

窒化炭素膜への外場印加によるキャリア輸送制御と 低消費電力素子への展開

Control of carrier transport by applying an external field to carbon nitride films and its application to low power consumption devices

研究代表者 信州大学 工学部 電子情報システム工学科 助教 浦上法之

Noriyuki Urakami

Layered carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) exhibits semiconducting properties and is a promising candidate for use as a metal-free functional material. Electronic transport in highly-ordered $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film depends on the crystal orientation, resulting in the anisotropic characteristics of low out-of-plane and high in-plane resistivity. In this study, in-plane carrier transport was controlled by the top-gate metal-insulator-semiconductor (MIS) device with a zirconium oxide as a gate dielectric and was achieved only when the bias voltage was applied along the out-of-plane direction. For p- and n-type films, the normally off switch that utilizes the intrinsic transport characteristics and a simple device structure were realized.

要旨

層状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)の高結晶性薄膜において、電荷は存在するにもかかわらず、層状構造における面内方向に沿った抵抗率は極めて高い。本研究では、この電荷輸送を制御することによるノーマリーオフ動作可能な電子素子の実現を目指した。ゲート誘電体に酸化ジルコニウム(ZrO_2)を用いた金属-絶縁体-半導体(MIS)構造を $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜に適用し、電界効果によるp型およびn型薄膜の電荷輸送を検討した。ゲート電圧が0 Vの時には電流は得られず、薄膜の純粋な面内方向に沿った電流電圧特性を再現した。その一方で、p型およびn型薄膜において、それぞれ負および正のゲート電圧を印加することによって電流を得ることができノーマリーオフ動作を実現することができた。

1. はじめに

層状物質はケイ素(Si)や化合物半導体など従来材料と比較して結晶構造が単純でないことから、新奇な機能を備えたものが多く、注目され精力的に研究されている材料群の1つである。

グラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)は化学的に安定な層状物質であり、その禁制帯幅(E_g)が2.8 eVの半導体材料である。そのエネルギー準位が水の光分解による水素発生に適していることから、従来では $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の研究対象の多くは稀少金属を用いない光触媒としてであった⁽¹⁾。近年では、その物理的性質にも注目が集まり、電気電子材料として検討が進められている。安価な前駆体粉末を用いた化学気相堆積(CVD)法による高

結晶性薄膜の作製⁽²⁾や結晶方位に依存した電流の異方性⁽³⁾が明らかになっている(図1)。層状構造における積層方向にはある程度の抵抗率($3 \times 10^2 \Omega\text{m}$)を有する半導体的な電流電圧特性が得られているにもかかわらず、面内方向には極めて高い抵抗率($>5 \times 10^6 \Omega\text{m}$)の絶縁体と表現してもよい程度のを示した。特に、面内方向における高抵抗の起源として、電荷の輸送を制限するエネルギー状態(捕獲準位)の存在が示唆されている。そのため、面内方向に沿って電圧を印加しても得られる電流は 10^{-12} A以下と極めて小さい。この面内方向に沿った電荷輸送とそれによる電流を制御可能になれば、層状物質による単純な素子構造でのノーマリーオフ型電子素子の実現に繋がり、低消費電力化と高機能化に資する次々世代の電子素子の実現に迫れると考えている。

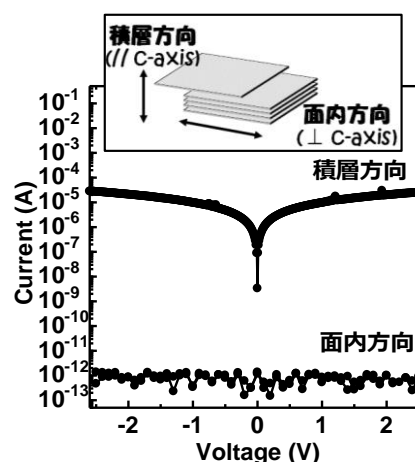


図1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜の電流電圧特性⁽³⁾。p型薄膜に対して検証したものであるが、n型の薄膜も同様の結果が得られることに留意されたい。

