

一般セッション(口頭講演) | 17 ナノカーボン・二次元材料：17.3 層状物質

■ 2023年9月21日(木) 9:00 ~ 12:00 | 会 A202 (熊本城ホール)

■ [21a-A202-1~11] 17.3 層状物質

青木 伸之(千葉大)

9:00 ~ 9:15

[21a-A202-1] [講演奨励賞受賞記念講演] 表面偏析による積層構造制御を利用したWSe₂ FETの*p*型動作○中島 隆一¹、西村 知紀¹、金橋 魁利¹、上野 啓司²、宮田 耕充³、長汐 晃輔¹ (1.東大、2.埼玉大、3.都立大)

9:15 ~ 9:30

[21a-A202-2] 二次元原子層薄膜を用いたアンチ・アンバイポーラトランジスタによるロジックインメモリ素子の開発

○新ヶ谷 義隆¹、岩崎 拓哉¹、早川 竜馬¹、中払 周¹、相見 順子¹、渡邊 賢司¹、谷口 尚¹、若山 裕¹ (1.物材機構)

9:30 ~ 9:45

[21a-A202-3] 低環境負荷物質から成る単原子ゲート・トランジスタの創出

○(M1C)杉野 秀明¹、佐々木 文憲¹、米窪 和輝¹、入沢 寿史²、松木 武雄²、大堀 大介³、遠藤 和彦³、渡邊 一世⁴、吹留 博一¹ (1.東北大通研、2.産総研、3.東北大流体研、4.情報通信研究機構)

9:45 ~ 10:00

[21a-A202-4] PVD-WS₂膜へのCl₂プラズマ処理によるドーピングの効果とエッチングの影響○(M1)黒原 啓太¹、今井 慎也¹、富谷 茂隆¹、辰巳 哲也¹、若林 整¹ (1.東工大)

10:00 ~ 10:15

[21a-A202-5] Ni/Al₂O₃/スパッタWS₂コンタクトの電流電圧特性○(B)寺岡 楓¹、今井 慎也¹、黒原 啓太¹、伊東 壮真¹、川那子 高暢¹、宗田 伊理也¹、角嶋 邦之¹、若林 整¹ (1.東工大)

10:15 ~ 10:30

[21a-A202-6] 銀電極を用いた1T-VSe₂抵抗変化メモリにおける低電圧・安定動作○(M1)中村 優太¹、稲田 貢¹、上野 啓司²、山本 真人¹ (1.関西大院理工、2.埼玉大院理工)

10:45 ~ 11:00

[21a-A202-7] メチル化ゲルマナン薄膜トランジスタの光電流特性評価

○平岡 佑貴¹、蜂谷 航平¹、久保 理^{1,2}、田畑 博史¹、片山 光浩¹ (1.阪大院、2.岐阜大)

11:00 ~ 11:15

[21a-A202-8] トップゲートに自己整合したWO_x S/Dを用いた30-50 nm膜厚WSe₂バックチャネルpFET○梶川 亮介¹、川那子 高暢²、宗田 伊理也¹、星井 拓也¹、角嶋 邦之¹、筒井 一生¹、若林 整¹ (1.東工大、2.未来研)

11:15 ~ 11:30

[21a-A202-9] μLED/MoS₂ 一体型ガスセンサを用いた低消費電力NO₂ センシング○田畑 博史¹、市川 修平¹、藤井 耕太郎¹、西村 周¹、石原 聡啓¹、藤原 康文¹、片山 光浩¹ (1.阪大院工)

11:30 ~ 11:45

[21a-A202-10] Coポルフィリン修飾MoS₂センサのNH₃に対する光活性化応答特性

○西村 周¹、藤井 耕太郎¹、田畑 博史¹、久保 理^{1,2}、毎田 修¹、片山 光浩¹ (1.阪大院、2.岐阜大)

◆ 英語発表

11:45 ~ 12:00

[21a-A202-11] Enhancing NO₂ Sensitivity through Ni Doping at the Vertical Edge of MoS₂: A DFT Investigation

○(DC)ADITYA KUSHWAHA¹, NEERAJ GOEL¹ (1.Netaji Subhas University of Technology, Dwarka, Sector - 3, Delhi, 110078, India)

表面偏析による積層構造制御を利用した WSe₂ FET の *p* 型動作*p*-type operation of WSe₂ FET by the stack control through surface segregation¹ 東大,² 埼玉大,³ 都立大 ○中島隆一¹, 西村知紀¹, 金橋魁利¹, 上野啓司², 宮田耕充³, 長汐晃輔¹○R. Nakajima¹, T. Nishimura¹, K. Kanahashi¹, K. Ueno², Y. Miyata³ and K. Nagashio¹

E-mail: nakajima-ryuichi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

二次元 CMOS 実現には *p* 型 FET の特性向上が必須であるが、コンタクト領域で金属堆積時の欠陥準位形成による伝導帯近傍へのフェルミレベルピンニング (FLP) が *p* 型動作の大きな課題となっている¹。我々はデバイス作製プロセス中に Bi/Au 二層系電極中の Bi が Au 表面上に偏析したことを発見した。これは NIMS の吉武らが系統的に取り組んできた「入れ替わり」表面偏析機構により以下のように説明できる²。Fig. 1 で示すように高温で長時間アニールを施すとギブス自由エネルギー由来の熱力学的に安定な相が形成されるが、短時間のアニールでは系の安定性が吸着エネルギーを駆動力とした速度論で決定される。吸着エネルギーは主に表面エネルギーに起因するため、Bi/Au 二層系構造を維持するよりも表面エネルギーの小さい Bi が Au 上に表面偏析した方がエネルギー的に安定であるためと説明できる。我々は様々な金属の表面エネルギーを検討した結果、Bi の表面エネルギー ($\sim 0.5 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$) はほとんどの遷移金属 ($> 2 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$) よりもかなり小さいことが分かった。低温蒸着できるため欠陥形成は無いが仕事関数の低い Bi ($\sim 4.3 \text{ eV}$) 上に仕事関数の高い Au を堆積後、Bi を表面偏析で Au 上に移動させることで理想的な 2D/Au vdW 界面形成が期待される。本講演では、遷移金属で最も仕事関数の高い Pt ($\sim 5.7 \text{ eV}$) に着目し、Bi の表面偏析を利用した WSe₂ の *p* 型動作に関して議論したい。

90-nm SiO₂/n⁺-Si 基板上に機械剥離した WSe₂ を転写後、10-nm Bi/30-nm Pt 電極を蒸着して I_d - V_g 測定を行った結果を Fig. 2 に示す。アニール前は Bi 単体の時とほとんど同様の強い *n* 型を示しており、Pt の影響が 10 nm 厚さの Bi 膜により物理的/化学的に切り離されていることが確認できた。その後 300°C アニールを施すことで *p* 型特性へと遷移した。特筆すべき点として *n* 型電流が飽和しており、これは *n* 側のショットキー障壁高さが非常に大きくコンタクト抵抗律速となったことを示唆している。すなわち Bi/Pt 二層系電極の積層構造を表面偏析により変化させることで、電極の実効仕事関数を WSe₂ の伝導帯近傍から価電子帯近傍に変調させることが出来たと考えられる。Bi/Au 電極においてもアニールによる特性変化は見られたが、仕事関数の高い Pt の方が完全な *p* 型動作には有利である。

今回の手法により良好な *p* 型 WSe₂ FET の実現に大きく近づいた。最終的に Bi 電極で *n* 型、Bi/Pt 電極及びアニールで *p* 型 FET を作り分け、Fig. 3 のように単一 WSe₂ チャネルを用いた二次元 CMOS 作製が期待される。

【参考文献】

¹ D. Xiang and T. Liu, Nat. Electron. **4**, 868 (2021). ² M. Yoshitake, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **19**, 1432 (2001). 吉武道子, まてりあ, 2005, 44, 119.

