの形状<sup>2)</sup>や量子ホール効果<sup>3)</sup>も層数の精密決定に有効である。スコッチテープ法で 100  $\mu\text{m}$  を超えるサイズの結晶構造の乱れの極めて少ない単層グラフェンが実現されている。

また、工業的応用を視野に入れて SiC の熱分解によるグラフェンの生成<sup>4)</sup>も試みられている。この場合には熱分解の温度、時間によって層数を制御することができ、1  $\mu\text{m}$  前後のグレインサイズが得られている。

#### 3-3-2 グラフェンの電子状態と基礎伝導特性

単層グラフェンはフェルミ準位近傍で二つの円錐を頂点同士つなぎ合わせた線形のバンド構造をもつはじめての物質である。ここでは、キャリア (電子・ホール) はシュレーディンガー方程式ではなく相対論的なディラック方程式に従い、質量ゼロの粒子 (ディラックフェルミオン) として一定速度  $v_F = c/300$  で運動する ( $c$  は光速)<sup>5)</sup>。この特殊なバンド構造に起因して通常の物理現象が変更を受ける (例えば、半整数量子ホール効果<sup>3)</sup>) だけでなく、量子電気力学で予言されている奇妙な現象 (例えば、クラインパラドックス<sup>\*1)</sup>) の検証もでき

\*1) 量子電気力学では、電子は高いポテンシャル障壁でも 1 に近い透過率ですり抜けることができる。障壁中では電子は陽電子に変換している。実験的には未だ観測されていないが、グラフェンでは実証可能であると考えられる。

るのではないかと期待されている。

グラフェンの電気伝導を測定する際には、基本的に  $\text{SiO}_2$  (絶縁膜) のついた高ドーブの導電性シリコン基板上にグラフェンを形成し、ソース・ドレイン電極を取り付ける。基板をゲート電極として電圧  $V_g$  を印加すると、グラフェンに電荷が注入 (ドーブ) される。  $V_g = 0$  ではフェルミ準位はバンド構造で円錐のつながったところ (ディラック点) にあり、キャリア密度はゼロである。電気伝導度は  $e^2/\pi h$  ( $e$  は電荷素量,  $h$  はプランク定数) で与えられる。正 (負) のゲート電圧をかけると電子 (ホール) がドーブされ、電気伝導度が増加する。

### 3-3-3 グラフェンの電子デバイス応用にむけて

スコッチテープ法で得られた Si 基板上のグラフェンの移動度は室温で数千~1 万  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  である。この値は有機薄膜やシリコンの移動度を凌駕するものであり、次世代超高速・低消費電力ナノエレクトロニクスを担う材料としてのグラフェンへの期待が高まっている。基板上の荷電不純物やグラフェン膜の凹凸を取り除くことで室温で 4 万  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  まで、更に基板材料を改良すれば 20 万  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  まで移動度が上昇する可能性がある<sup>9)</sup>。

グラフェンにバンドキャップ  $E_g$  を導入するには二つの方法がある。一つは、単層グラフェンを細線化する方法<sup>7)</sup>で、 $E_g$  は細線エッジの方向 (ジグザグかアームチェアか) に依存し、線幅が細いほど  $E_g$  は大きくなる。他の方法は、2 層膜の層間方向に電場をかける方法<sup>8)</sup>で、0.3 eV 前後の  $E_g$  が予想されている。

グラフェン電子デバイスの利点の一つは、酸素プラズマエッチングなどを用いて、局所ゲート、配線など様々な回路構成要素をグラフェンから切り出すことができることである。この方法で室温動作単電子トランジスタが実現されている<sup>9)</sup>。

#### ■参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp.666-669, 2004.
- 2) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol.97, 187401, 2006.
- 3) K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Falko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim, "Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene," *Nat. Phys.*, 2, pp.177-180, 2006.
- 4) A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, and J.-M. Themlin, "Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films," *J. Appl. Phys.*, vol.92, pp.2479-2484, 2002.
- 5) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," to appear in *Rev. Mod. Phys.* (arXiv:0709.1163)
- 6) J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on  $\text{SiO}_2$ ," *Nat. Nanotech.* vol.3, pp.206-209, 2008.
- 7) Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Energy Gaps in Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol.97, 216803, 2006
- 8) H. Min, B.R. Sahu, S. K. Banerjee, and A.H. MacDonald, "Ab Initio Theory of Gate Induced Gaps in Graphene Bilayers," *Phys. Rev. B*, vol.75, 155115, 2007.
- 9) L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. H. Hill, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots," *Science*, vol.320, pp.356-358, 2008.