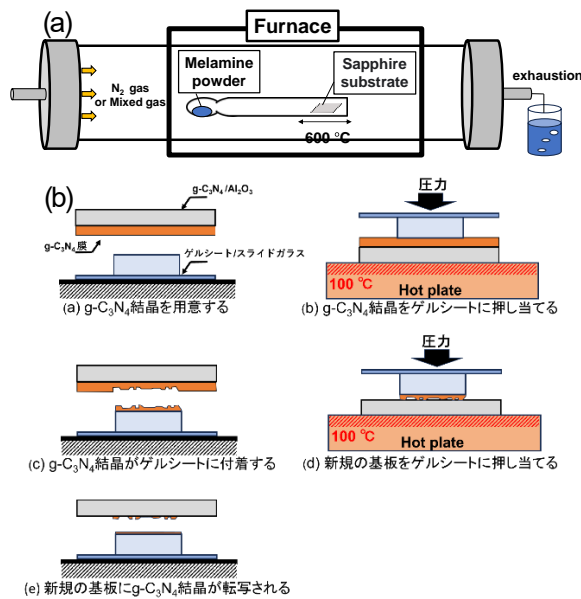


図2 (a) 熱CVD装置の概略図. (b) 剥離・転写工程

また、外場には電界だけでなく様々な環境エネルギー（磁界、振動、熱など）があり、これらにより $g-C_3N_4$ の電荷輸送制御が可能となれば、スイッチング材料としてでなく外場を検出可能なセンサ材料としても展開が可能になる。本研究では、 $g-C_3N_4$ 薄膜の面内方向に沿う電荷輸送の外場による制御性について検証し、主に電界による取り組みについて報告する。

2. 実験方法

薄膜作製における基板には、c 面サファイア (Al_2O_3) 基板を使用した。p 型および n 型 $g-C_3N_4$ 薄膜は、図 2(a) に示す熱化学気相 (CVD) 装置により作製した²⁾。熱 CVD 装置は、汎用的な電気管状炉および石英管により構築した。前駆体としてメラミン ($C_3H_6N_6$) 粉末を用いた。初めに、石英試験管の底にメラミン粉末を入れ、基板を石英試験管の出口付近に配置した。次に、石英管内に石英試験管を入れ、電気管状炉の温度均一範囲内に設置した。全ての実験前において、真空排気および窒素ガスによるパージを行った。p 型薄膜の作製には、雰囲気ガスとして窒素を用いた³⁾。その一方で、n 型薄膜の作製には、酸素と窒素の混合ガス雰囲気を利用した。その後、熱 CVD 法でサファイア基板上に作製した $g-C_3N_4$ 薄膜を剥離し、新たなサファイア基板に転写した。剥離・転写工程には、ゲルシート（ポリウレタン樹脂）を用いた。ゲルシートを用いた剥離・転写工程を図 2(b) に示す。初めに、作製した $g-C_3N_4/Al_2O_3$ 基

板をゲルシートに当て、100 °C のホットプレート上にサファイア基板側を置き、圧力を加えながら 30 秒加熱した。次に、ゲルシートを素早く引きはがすことにより、基板/ $g-C_3N_4/Al_2O_3$ 基板上の $g-C_3N_4$ 薄膜を剥離しゲルシートに転写した。その後、 $g-C_3N_4$ 薄膜が付着したゲルシートに新規のサファイア基板を当て、再度 100 °C のホットプレート上で圧力を加えながら 30 秒加熱することでゲルシートに付着した $g-C_3N_4$ 薄膜が剥離させ、剥離膜を新規の基板に転写した。基板に転写した $g-C_3N_4$ 薄膜に対して、紫外線露光フォトリソグラフィとリフトオフ工程により、電極形成や絶縁体堆積を実施し、FET 素子を作製した。

作製した素子の電流-電圧 (I-V) 特性および静電容量-電圧 (C-V) 特性は、ソースメジャーユニットとその制御ソフトウェアおよびインピーダンスアナライザにより、室温 (297 K) にてそれぞれ取得した。