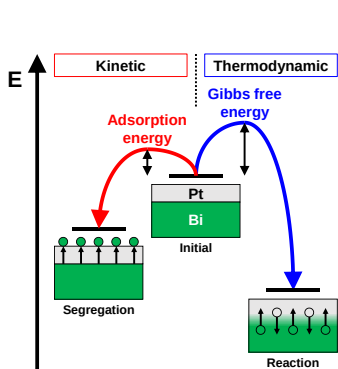


Fig. 1 Schematic energy diagram of segregation vs reaction.

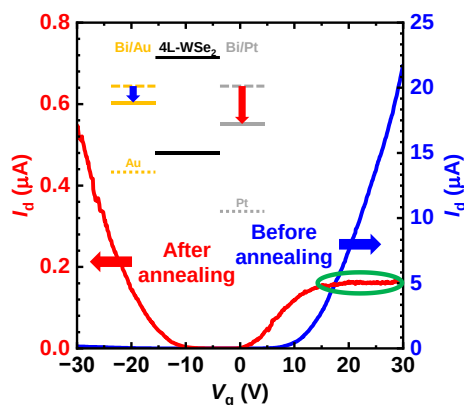


Fig. 2 I_d - V_g of 4L-WSe₂ FET with Bi/Pt contact before/after annealing.

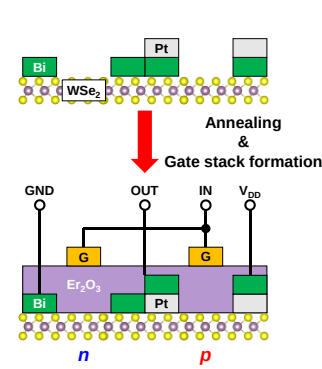


Fig. 3 CMOS fabrication scheme by contact stack control.

二次元原子層薄膜を用いたアンチ・アンバイポーラトランジスタによる ロジックインメモリ素子の開発

Development of logic-in-memory using anti-ambipolar transistors based on two-dimensional thin films

物材機構 ○新ヶ谷 義隆, 岩崎 拓哉, 早川 竜馬,

中払 周, 相見 順子, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 若山 裕

NIMS, ○Yoshitaka Shingaya, Takuya Iwasaki, Ryoma Hayakawa,

Shu Nakaharai, Junko Aimi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yutaka Wakayama

E-mail: SHINGAYA.Yoshitaka@nims.go.jp

【はじめに】本講演では、二次元原子層薄膜を組み合わせて室温で負性抵抗に類似した特性を示すアンチ・アンバイポーラトランジスタ(AAT)を作製し、デュアルゲート構造にすることによって、論理演算素子を実現、さらにフローティングゲート型の不揮発性メモリを導入して、論理演算の切替を可能にした結果について報告する。

我々は、これまでに P 型半導体と N 型半導体がチャネル中央部で PN 接合を有する特殊な有機トランジスタ (アンチ・アンバイポーラトランジスタ) を提案し、室温で 4 桁に至るドレイン電流の増減に成功した^[1]。有機半導体で得られたこれまでの知見を活かして、二次元薄膜材料を用いた AAT 素子の開発へと展開した。デュアルゲート型の AAT を用いて、トップゲートおよびボトムゲートを入力、ドレイン電流を出力として、入力電圧を最適化することによって、単一素子で AND, OR, NAND, NOR, XOR, XNOR 回路を実現した^[2]。今回は、有機メモリ層として亜鉛フタロシアニンをコアにもつスターポリスチレン (ZnPc-PS₄)^[3]を用いて、メモリ層に電荷を書き込むことにより論理演算の種類を切り替えることができることを実証した。この結果は論理演算回路とメモリ素子を一体化したロジックインメモリの開発に繋がる。

【実験および結果】P 型半導体として WSe₂ を N 型半導体として ReS₂ をそれぞれ用いた。機械的剥離法によって作製した WSe₂, ReS₂ フレークを PPC/PDMS スタンプを用いて、h-BN 上に ReS₂, WSe₂ の順にフレークの一部分が重なり合うように転写し、ReS₂ 上には Cr/Au 電極を WSe₂ 上には Pd/Au 電極をそれぞれ作製した。その後、作製したデバイス上にメモリ層をスピコート法により厚さ 20 nm で形成した。さらに h-BN を転写し、その周囲を SiO₂ 蒸着によってシールした後にトップゲートを取り付けてデバイスを完成させた。

図(a)はデバイス構造の模式図を表している。図(b)は本デバイスで得られたトランスファーカーブである。書込電圧として-15V をトップゲートに印加することにより、メモリ層にホールが蓄積するため AAT のピーク電圧は-0.5 V から-1.2 V にシフトすることが分かる。また消去電圧として+15V をトップゲートに印加することによって AAT のピーク電圧は-0.5V に戻る。この特徴を利用して論理演算の切替を行った。図(c)はメモリ層に電荷を書込消去することによって、入力電圧の組み合わせを変えことなく、XOR と NAND の切替が可能であることを表している。

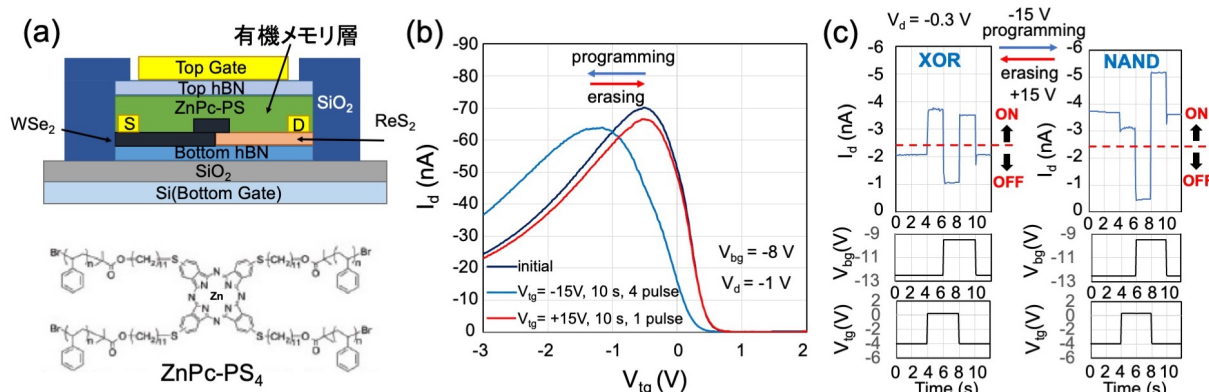


Fig. (a) Device structure of dual gate AAT fabricated using TMDC. (b) Transfer curve obtained with the device. (c) Switching of logic operations between XOR and NAND.

【参考文献】 [1] K. Kobashi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700106 (2017). [2] Y. Shingaya *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 9, 7 (2023). [3] J. Aimi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 6, 2724-2732 (2018).