## ■S2 群-2 編-3 章

## 3-4 ダイヤモンド

(執筆: 川原田 洋) [2010年1月 受領]

## 3-4-1 低損失電力素子や高出力高周波素子としてのダイヤモンドへの期待

広いバンドギャップ (5.5 eV) を有し、間接遷移型半導体であるダイヤモンドに期待されるのは、高耐圧かつ高速、そして広い温度領域でのトランジスタ動作である。ここではダイヤモンドを利用して高出力素子を作成するのに必要な要素技術の進展状況を概観する。

## 3-4-2 ショットキーダイオード

パワーデバイスを意図して p 型ショットキーバリアダイオードの開発が進展している。ダイヤモンド表面が酸素終端の場合、金属によらず 1.0~2.0 eV の範囲で障壁を形成する。酸素終端が表面準位を形成し、フェルミ準位をピンニングするという説明がなされている。しかし、価電子帯頂上から 1.4 eV のギャップ中に電荷中性準位 (charge neutrality level) が存在し、ここを中心として金属誘起準位 (metal induced gap states) が形成され<sup>1)</sup>、ショットキー障壁高さが固定されるという議論<sup>2)</sup> もされはじめた。

パワーダイオードの初期的な検討として、基板に高濃度 B ドープ基板を使用し、ショットキー接合をアンドープ層とした縦型ダイオードが試作されている。エッジ処理した p チャネル縦型ダイオード ( $\Phi = 630 \mu\text{m}$ ) が試作され、ホモエピタキシャル層 (厚さ  $20 \mu\text{m}$ , 正孔濃度  $1 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ) で耐圧 3.7 KV が得られ<sup>3)</sup>、絶縁破壊電界は 1.85 MV/cm と上昇した。リーク電流解析にてその主原因が Thermal Field Emission であることが分かり<sup>4)</sup>、絶縁破壊電界の改善に 2.0 eV 以上のショットキー障壁高さを有する金属 (図 3-5 では Pt) が検討された。数十  $\mu\text{m}\phi$  と限定されたサイズではあるが、3.1 MV/cm という SiC を凌駕する高い絶縁破壊電界が確認された<sup>5)</sup> (図 3-5)。この場合、13 桁の整流特性をもち、高い絶縁破壊電界が得られる高いショットキー障壁でも低いオン抵抗となっている。また、Ru 電極を使用したショットキーダイオードは 400°C で 1500 時間、500°C で 250 時間の動作でも特性劣化をしていない<sup>6)</sup>。これは Ru がカーバイド形成しにくいことが要因とされる。

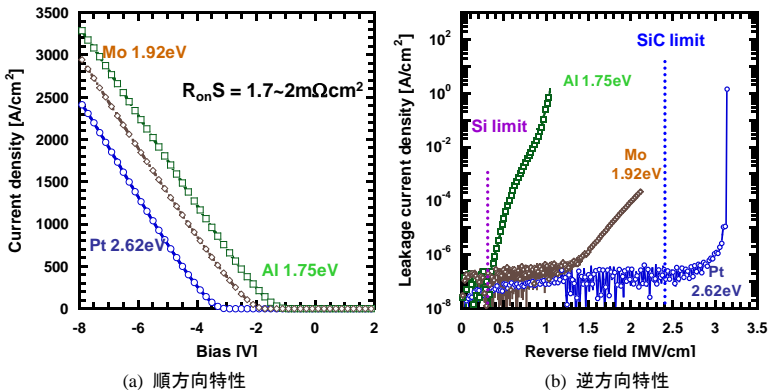


図 3-5 ダイヤモンド・ショットキーダイオードの順方向特性と逆方向特性<sup>5)</sup>。  
ショットキー障壁高さ: Pt 2.62 eV, Mo 1.92 eV, Al 1.75 eV。

### 3-4-3 電界効果トランジスタ (FET)

水素終端ダイヤモンド表面を利用した高性能の FET は 2 種で MESFET と MOSFET があり、いずれも早大グループで開発された<sup>7), 8)</sup>。前者はショットキーゲート、後者は酸化物のゲートである。断面 TEM 像からはホモエピタキシャル・ダイヤモンド側に欠陥はなく、ゲート絶縁膜やソース・ドレインの密着性も良い。

ゲート幅で規格化したドレイン電流密度は、面方位が (001) の場合、最高で 400 mA/mm 以下であったが、面方位を (111) にした場合、ほぼ同一の FET サイズで電流密度が 2 倍以上の 850 mA/mm となっている (図 3・6)<sup>9)</sup>。この原因は (111) 面における C-H 双極子モーメント密度が (001) 面のそれより 20 % 程度大きいこと、更に (111) 面でのフォノン散乱が (001) よりも少ないことなどが考えられる<sup>9)</sup>。現在、ドレイン電流密度の最高値は 1000 mA/mm 以上<sup>10)</sup> と上昇し、高ドレイン電流密度や低チャネル抵抗という観点では最新の他の半導体の FET と同レベルにある。