3. 結果と考察

3.1 p 型チャネル MISFET の作製

ゲート絶縁体に ZrO_2 を用いたチャネル長 8.2 μm 、チャネル幅 10.1 μm 、 $g-C_3N_4$ 膜厚 69 nm、絶縁膜厚 100 nm のトップゲート型 p チャネル MIS 構造 FET を作製した (図 3(a))。出力特性および伝達特性を図 3(b) および (c) に示す。 V_{gs} の印加なしに電流が流れないノーマリーオフ動作を実証することができた。また、負のゲート電圧 V_{gs} を印加した場合、負のドレイン電流 I_{ds} が増加する p 型半導体の様相を FET 特性により得ることができた。 V_{gs} を印加しない場合、 I_{ds} は図 1 における面内方向の電流電圧特性と同様である。負の V_{gs} を印加することにより、絶縁体/半導体界面に p 型半導体の多数電荷である正孔を蓄積できる。電荷輸送を制限する捕獲準位の状態密度を超えてこの正孔を蓄積できたことから、それらを自由な電荷として存在させることができ、その輸送を電流として検出することができたと考えられる⁴⁾。その一方で、正の V_{gs} を印加した場合、正の I_{ds} を得た。これは対照的に、絶縁体/半導体界面に n 型半導体の多数電荷である電子が蓄積し、それによる電流が流れたためである。これはアンバイポーラ特性と呼ばれる FET 特性であり、多数電荷濃度が比較的少ない材料においてみられる⁵⁾。本研究結果により、不純物添加をしていない p 型 $g-C_3N_4$ 薄膜は、アンバイポーラ特性を示すことを初めて実証した。

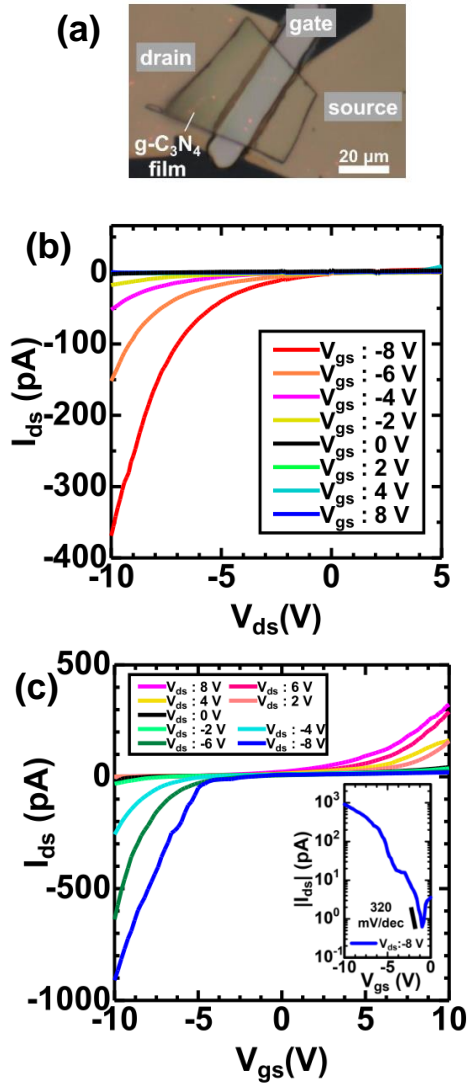


図3 窒素ガス雰囲気下にて作製した $g-C_3N_4$ 薄膜をチャネルに用いたトップゲート型 MIS 構造 FET の (a) 光学顕微鏡像, (b) 出力特性および (c) 伝達特性. 挿入図は, 伝達特性の片対数表示を示している.

他方, 一般的に $g-C_3N_4$ は n 型伝導を示すことが指摘されている. これは結晶構造に含まれているアミノ基 (-NH/NH₂) がドナーとして振る舞うためである⁶⁾. 本研究で作製した無添加 p 型 $g-C_3N_4$ 薄膜の作製温度は, 高い結晶性を得るために, 600 °C と他の研究機関で作製されている粉末のそれと比較して 50 °C 程度高い. そのため, 薄膜の化学量論組成 (C/N) 比は理想のそれ (1.33) と比較して低く, C 過剰かつ N 欠損である. その結果, アミノ基の減少を示唆していることに加えて, C 原子が N 原子と入れ替わりアクセプターとして振る舞うアンチサイト欠陥の発生も促進されるため⁷⁾, 薄膜の導電性は p 型となっている.