低環境負荷物質から成る単原子ゲート・トランジスタの創出 (I)

Creating a monoatomic-length-gate transistor with low-environmental-load materials (I)

東北大通研¹, 産総研², 東北大流体研³, 情報通信研究機構⁴ ◯杉野 秀明¹, 佐々木 文憲¹,
米窪 和輝¹, 入沢 寿史², 松木 武雄², 大堀 大介³, 遠藤 和彦³, 渡邊 一世⁴, 吹留 博一¹
RIEC, Tohoku Univ.¹, AIST², IFS, Tohoku Univ.³, NICT⁴ ◯Hideaki Sugino¹, Fuminori Sasaki¹,
Kazuki Yonekubo¹, Toshifumi Irisawa², Takeo Matsuki², Daisuke Ohori³, Kazuhiko Endo³,
Issei Watanabe⁴, Hirokazu Fukidome¹ E-mail: hirokazu.fukidome.e7@tohoku.ac.jp

次世代無線通信 (Beyond 5G) は, 日本国内だけで一兆個以上の ICT 機器を必要とし, 莫大な環境負荷を招きかねない。ゲート長を 8 nm 以下にできれば, 低環境負荷な二次元原子薄膜により Beyond 5G に資する THz 帯動作するトランジスタの実現が可能であることがデバイス・シミュレーションにより予測されている[1]。

我々は, 高導電性を有する単原子層から成るゲートに対し絶縁膜を介して二次元原子薄膜を直交して成長させることでゲート長を原子一個の極限まで短縮し, かつ, 従来よりも二桁程度高出力で THz 帯動作するトランジスタの創出及びアナログ集積回路応用に取り組んでいる (Fig. 1)[2]。

本発表では, SiC 基板上に成長させたグラフェンを用いて単原子長ゲートを試作した。SiC 基板上にグラフェンを成長させ, 次に, 反応性イオンエッチングを用いたナノ加工により, 単原子長ゲート構造を実現した (Fig. 1)。Al 遮蔽膜はゲートからの電場が他の電極からの電場に干渉しないようにするために形成した。この実現は, 顕微 Raman 分光および断面 TEM 観察により実証されている。さらに, ゲート絶縁膜(Al_2O_3)の単原子長ゲート構造上への成長にも実現した。

本技術は巨額な EUV リソグラフィを不要とするものであり, チャネルへの損傷無しに極限までのゲート短縮化が可能であるという非常に優れた利点を有する。本技術と二次元原子薄膜の三次元選択成長技術[3]との融合により, 単原子長ゲート・トランジスタの創出が期待される (Fig. 1)。

本研究の一部は, 東北大学の電気通信研究所ナノ・スピン実験施設や西澤潤一記念研究センター等で遂行された。本研究の一部は Beyond 5G 研究開発促進事業 (課題 59) により助成された。

【参考文献】 [1] K. D. Holland et al., IEEE Trans. Nanotech. 16 (2017) 94. [2] 吹留博一他, 特願 2023-095711 および 2023-095712. [3] T. Irisawa et al., IEEE. J. Electron. Dev. Soc. 6 (2018) 1159.

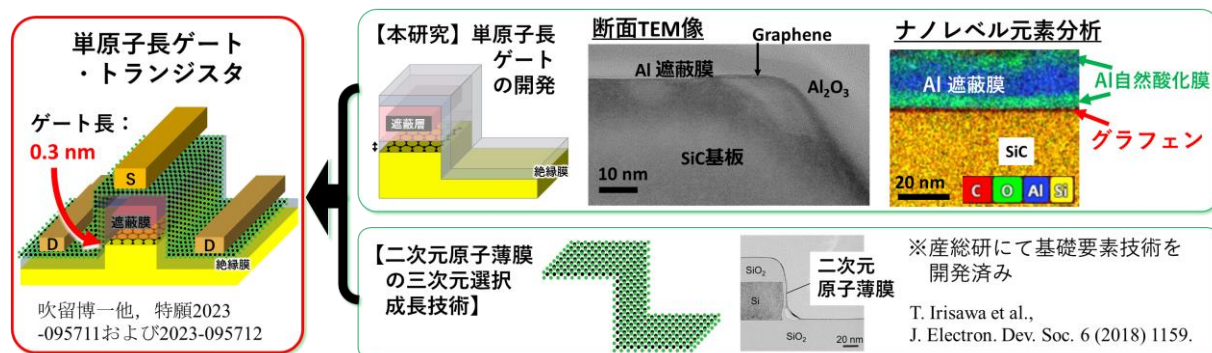


Fig. 1 Schematics of the monoatomic-length transistor.

PVD-WS₂ 膜への Cl₂ プラズマ処理によるドーピングの効果とエッチングの影響

Effects of doping and influences of etching by Cl₂ plasma treatment for PVD-WS₂ films

東工大, °(M)黒原 啓太 (D)今井 慎也, 富谷 茂隆, 辰巳 哲也, 若林 整

Tokyo Tech, °Keita Kurohara, Shinya Imai, Shigetaka Tomiya,

Tetsuya Tatsumi, and Hitoshi Wakabayashi, E-mail: kurohara.k.aa@m.titech.ac.jp

【背景】 TMDC (遷移金属ダイカルコゲナイド) 膜は熱電デバイスの応用に注目されているが[1]、キャリア密度の制御が課題となっている。WS₂ 膜表面にプラズマ処理を施すとガス成分のドーパント元素と硫黄が置換することが報告されている[2]。また、先行研究と比較し、短時間で処理ができ、容易に条件変更ができるという利点がある[3][4]。そこで本研究では、WS₂ 膜に Cl₂ プラズマ処理を試みた結果について報告する。

【実験方法】 SiO₂ (400 nm)/n-Si 基板上に 60 nm の窒化チタン電極を作製し、スパッタ法で WS₂ 膜約 5 nm を成膜した。WS₂ 膜表面に ICP を使用して Cl₂ 10 sccm, RF 電力 5 W, 圧力 0.4 Pa で処理時間を変え、プラズマ処理を行った。最後に硫黄雰囲気下でのアニールを 700°C 60 分行った。シート抵抗値測定には CTLM 測定を行い[5]、膜厚測定には TEM と XRR 測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 1 と Fig. 2 にシート抵抗値と膜厚測定の結果をそれぞれ示す。Cl₂ プラズマ処理を 5 秒施した WS₂ 膜ではシート抵抗低減が確認された。一方、20 秒処理ではシート抵抗は未処理と変わらないが、膜厚が減少した。シート抵抗値と膜厚から算出した導電率は未処理と 5 秒処理、20 秒処理でそれぞれ 0.462 [S/m], 1.26 [S/m], 1.16 [S/m]であった。WS₂ 膜に Cl₂ プラズマ処理により、ドーピングとエッチングが同時に起きているが、導電率の増加より

キャリア密度が増加したものと考えられる。

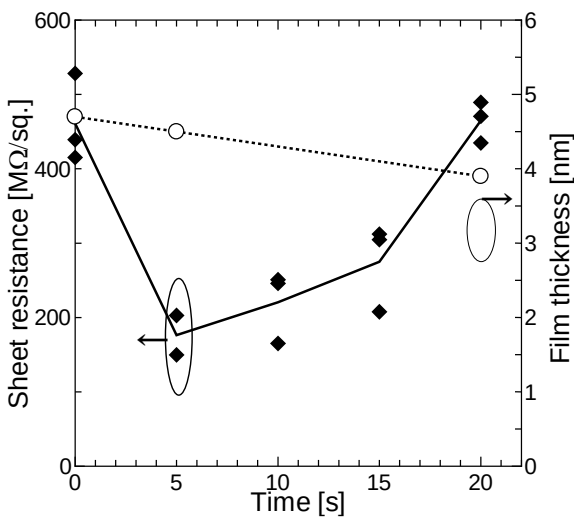


Fig. 1: Sheet resistance and film thickness dependences on Cl₂ plasma treatment time.