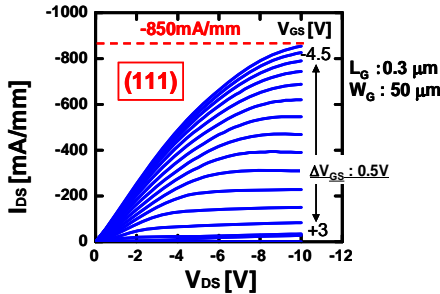
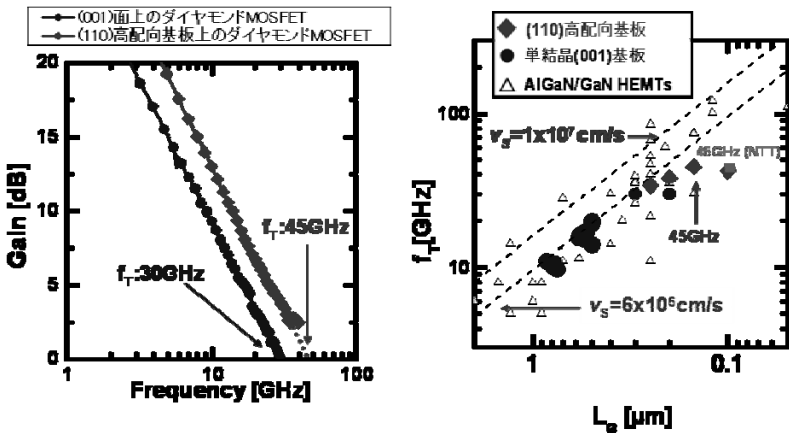


図 3・6 水素終端表面蓄積層によるダイヤモンド MOSFET (111) 表面。同一条件でのエピタキシャル成長で同一のデバイス構造を形成<sup>9)</sup>。



(a) (110) 高配向基板と (001) 基板に作製したゲート長ダイヤモンド MOSFET の小信号高周波特性

(b) MOSFET カットオフ周波数のゲート長依存性

一点は MESFET の結果 (NTT)。

図 3・7

単結晶(001)基板上ではこれまでカットオフ周波数 $f_T$ の最高値が30 GHzであるのに対して、(110)高配向基板ではより高いが得られている。まずMESFETにおいて $f_T$ 45 GHzが報告され<sup>11)</sup>、その後MOSFETにおいても $f_T$ 45 GHzが確認された<sup>12), 13)</sup>。(110)高配向ダイヤモンド基板及び単結晶(001)基板に作製したダイヤモンドMOSFETの微小信号RF特性を図3・7(a)に示す<sup>12)</sup>。(110)高配向基板で単結晶基板よりも高い $f_T$ が得られる理由は、先の(111)面と同様(110)面においてより低いシート抵抗が得られ、FETのトータルの抵抗(ソース・ドレイン間の抵抗)が(001)より小さくなるためと考えられる。

図3・7(b)にダイヤモンドFETのゲート長 $L_G$ と $f_T$ の関係を示す<sup>13)</sup>。点線はキャリア速度を $1 \times 10^7$  cm/s,  $6 \times 10^6$  cm/sと仮定した場合の $f_T$ と $L_G$ の関係である。ダイヤモンドFETではゲート長0.3  $\mu$ m程度まではゲート長に反比例して $f_T$ が改善し、 $v_s: 6 \times 10^6$  cm/sの直線にほぼ一致する。ゲート長 $L_G$ が0.3  $\mu$ m以下になると $f_T$ はゲート長に反比例しなくなるが、これはゲート長とゲート・ドレイン間隔、ゲート・ソース間隔がほぼ同等となり、ドレイン・ソース間の抵抗に占める寄生抵抗の割合が大きくなるためである。寄生抵抗の低減により、現在のキャリア速度( $v_s: 6 \times 10^6$  cm/s)でもゲート長0.1  $\mu$ mのダイヤモンドFETで100 GHz近い $f_T$ が期待できる。

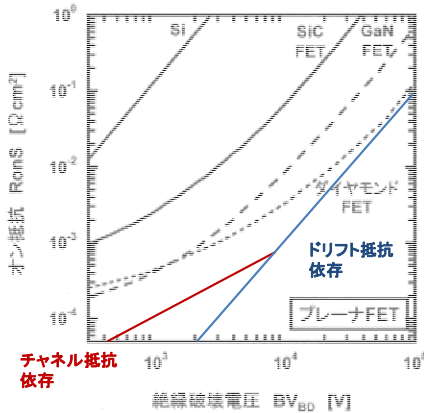
高周波電力密度については、ドレイン電圧10数ボルトにて2.1 W/mmがMESFET<sup>14)</sup>で報告され、その後MOSFET<sup>13)</sup>で2.2 W/mmが観測されている。これはSi LDMOS, GaAs MESFETの最高値(1 W/mm)よりも高い値となっている。高いドレイン電圧の印加が可能なデバイス構造にて、SiCに追いつき、AlGaIn/GaN系に近づけると期待している。