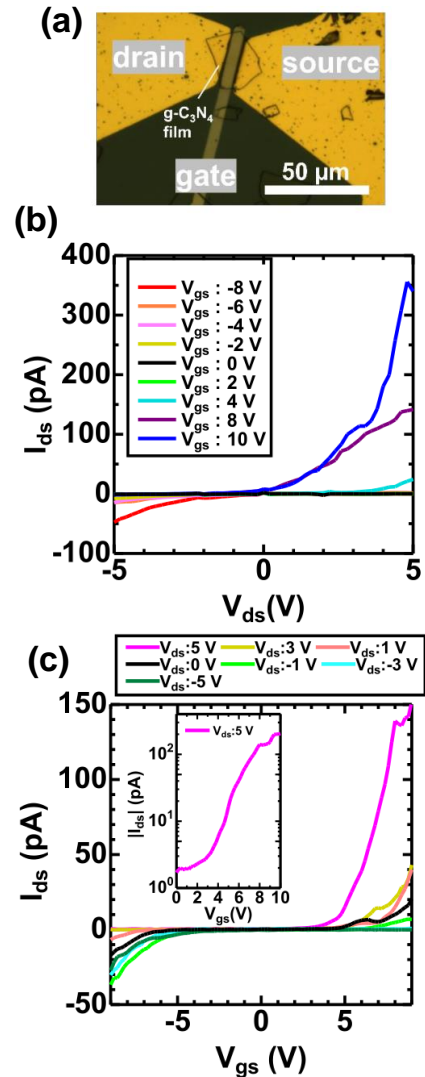


図4 窒素と酸素の混合ガス雰囲気下にて作製した $g-C_3N_4$ 薄膜をチャネルに用いたトップゲート型 MIS 構造 FET の (a) 光学顕微鏡像, (b) 出力特性および (c) 伝達特性. 挿入図は, 伝達特性の片対数表示を示している.

3.2 n 型チャネル MISFET の作製

実社会におけるトランジスタの利用では, p チャネルだけでなく n チャネルと組み合わせた回路が利用される. そのため, $g-C_3N_4$ 薄膜を用いた MISFET においても, n 型薄膜での検証が必要である. ゲート絶縁体に ZrO_2 を用いたチャネル長 6.5 μm , チャネル幅 21 μm , $g-C_3N_4$ 膜厚 400 nm, 絶縁膜厚 100 nm のトップゲート型 n チャネル MIS 構造 FET を作製した (図 4(a)). 出力特性および伝達特性を図 4(b) および (c) に示す. 3.1 で示した p チャネル素子と同様に, V_{gs} の印加なしに電流が流れないノーマリーオフ動作を実証することがで

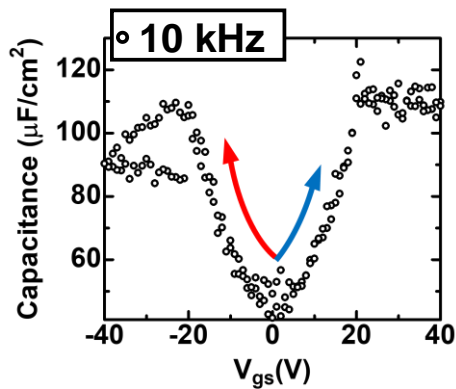


図4 pチャンネルMISFETのC-V特性

きた。また、正のゲート電圧 V_{gs} を印加した場合、正のドレイン電流 I_{ds} が増加する n 型半導体の様相を FET 特性により得ることができた。p 型と n 型で電流に寄与する電荷の種類は異なるが、同様の動作原理による電界効果素子を実現できたといえる。それに加えて、n 型チャンネルにおいても、負の V_{gs} を印加した場合に負の I_{ds} を得ることができた。これは p 型チャンネルで見られたアンバイポーラ特性が n 型チャンネルでも見られたことを示しており、両極性伝導が p 型および n 型チャンネルの両方で観測可能であることが分かった。