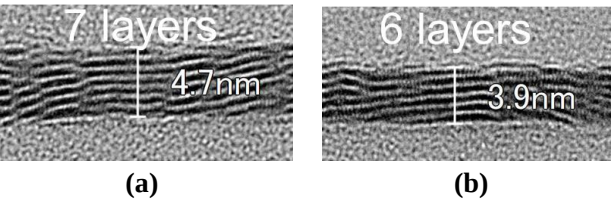


Fig. 2: Cross-sectional structure of WS₂ films (a) w/o plasma (b) w/ plasma for 20 seconds.

【謝辞】 本研究の一部は、ソニー・東工大共同研究講座、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業(JPS011438)、科研費(22K04181)の助成を受けたものである。

【参考文献】

[1] K. Hippalgaonkar, *et al.*, Phys. 95, 115407 (2017).
[2] J. Jiang, *et al.*, Small 15, 1901791 (2019)
[3] L. Yang, *et al.*, Nano Letters 14 (11), 6275-6280 (2014)
[4] A. M. Rivera *et al.*, J. Appl. Phys.120, 105102 (2016)
[5] T. Hamada, *et al.*, J-EDS 9, 278 (2021)

Ni/Al₂O₃/スパッタ WS₂ コントクトの電流電圧特性

Current-Voltage Characteristics of Ni/Al₂O₃/Sputtered WS₂ Contacts

東工大、[○](B)寺岡 楓、(D)今井 慎也、(M)黒原 啓太、(B)伊東 壮真、
川那子 高暢、宗田 伊理也、角嶋 邦之、若林 整

Tokyo Tech, [○](B)Kaede Teraoka, (D)Shinya Imai, (M)Keita Kurohara, (B)Soma Ito,
Takamasa Kawanago, Iriya Muneta, Kuniyuki Kakushima, and Hitoshi Wakabayashi

Email: teraoka.k.ab@m.titech.ac.jp

【背景】TMDC 材料の一つである二硫化タングステン (WS₂) は、原子レベルの薄膜領域において高移動度かつバンドギャップを持つことから、様々なデバイス応用が期待されている。スパッタ法は、WS₂ に似た特性を持つ MoS₂ において、大規模かつ低キャリア密度の成膜が可能であると確認されている手法である[1]。コンタクト技術のうち半導体膜とコンタクトの間に絶縁膜を挿入する技術は、電流値が増加する利点がある[2-3]。本研究では、スパッタ成膜した WS₂ 膜とコンタクトの間に、絶縁膜として Al₂O₃ 膜を挿入することでコンタクト特性の改善を試みた。

【実験方法】SiO₂/n-Si 基板上にスパッタ法により WS₂ を 5 nm 成膜し、硫黄欠陥の補填のため硫黄雰囲気中でアニールを行った後、ALD により Al₂O₃ 膜を 1-2 nm 堆積した。リフトオフ法により Ni 膜を 40 nm 堆積したリングゲートを作製したのち、Circular transfer length method (CTLM) 測定を行った。

【実験結果】Al₂O₃ 膜を 1 nm 堆積したものと、2 nm 堆積したものの電圧電流特性のうち、チャネル長 5 μm のものを Fig. 1 に示す。どちらもオーミック特性を示した。Al₂O₃ 膜が薄い 1 nm のものでは 2 nm のものと比較して電流値が増大した。絶縁膜が薄いほどトンネル電流が増大したためと考

えられる。

【まとめ】本研究により、絶縁膜を挿入することでコンタクト抵抗の改善が期待される。

【謝辞】この研究の一部は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創成拠点形成事業 (JPS011438)、及び JSPS 科研費 20H05880 の助成を受けたものである。

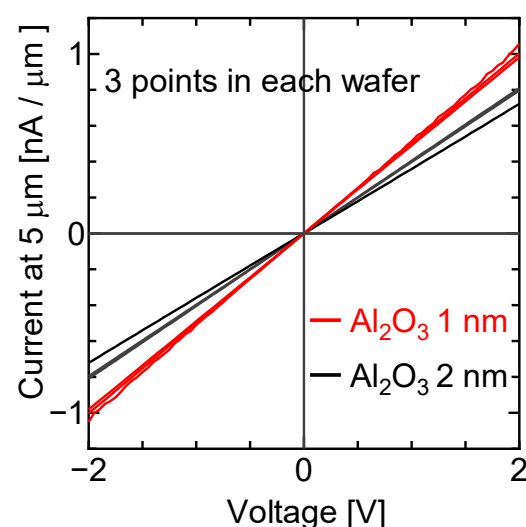


Fig. 1: Current-voltage characteristics of WS₂ film with inserted insulating film by CTLM.

【参考文献】

- [1] T. Ohashi, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 54.4S (2015) 04DN08.
- [2] W. Park, *et al.*, IEDM (2014) 5.1.
- [3] N. Kaushik, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces (2016) 256-263.

銀電極を用いた 1T-VSe₂ 抵抗変化メモリにおける低電圧・安定動作

Robust and low-voltage ReRAM operations in 1T-VSe₂ with an Ag electrode

関西大院理工¹, 埼玉大院理工²,

○(M1) 中村 優太¹, 稲田 貢¹, 上野 啓司², 山本 真人¹

Kansai Univ.¹, Saitama Univ.²,

°Yuta Nakamura¹, Mitsuru Inada¹, Keiji Ueno², Mahito Yamamoto¹

E-mail: k339514@kansai-u.ac.jp

抵抗変化メモリ(ReRAM)は、酸化物薄膜などの抵抗変化層を金属電極で挟んだ二端子不揮発性メモリの一種であり、電圧印加によって抵抗値を多段階的に変化させることができることから記憶と演算を単一素子内で実行可能な「ロジックインメモリ」への応用が期待されている。一方、ReRAM は抵抗変化層における導電性パスの形成と破断によって抵抗変化させるため消費電力が比較的高く、動作電圧が不安定であるという課題があった。本研究では、導電性の層状物質である 1T-VSe₂ を抵抗変化層、電極の一つを銀(Ag)とした ReRAM において動作電圧 0.1 ± 0.01 V の低電圧・安定動作を実現したので報告する。

下部電極は Si/SiO₂ (285 nm) 基板上に機械剥離したグラファイトを用いた。1T-VSe₂ をバルク単結晶から PDMS 上に大気中で機械剥離し、グラファイト上に転写した。VSe₂ は酸化反応性が高いため表面上には酸化バナジウム(VO_x)膜が形成されていることが予測される。その後、抵抗加熱蒸着によって膜厚 80 nm の Ag 電極を VSe₂ 上に作製した(Fig. 1a)。作製した二端子素子の電流-電圧特性評価は、大気中、室温で行った。