低損失電力デバイスの性能指標となるオン抵抗 $R_{onS}$  ( $\Omega$  cm<sup>2</sup>)とは、縦型のデバイスの断面積で規格化した抵抗で、断面積で割れば実際の抵抗となる。そのリミットを決めるのはドリフト抵抗(ゲート・ドレイン間抵抗)とされており、横型FETは以下のような形で表現される<sup>15)</sup>。

$$R_{onS} = \frac{2\sqrt{2}BV_{BD}^2}{\epsilon_0 \epsilon_s \mu E_{crit}^3} \quad (1)$$

これは図3・8の右側の高電圧領域の直線部分 $R_{onS} \propto BV_{BD}^2$ である。ワイドバンドギャップ半導体は降伏電界 $E_{crit}$ が大きいのでオン抵抗のリミットは非常に低くなる。これが低損失の所以である。絶縁破壊電圧10000 V以上ではドリフト抵抗でリミットが決まるが、多くの実用デバイスが想定される絶縁破壊電圧1000 Vまで電圧が下がるとチャンネル抵抗(ゲート直下のチャンネルの抵抗)の依存性 $R_{onS} \propto BV_{BD}$ が強くなる。図3・8で分かるようにSiC, GaN, ダイヤモンドともにドリフト抵抗依存の直線からずれ、チャンネル抵抗依存性となっている。チャンネル抵抗は、 $I_{ds}-V_{ds}$ の曲線の線形領域の傾きで決まり、一般にワイドバンドギャップ半導体はこの抵抗は大きく、これが1000 V周辺のオン抵抗を決めている。GaN, ダイヤモンドは、ドリフト抵抗は低いチャンネル抵抗が高いため、1000 V付近ではそれぞれのリミット直線よりも大分高抵抗である。しかし、ダイヤモンドの最新のチャンネル抵抗(実験結果)<sup>10)</sup>をもとにオン抵抗を計算すると図3・8のチャンネル抵抗依存の直線となり、1000 Vでは $10^{-4} \Omega$ cm<sup>2</sup>と非常に低い値になる。ダイヤモンドではドリフト抵抗がチャンネル抵抗より十分低くなれば、

SiC, GaN を凌ぐ非常に低いオン抵抗が 1000 V 周辺で期待される。



最新のダイヤモンドのチャンネル抵抗<sup>10)</sup>ではオン抵抗は図左下のチャンネル抵抗依存の直線となり、絶縁破壊電圧 1000 V のオン抵抗  $10^{-4} \Omega\text{cm}^2$  の可能性がある。絶縁破壊電圧 1000 V 周辺でダイヤモンドの優位性がでる。

図 3・8 各種半導体における横型 FET でのオン抵抗と絶縁破壊電圧<sup>15)</sup>

謝辞 本研究の一部は科学研究費基盤研究 S (19106006) の助成により行われた。

#### ■参考文献

- 1) W. Monch, Euro. Phys. Lett. vol.27, 479, 1994.
- 2) K. Tsugawa, H.Kawarada et al., Phys. Rev. B., vol.81, 045303, 2010.
- 3) W. Huang et al., IEEE Int'l Symposium on Power Semiconductor Devices, Proc.319, 2005.
- 4) H. Umezawa, S. Shikata et al., Appl.Phys. Lett., vol.90, 073506, 2007.
- 5) H. Umezawa, S. Shikata et al., IEEE Elec.Dev. Lett., EDL-30, 960, 2009.
- 6) K. Ikeda, S. Shikata et al., Appl. Phys. Exp., vol.2, 011202, 2009.
- 7) 例えば, 川原田洋, 応用物理, vol.67, 128, 1998, 応用物理, vol.70, 536, 2001, 応用物理, vol.73, 339, 2004.
- 8) H. Kawarada, Surf. Sci. Rep., vol.26, 205, 1996.
- 9) K. Hiram, H. Kawarada et al., Appl. Phys. Exp., vol.3, 2010.
- 10) 佐藤, 川原田, 応用物理学会, 春季講演会, 2010.
- 11) K. Ueda, M. Kasu, Y. Yamauchi, T. Makimoto, M. Schwitters, D.J. Twitchen, G. A. Scarsbrook, and S. E. Coe, IEEE Electron Device Lett., vol.27, 570, 2006.
- 12) K. Hiram, H. Kawarada et al., Appl. Phys. Lett., vol.92, 112107, 2008.
- 13) K. Hiram, H. Kawarada et al., IEDM, p.873, 2007.
- 14) M. Kasu et al., Elect. Lett., vol.41, 22, 2005.
- 15) W. Saito, H. Ohashi et al., Solid-State Electronics, vol.48, 1555, 2004.