3.3 C-V 測定

C-V 測定は、MIS 界面における電荷の挙動を観察するための有効な評価手法である。図 4 に、p 型 $g-C_3N_4$ 薄膜を用いた MIS 構造における C-V 特性を示す。p 型薄膜であるにも関わらず正と負のそれぞれの V_{gs} で C は増加した。p 型チャンネルでは負の V_{gs} を印加すると正孔が蓄積し、その一方で n 型チャンネルでは正の V_{gs} を印加すると電子が蓄積するため、それぞれ C は増加する。そのため、本検討で得られた特性はアンバイポーラ特性を示していることを示唆しており、図 3 および図 4 に示した FET 特性を支持する結果になった。本検討で用いた薄膜の導電性は p 型であるが、正孔濃度が低いことから Fermi 準位がエネルギーバンドギャップの中央付近に位置している可能性が高い⁴⁾。その結果、p 型薄膜の多数電荷の正孔の輸送だけでなく少数電荷の電子の輸送の制御も可能になったと考えられる。

3.4 今後の展開

—圧電効果による電荷輸送を目指して—

理想的な結晶構造の $g-C_3N_4$ は高い圧電特性を有し

ていることが指摘されており、実用材料のチタン酸ジルコン酸鉛と同程度であるとも報告されている⁸⁾。しかし、実験的な検証は乱雑な結晶配向のものにとどまり理論にはまだ遠く及ばない⁹⁾。本検討で用いた薄膜は、抵抗率の高い異方性を示すほどの結晶性を有していることから、結晶構造を強く反映する圧電特性に対しても既発表を超える可能性を十分に有している。 $g-C_3N_4$ の面内方向に沿った電荷輸送を MISFET 構造における数 V の V_{gs} により制御可能という知見を得たことから、圧電により発生する電圧を V_{gs} に置き換えることを提案する。これにより、 $g-C_3N_4$ 薄膜によるノーマリーオフ動作可能な電子素子をスイッチング素子から振動や歪を検出可能なセンサ素子へ展開する。

4. まとめ

高結晶性 $g-C_3N_4$ 薄膜の面内方向に沿った電流電圧特性では、その抵抗率が絶縁体と表現してよいほど極めて高い。本検討では、それをチャンネルに用いた MISFET の試作とノーマリーオフ動作を検証した。薄膜の導電性によらず V_{gs} が 0 V の場合に電流は流れず、p 型および n 型伝導の薄膜をそれぞれ用いた場合、負および正の 3-5 V 程度の V_{gs} を印加した場合に電流が増加する電気的特性が得られた。多数電荷だけでなく少数電荷の輸送制御が可能であることも見出し、 $g-C_3N_4$ 薄膜はアンバイポーラ特性を有することが分かった。以上から、 $g-C_3N_4$ 薄膜をチャンネルに用いた MISFET 構造は、ノーマリーオフ動作可能な電子素子を実現可能であることを実証した。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人マツダ財団の第 37 回(2021 年度)研究助成による支援を受けて実施し、一定の成果を輩出することができた。深く感謝いたします。

6. 発表論文

- [1] N. Urakami, K. Takashima, M. Shimizu, Y. Hashimoto, "Thermal chemical vapor deposition of layered carbon nitride films under a hydrogen gas atmosphere", *CrystEngComm* 25, pp. 877-883 (2023).
- [2] K. Higuchi, M. Tachibana, N. Urakami, Y. Hashimoto, "Layered carbon nitride films deposited under an oxygen-containing atmosphere and their electronic properties", *AIP Advances* 14, p. 025047 (2024).