Figure 1b は、Ag 電極に負の電圧を印加した際の電流-電圧特性を示している。電圧が -0.1 V 付近で電流値が急峻に 7 桁ほど増加し、低抵抗状態となった(set)。この低抵抗状態は電圧を 0 V に戻し、再度負の電圧を印加しても保たれていることが分かった。一方、Fig. 1c に示すように、Ag 電極に正の電圧を印加すると電流値が劇的に減少し高抵抗状態に変化した(reset)。このとき高抵抗状態になる電圧(V_{reset})は、低抵抗化した電圧(V_{set})から電圧印加を停止した電圧までの差(ΔV_{set})に依存し、 $\Delta V_{set} \sim 1$ V のときは V_{reset} ~ 0.4 V であったが $\Delta V_{set} < 100$ mV のときは V_{reset} ~ 0.1 V まで減少した。その後同様の測定を繰り返し行ったところ、set と reset が 0.1 ± 0.01 V の電圧範囲内で再現性良く起きることが分かった。

次に、上部電極をグラファイトに変えて電流-電圧特性を調べたところ、set と reset が印加電圧の極性に依らないユニポーラ型の抵抗変化動作を示した。また、その際の動作電圧は試行ごとに大きく変化し、最大で 2.5 V 以上となることもあった。以上の結果より、グラファイトを上部電極として用いた VSe₂ ReRAM では VO_x 内の酸素欠陥に由来した導電性フィラメントが形成される一方で、Ag を用いた場合は Ag 原子が VO_x 膜内に拡散することで導電性パスが形成され、低電圧・安定動作が実現されたと考えられる。講演では、Ag を電極とする VSe₂ ReRAM の繰り返し耐性や保持特性などについても議論する。

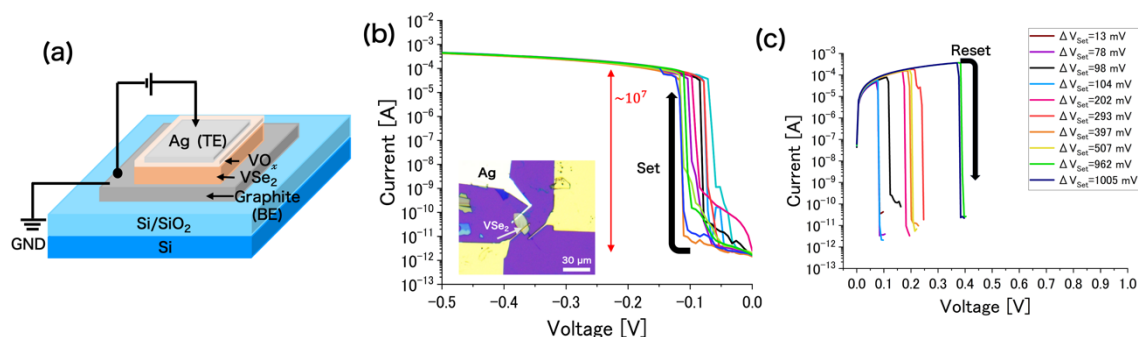


Figure 1. (a) Schematic of a ReRAM structure based on graphite/VSe₂/VO_x/Ag. (b) The set behaviors of the ReRAM device. The inset shows the optical image of the ReRAM device. (c) The reset behaviors of the ReRAM device for different ΔV_{set} .

メチル化ゲルマナン薄膜トランジスタの光電流特性評価

Photocurrent Characterization of Methylated Germanane Thin Film Transistors

阪大院工¹, 岐阜大工² ○(M2)平岡 佑貴¹, (M1)蜂谷 航平¹, 久保 理^{1,2}, 田畑 博史¹, 片山 光浩¹
Osaka Univ. Grad. Sch.¹, Gifu Univ.² ○Y. Hiraoka¹, K. Hachiya¹, O. Kubo^{1,2}, H. Tabata¹, M. Katayama¹

E-mail: hiraoka@nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】

近年、Internet of Things (IoT) が進む中で、トランジスタやセンサーの小型化・低消費電力化が求められており、従来のシリコンベースではなく、新材料の探索が必要となっている。中でもグラフェンに代表される 14 族層状物質が注目を集めており、単原子層の両面を水素やさまざまな官能基で終端することで、バンドギャップ、熱安定性、キャリア移動度が変化することが報告されている^[1]。本研究では層状ゲルマニウムの各層の両面をメチル基で終端したメチル化ゲルマナン (GeCH₃)

(Fig.1) に注目した。GeCH₃ は約 1.8 eV の直接バンドギャップを持ち、正孔移動度が 1.4×10^4 cm²/Vs と理論予測されている^[2]。この GeCH₃ の高いキャリア移動度と可視領域のバンドギャップから、トランジスタや光デバイスへの応用が期待されている。昨年の発表ではトランジスタの電極金属に Ni が適していると報告した^[3]。本研究では Ni をソース・ドレイン電極に用いた GeCH₃ 薄膜トランジスタの光電流特性の評価を行った。

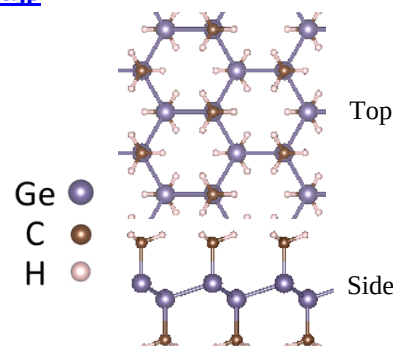


Fig.1 Structural model of GeCH₃.

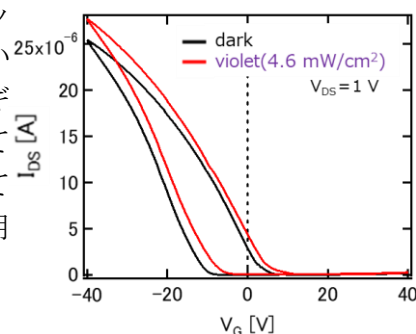


Fig.2 Ids-V_G characteristic of GeCH₃ FET.

【研究概要】

先行研究^[4]に倣い、GeCH₃ の前駆体である CaGe₂ と CH₃I、H₂O を溶媒 (CH₃CN) に加え、7 日間攪拌した後、ろ過し、CeGH₃ を得た。得られた試料を溶媒 (o-ジクロロベンゼン) 中で超音波印加によって分散・薄片化した。分散液を遠心分離し、その上澄み液を SiO₂/Si 基板上に滴下し、乾燥させることで薄膜を得た。ラマンスペクトルから堆積物が GeCH₃ であることを確認したのち、これらに対し Ni/Au の電極を形成し、バックゲート型電界効果トランジスタ (FET) を作製した。Fig.2 に真空下で測定した伝達特性を示す。昨年の報告と同様に p 型の特性が見られ、光照射

による電流の増加が確認できた。Fig.3 は光を照射したときの時間応答を示している。応答量には波長依存性があることが確認された。また、急峻な応答とゆるやかな応答 (Fig.3 右: ↑、→) の二種類の応答が存在した。これらはチャネル内の光励起によるキャリアの増加を意味するフォトコンダクティブ効果と、光生成された電子-正孔対のうち、電子が深い準位にトラップされゲート効果が起こるフォトゲーティング効果^[5]に起因するものであると考えられる。

本研究は JSPS 科研費 21H01813 の助成を受けて行われました。

References

- [1] Z. Ni et al., *Nano Lett.*, **12**, 113 (2012).
[2] Y. Jing et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4252 (2015).
[3] 平岡、他：第 83 回応用物理学秋季学術講演会予稿集 21p-C202-4
[4] S. Jiang et al., *chem. Mater.*, **28**, 4735 (2016).
[5] M. M. Furchi et al., *Nano Lett.*, **14**, 11 (2014).

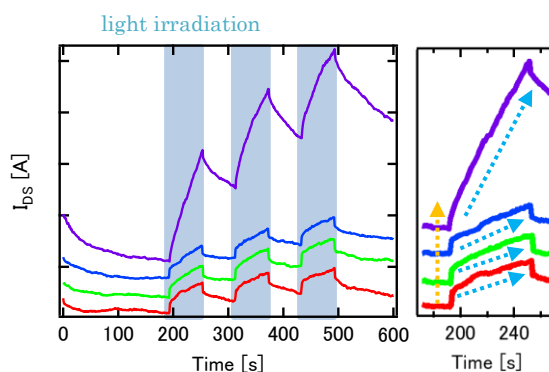


Fig.3 Time response during light irradiation (5.0 mW/cm²). Enlarged view at initial irradiation is shown on the right.

トップゲートに自己整合した WO_x S/D を用いた 30-50 nm 膜厚 WSe_2 バックチャネル pFET

30-50-nm-thick WSe_2 back-channel pFETs with WO_x S/D self-aligned to top gate

東工大・工学院電気電子系¹, 未来産業技術研究所²

○梶川 亮介¹, 川那子 高暢², 宗田 伊理也¹, 星井 拓也¹, 角嶋 邦之¹, 筒井 一生¹, 若林 整¹

Department of Electrical and Electronic Engineering¹, FIRST², Tokyo Institute of Technology

○Ryosuke Kajikawa¹, Takamasa Kawanago², Iriya Muneta¹, Takuya Hoshii¹,

Kuniyuki Kakushima¹, Kazuo Tsutsui¹, and Hitoshi Wakabayashi¹

E-mail: kajikawa.r.aa@m.titech.ac.jp

【背景】 次世代チャネル材料候補である二セレン化タングステン(WSe_2)を用いた FET の作製に、ゲートスタックをマスクとして S/D コンタクトを形成する自己整合プロセスを用いることが望ましい[1]。一方、未結合手の無い WSe_2 上に ALD 絶縁膜を堆積する事は非常に困難である[2]。そのうえ、正常なトップゲート FET 動作を得ることは至難である。本研究では、核形成層を用いて WSe_2 上に ALD- Al_2O_3 を堆積し、トップゲートへの自己整合ではあるものの WSe_2 pFET の電気特性を、熱酸化 $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ を用いたバックゲート動作で評価し、短チャネル効果について報告する。

【実験方法】 SiO_2 (20 nm)/ $\text{p}^+\text{-Si}$ 上に、機械的に剝離した WSe_2 (~30 nm)を、PDMS を用いて転写した[3]。 WSe_2 上に核形成層を堆積した後、ALD- Al_2O_3 を形成した。続いて Ni を用いたトップゲート電極($L_{\text{tg}}=5\ \mu\text{m}$)の形成後、ゲートをマスクにして O_2 ラジカルを照射し、 WO_x を形成した(S/D コンタクト)。保護膜の ALD- Al_2O_3 を堆積した後、Ni コンタクトパッドを作製した。比較のため、レジストをマスクにした WO_x S/D 電極を形成し、別目的のため Al トップゲート電極($L_{\text{tg}}=5\ \mu\text{m}$)を形成したチャネル長 25 μm のバックゲートデバイスも作製した[4]。

【実験結果】 作製したデバイスの $I_{\text{d}}\text{-}V_{\text{gs}}$ 特性

を Fig.1(a)と(b)に示す。チャネル長が 5 μm の WSe_2 pFET では、ドレイン電圧増加によるしきい値の変化(DIBL)が 313 mV/V であるが、チャネル長が 25 μm の WSe_2 pFET では DIBL が 72.6 mV/V であり、チャネル長の減少に伴う短チャネル効果が確認できる。この研究は TMDC の将来的なデバイス応用にとって重要である。

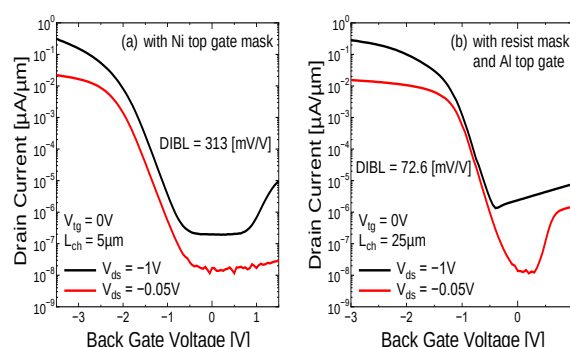


Fig. 1: $I_{\text{d}}\text{-}V_{\text{gs}}$ transfer characteristics of WSe_2 FETs for L_{ch} of (a) 5 μm and (b) 25 μm , respectively.

【謝辞】 本研究は科研費基盤 (C) (20K04616), サムコ科学技術振興財団, 末松デジタル賞及びキャノン財団の支援により実施された。

【参考文献】

- [1] V. Podzorov *et al.*, Appl. Phys. Lett., 84, 17 (2004).
- [2] C. J. Dorow *et al.*, 2021 Symposium on VLSI Technology
- [3] T. Kawanago *et al.*, Appl. Phys. Lett. 108, 041605 (2016).
- [4] T. Kawanago *et al.*, IEEE J-EDS. 11, 15, (2022).

μ LED/MoS₂ 一体型ガスセンサを用いた低消費電力 NO₂ センシング

Low-Power NO₂ Sensing Using a Monolithic Micro-LED/MoS₂ Gas Sensor

阪大院工, °田畑 博史, 市川 修平, (M1)藤井 耕太郎, (M2)西村 周, 石原 聡啓,
藤原 康文, 片山 光浩

Osaka Univ., °Hiroshi Tabata, Shuhei Ichikawa, Koutaro Fujii, Shu Nishimura, Toshihiro Ishihara,

Yasuhumi Fujiwara, and Mitsuhiro Katayama

E-mail: tabata@eei.eng.osaka-u.ac.jp

【研究背景】近年、環境モニタリングやセルフヘルスモニタリングへの関心の高まりにより、モバイル機器に搭載可能な、小型・安価で低消費電力のガスセンサが求められている。光照射下で高感度、高速応答・回復を示す光活性化ガスセンサは、室温動作が可能で低消費電力ガスセンサとして注目されている。光活性化を示すセンシング材料としては、金属酸化物半導体を中心に研究が進められているが、原子層薄膜は可視光領域の高い吸収係数や高い表面体積比等から、より優れたセンシング材料として期待されている[1]。我々のグループでも、これまで単層 MoS₂ 膜を用いた光活性化ガスセンサを作製し、NO₂ ガス等に対する高い光活性化ガス応答を実証してきた[2]。一方で、これまでの実験では、外部光源を用いていたため、光源を含めた消費電力の低減や微細化が実現できていなかった。そこで本研究では、 μ LED 素子上に単層 MoS₂ ガスセンサを搭載したモノリシックガスセンサを作製し、低消費電力化の実現、そして低消費電力動作時のセンサ特性の評価を行うことを目的とした。

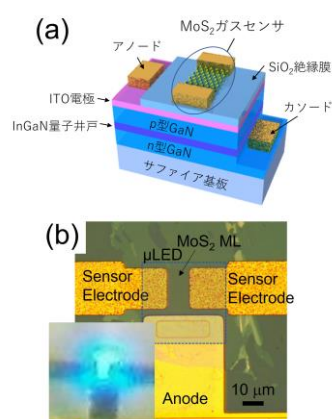


Fig. 1:(a) Schematic and (b) optical microscopic images of monolithic μ LED/MoS₂ sensor