7. 口頭発表、受賞等

- (1) 橋 昌希、樋口 航太、浦上 法之、橋本 佳男、“層状窒化炭素膜による電界効果素子の作製”、第83回応用物理学会秋季学術講演会 22p-A202-7, 2022年9月.
- (2) 樋口 航太、橋 昌希、浦上 法之、橋本 佳男、“n型グラファイト状窒化炭素と縦型電子素子の検討”、第83回応用物理学会秋季学術講演会 22p-A202-8, 2022年9月.
- (3) 橋 昌希、樋口 航太、浦上 法之、橋本 佳男、“窒化炭素膜による電界効果トランジスタの作製”、第70回応用物理学会春季学術講演会 15p-A408-13, 2023年3月.
- (4) 浦上 法之、高島 健介、橋本 佳男、“水素雰囲気下での層状窒化炭素膜の作製”、第70回応用物理学会春季学術講演会 15p-A408-14, 2023年3月.
- (5) M. Tachibana, N. Urakami, Y. Hashimoto, Carrier Transport Properties of Layered Carbon Nitride Films for Electronic Devices Applications, Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023), P1-088, May 29 - June 2, 2023.
- (6) N. Urakami, K. Takashima, Y. Hashimoto, Layered Carbon Nitride Films Deposited Under Hydrogen Gas Atmosphere. Compound Semiconductor Week 2023 (CSW 2023), WeE1-2, May 29 - June 2, 2023.
- (7) K. Higuchi, N. Urakami, Y. Hashimoto, Chemical vapor deposition of layered carbon nitride films under oxygen-containing atmosphere, The 9th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2023), PB-25, June5 - 8, 2023.
- (8) 佐々木 脩人、浦上 法之、橋本 佳男、“化学量論組成が窒素過剰な層状窒化炭素膜の作製”、第84回応用物理学会秋季学術講演会 20p-C402-11, 2023年9月.
- (9) 樋口 航太、橋 昌希、浦上 法之、橋本 佳男、“酸素含有雰囲気下での層状窒化炭素膜の作製とその電気的特性への効果”、第84回応用物理学会秋季学術講演会 20p-C402-12, 2022年9月.
- (10) 橋 昌希、樋口 航太、浦上 法之、橋本 佳男、“窒化炭素膜によるリングゲート型電解効果トランジスタの作製”、第84回応用物理学会秋季学術講演会 20p-C402-13, 2022年9月.
- (11) 栗本 菜津子、浦上 法之、橋本 佳男、“リン添加層状窒化炭素膜の化学気相成長”、第84回応用物理学会秋季学術講演会 20p-C402-14, 2022年9月.

8. 参考文献

- (1) J. Hong, X. Xia, Y. Wang, and R. Xu, “Mesoporous carbon nitride with in situ sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light”, *J. Mater. Chem.* 22, pp.15006-15012 (2012).
- (2) N. Urakami, M. Kosaka, and Y. Hashimoto, “Thermal chemical vapor deposition and luminescence property of graphitic carbon nitride film for carbon-based semiconductor systems”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, p.010907 (2019).
- (3) K. Takashima, N. Urakami, and Y. Hashimoto, “Electronic transport and device application of crystalline graphitic carbon nitride film” *Mater. Lett.* 281, p.128600 (2020).
- (4) N. Urakami, K. Ogihara, H. Futamura, K. Takashima, and Y. Hashimoto, “Demonstration of electronic devices in graphitic carbon nitride crystalline film”, *AIP Adv.* 11, p. 075204 (2021).
- (5) S. Das, and J. Appenzeller, “WSe₂ field effect transistors with enhanced ambipolar characteristics”, *Appl. Phys. Lett.* 103, p.103501 (2013).
- (6) T.-F. Yeh, C.-Y. Teng, S.-J. Chen, and H. Teng, “Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination”, *Adv. Mater.* 26, pp.3297-3303 (2014).
- (7) Y. Li, Z. He, L. Liu, Y. Jiang, W.-J. Ong, Y. Duan, W. Ho, and F. Dong, “Inside- and- out modification of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalysts via defect engineering for energy and environmental science”, *Nano Energy* 105, p.108032 (2023).
- (8) S.-D. Guo, W.-Q. Mu, and Y.-T. Zhu, “Biaxial strain enhanced piezoelectric properties in monolayer g-C₃N₄”, *J. Phys. Chem. Solids* 151, p.109896 (2021).
- (9) R.-C. Wang, Y.-C. Lin, H.-C. Chen, W.-Y. Lin, “Energy harvesting from g-C₃N₄ piezoelectric nanogenerators”, *Nano Energy* 83, p.105743 (2021).