【実験結果】 InGaN/GaN 量子井戸を発光層に持つ GaN ベースの青色 LED 基板の p-GaN 層上部に、ITO 電極をパターン形成し、30 μ m 角の発光領域を有する μ LED を作製した。この μ LED 素子を SiO₂ 絶縁膜で覆い、その上に、マイクロドームポリマー [3] を用いて単層 MoS₂ 膜を堆積し、Bi/Au 電極でコンタクトをとることで、MoS₂ センサを作製した(Fig. 1)。この一体型センサに対して、 μ LED に一定の順方向電圧を印加して発光強度(消費電力)一定の条件下で、NO₂ 曝露を行い、MoS₂ センサのガス応答特性を評価した。Fig. 2 は μ LED の異なる発光強度下で測定した、NO₂(100 ppb)曝露に対するセンサ抵抗の時間変化を示したものである。消費電力 52 μ W においても明確な光活性化応答が見られた。一方、消費電力が 230 μ W を下回るあたりから、応答/回復速度が低下する傾向が見られた。この結果から、本センサにおいて、光活性化性能を維持するために必要な、最低消費電力は 230 μ W 程度と判断した。この値は、LED の発光効率の向上やセンサの光利用効率の向上によって、さらに低減できると考えられる。

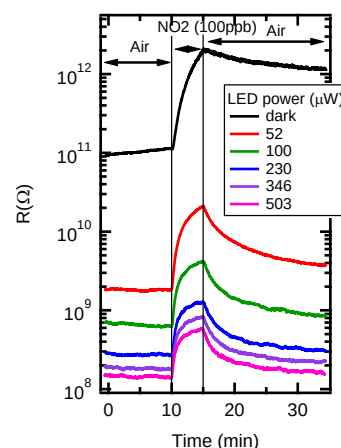


Fig. 2: Response/recovery of μ LED/MoS₂ sensor to NO₂ (100 ppb) under various LED electrical powers

謝辞；本研究は池谷科学技術振興財団および JSPS 科研費(23H01805)の助成を受けて行われた。

[1] R. Kumar *et al.* *Mano-Micro Lett.* **12**, 164 (2020).

[2] H. Tabata *et al.* *ACS Nano* **15**, 2542 (2021)

[3] Y. Wakafuji *et al.*, *Nano Lett.* **20**, 2486 (2020).

Co ポルフィリン修飾 MoS₂ センサの NH₃ に対する光活性化応答特性

Photoactivated responses of gas sensor based on Co-porphyrin decorated MoS₂ to NH₃

阪大院工¹, 岐阜大工^{2, *} (M2) 西村 周¹, (M1) 藤井 耕太郎¹,

田畑 博史¹, 久保 理^{1,2}, 毎田 修¹, 片山 光浩¹

Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.¹, Eng., Gifu Univ.^{2, *} S. Nishimura¹, K. Fujii¹, H. Tabata¹,

O. Kubo^{1,2}, O. Maida¹, M. Katayama¹

E-mail: nishimura@nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp

[はじめに] 近年、予防医療の観点から、呼吸診断の日常的ヘルスモニタリングへの応用が期待されている。これを実現するには、生体ガスを高感度・高選択的に検知できる、小型・安価で、低消費電力なガスセンサが必要となる。MoS₂ ガスセンサは、光照射下で感度や応答・回復速度が向上する優れた光活性化を示すことから、室温動作の低消費電力ガスセンサとして有望視されている^[1,2]。しかし、このセンサは、NO₂ 等の酸化性ガスに高い光活性化を示す一方で、生体ガスである NH₃ や VOC ガスなど還元性ガスに対する光活性化効果が小さいことが問題となっている。そこで本研究では、NH₃ に対するセレクト分子として知られる Co ポルフィリン^[3] (以下、Co-Por) を MoS₂ センサに修飾することによって、NH₃ に対する光活性化応答を向上させることを目的とした。

[実験結果] 金援用剥離法を用いて、酸化膜付き Si 基板上に形成した単層 MoS₂ 薄膜に、ソース・ドレイン電極 (Au/Bi) を形成してバックゲート型 FET センサを作製した。この試料に対し、Co-Por 分散液 (NMP 溶媒) をスピコートし、Co-Por を MoS₂ 表面に修飾した (Fig. 1)。Co-Por 修飾前後の試料に対して、青色 LED 光照射下 (波長: 470 nm、強度: 20 mW/cm²) で測定した NH₃ (10 ppm) に対する応答特性 (応答量で規格化) を Fig. 2 に示す。Co-Por 修飾によって応答量 ($\Delta I/I_0$) が 3.54 倍になり、応答・回復速度が向上した。NH₃ 曝露前後の伝達特性からキャリア密度変化量および移動度変化割合をそれぞれ算出し、Co-Por 修飾前後で比較した結果を Fig. 3 に示す。Co-Por 修飾によって、光照射下における NH₃ 曝露によるキャリア密度変化量および移動度変化割合がともに著しく増大することがわかった。この増大効果の照射光波長依存性を調べたが、照射光波長が Co-Por のソーレー帯 (410 nm) と一致する場合においても特段変化は見られなかった。したがって、センサの光活性化向上は、Co-Por の直接的な光励起に由来するものではなく、MoS₂ に修飾した Co-Por が NH₃ と MoS₂ 間の電荷移動を強めることによって生じたものと考えられる。

謝辞; 本研究は池谷科学技術振興財団および JSPS 科研費(23H01805)の助成を受けて行われました。

Reference

- [1] T. Pham *et al.* *ACS Nano* **13**, 3196 (2019)
 [2] H. Tabata *et al.* *ACS Nano* **15**, 2542 (2021) [3] K. Sawada *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SGGG09 (2020).

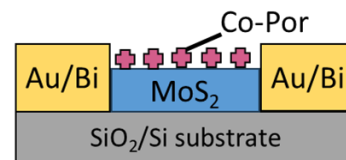


Fig.1. Schematic image of Co-Por decorated MoS₂-FET

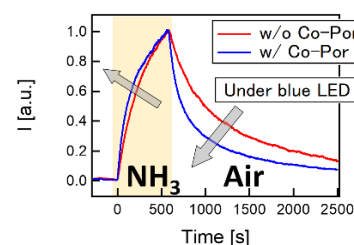


Fig.2. Dynamic responses to NH₃ (10 ppm) of MoS₂-FET w/o and w/ Co-Por under blue LED

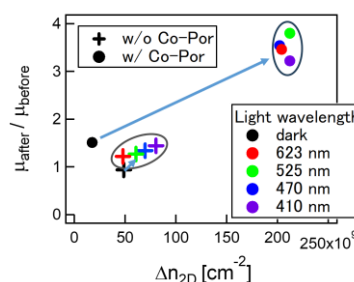


Fig3. Correlations between the increase in carrier density and the mobility change ratio, induced by NH₃ exposure (10 ppm) of the MoS₂ FET before and after Co-Por decoration in dark and under various color LED light.

Enhancing NO₂ Sensitivity through Ni Doping at the Vertical Edge of MoS₂: A DFT Investigation

Aditya Kushwaha¹, Neeraj Goel¹

¹Department of Electronics and Communication Engineering, Netaji Subhas University of Technology, Delhi, India

E-mail: aditya.kushwaha.phd21@nsut.ac.in

1. Introduction

Gas sensors have significant importance in ensuring safety, monitoring air quality, improving industrial processes, and meeting emission standards. The emission of NO₂, a hazardous gas resulting from the combustion of fossil fuels, not only poses health hazards but also contributes to environmental pollution [1]. The incorporation of transition metals (TM) onto gas sensors based on two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenide (TMD) nanomaterials offers several advantages, including improved sensitivity, selectivity, and rapid response [2]. This study compared the sensing performance of NO₂ for two distinct configurations: Ni doping at the basal plane of MoS₂ (Ni-B-MoS₂) and Ni doping at the vertical edge of MoS₂ (Ni-V-MoS₂), employing density functional theory (DFT). The process of Ni doping catalyzes gas adsorption, enhances the effectiveness of the semiconductor, generates active sites, attracts desired gases, increases their concentration, and reduces activation energy, resulting in enhanced reaction rates, sensitivity, selectivity, and reliability. Notably, Ni-V-MoS₂ demonstrated higher NO₂ sensitivity in comparison to Ni-B-MoS₂.

2. COMPUTATIONAL METHODS

This study utilized the Material Studio software with the DMol³ package for conducting DFT calculations. The methodology involved sampling the Brillouin zone using a 5x5x1 k-point grid, truncating the potential and charge density with a global cut-off radius of 4.9 Å, and employing convergence criteria for energy, maximum force, and maximum displacement. The exchange-correlation function was approximated by the Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) generalized gradient approximation (GGA) [3]. To represent the electron wavefunctions, a double numerical plus polarization (DNP) basis set with a basis file set at 4.4 was used. For calculating adsorption energies, Grimme's method, possibly referring to Grimme's DFT-D3 method, along with DFT Semi-core Pseudopotentials (DSPP), were employed to account for dispersion interactions and model the effects of core electrons.

3. Result and Discussion

Fig. 1 presents the 3x3x1 supercell structures of Ni-B-MoS₂ and Ni-V-MoS₂ with their calculated bandgap values of 0.077eV and 0.078eV, respectively.

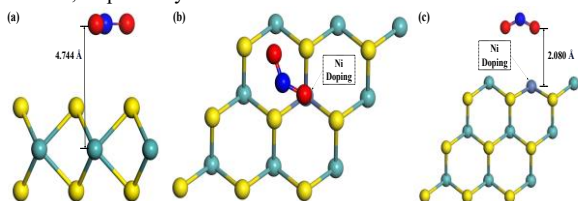


Fig. 1. Supercell of (a and b). Ni-B-MoS₂, (c). Ni-V-MoS₂

In Fig. 2, the charge density difference (CDD) between NO₂ and the sensing layer shows electron withdrawal. Moreover, Mulliken analysis revealed that the total charge on NO₂ was -0.124e for Ni-B-MoS₂ and -0.360e for Ni-V-MoS₂. Ni-V-MoS₂, with more active sites, exhibits superior gas sensing due to enhanced catalytic activity, increased surface area, modified electronic properties, and influenced charge carriers. Fig. 2 configuration is also the most stable among the proposed structures. Additionally, adsorption energy (E_{ad}) was determined using an eq 1: [4]

$$E_{ad} = E_{NO_2/System} - E_{System} - E_{NO_2} \quad (1)$$

where, $E_{NO_2/System}$, E_{System} , and E_{NO_2} are the total energies of the NO₂ adsorbed system, isolated system, and NO₂, respectively. E_{ad} for Ni-B-MoS₂ and Ni-V-MoS₂ were determined as -0.247 eV and -0.511 eV, respectively. As a result, the Ni-V-MoS₂ configuration demonstrated a lower adsorption energy compared to Ni-B-MoS₂.

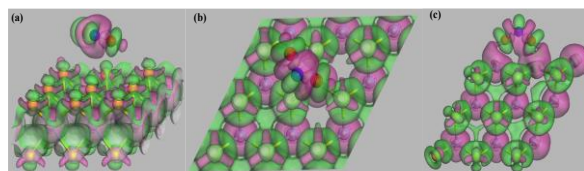


Fig. 2. CDD diagram of (a and b). Ni-B-MoS₂, and (c). Ni-V-MoS₂.

Green (Pink) color depicts electron accumulation(depletion)

The proposed structure's sensing mechanism is depicted in Fig. 3. By doping Ni into MoS₂, the crystal structure is altered, leading to improved material activity. This modification creates active sites that efficiently capture and confine electron-hole pairs, reducing their recombination rate [5]. The Ni-doped atoms aid in catalytic oxidation and extract electrons from the MoS₂ monolayer due to Fermi level differences [6]. Additionally, NO₂, as an electron-withdrawing species, withdraws electrons from the Ni atoms. Ni-V-MoS₂ offers more active Mo sites, resulting in enhanced sensing performance.

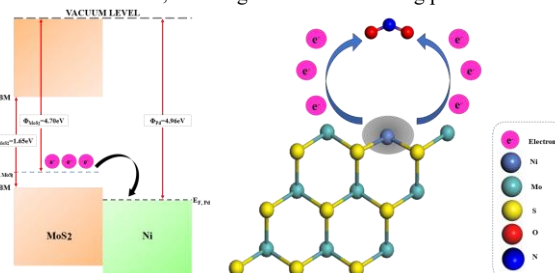


Fig. 3. Schematic diagram of sensing mechanism for the proposed structure

4. Conclusion

The DFT method is employed to examine basal and vertical Ni-doped MoS₂ structures for their ability to sense NO₂ molecules. The outcome reveals that Ni-V-MoS₂ exhibits promising configuration for NO₂ sensing as compared to the Ni-B-MoS₂. This superiority can be attributed to the presence of catalytic oxidation and an abundance of active sites within the vertically-oriented MoS₂ structure.

REFERENCES

- [1] Kumar, Rahul, Neeraj Goel, Mirabbos Hojamberdiev, and Mahesh Kumar. "Transition metal dichalcogenides-based flexible gas sensors." *Sensors and Actuators A: Physical* 303 (2020): 111875.
- [2] Cui, Hao, Xiaoxing Zhang, Jun Zhang, and Ying Zhang. "Nanomaterials-based gas sensors of SF₆ decomposed species for evaluating the operation status of high-voltage insulation devices." *High Voltage* 4, no. 4 (2019): 242-258.
- [3] Li, Yi, Xiaoxing Zhang, Dachang Chen, Song Xiao, and Ju Tang. "Adsorption behavior of COF₂ and CF₄ gas on the MoS₂ monolayer doped with Ni: a first-principles study." *Applied Surface Science* 443 (2018): 274-279.
- [4] Ni, Jiaming, Wei Wang, Mildred Quintana, Feifei Jia, and Shaoxian Song. "Adsorption of small gas molecules on strained monolayer WSe₂ doped with Pd, Ag, Au, and Pt: A computational investigation." *Applied Surface Science* 514 (2020): 145911.
- [5] Agrawal, Abhay V., Naveen Kumar, and Mukesh Kumar. "Strategy and future prospects to develop room-temperature-recoverable NO₂ gas sensor based on two-dimensional molybdenum disulfide." *Nano-micro letters* 13 (2021): 1-58.
- [6] Yang, Zhi, Weiyang Cao, Chaohua Peng, Tao Wang, Bolong Li, Hongli Ma, Yanjie Su, Zhihua Zhou, Jianhua Yang, and Min Zeng. "Construction, application and verification of a novel formaldehyde gas sensor system based on Ni-doped SnO₂ nanoparticles." *IEEE Sensors Journal* 21, no. 9 (2021): 11023-11030.