

論文内容の要旨

研究背景・目的

非晶質酸化物半導体である In-Ga-Zn-O (IGZO) は、非晶質シリコンに比較し 10 倍以上高い電界効果移動度 ($> 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) を有しており、可視光透明性、室温成膜可能などの特徴から、形状自由度が高いフレキシブルデバイスやセンサーへの応用が期待される。これまで IGZO 薄膜トランジスタ (TFT) の低温形成に関する研究の多くは金属絶縁体半導体電界効果トランジスタ (MIS-FETs) の構造が対象であり、高品質なゲート絶縁膜および絶縁膜/半導体界面の形成には $300\sim 350^\circ\text{C}$ の高温プロセスを要し、プラスチック等の耐熱性に劣る基板上への形成には課題がある。

一方、金属と半導体の Schottky 接合を利用した金属半導体電界効果トランジスタ (MES-FETs) はゲート絶縁膜を必要としないため、プロセスの低温化や低動作電圧化が可能であると同時に、バルク伝導であるため MES-FETs の高信頼性が期待できる。良好な MES-FETs 特性を実現するためには、高品質な Schottky 界面の形成が不可欠である。これまで大きな仕事関数を有する Pt (5.6 eV) や Pd (5.1 eV) 上に IGZO を成膜したボトムコンタクト構造において Schottky 接合が報告されているが、IGZO 表面へのトップコンタクト構造では、酸素欠損などの表面欠陥の影響を受け Ohmic 接合となる。一方で、我々の研究グループでは Pt や Pd に比較し仕事関数の小さい Ag (4.7 eV) を反応性スパッタ法で酸化させ Ag₂O/IGZO 界面を形成することでトップコンタクト構造においても良好な特性が得られることを報告している。しかしながら、Ag₂O の酸化状態と仕事関数の関係や Ag₂O/IGZO 界面電子状態など不明な点も多く、界面物性の理解と制御はデバイス応用の観点からも重要である。そこで本研究では、これまで明らかにされてこなかった Ag₂O の状態密度と仕事関数の相関性について、バルク敏感 ($\sim 20 \text{ nm}$) な硬 X 線 CrK α (5415 eV) 源を用いた XPS (HAXPES) によりスパッタエッチングすることなくバルクの電子状態を評価することで考察した。

また、良好な MES-FETs 特性実現には Schottky 界面制御に加え、IGZO 膜中の欠陥低減が不可欠である。しかし IGZO スパッタ成膜中に導入される欠陥の修復には 350°C 程度の熱処理を必要とし、低温化の壁となっている。これまで、酸化物半導体の主たる欠陥である酸素欠損の低温プロセスによる低減を目的に、IGZO 成膜後の高圧酸素ガスアニール、水蒸気アニール、紫外線照射下でのアニール処理など膜の酸化を促進する手法が取られてきた。一方、我々の研究グループでは、IGZO スパッタ成膜時にアルゴンおよび酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで、IGZO MIS-FETs の低温活性化 (150°C) に有効であることを報告している。本研究では IGZO 成膜時の水素添加が Schottky ダイオード並びに MES-FETs 特性に与える影響について検討した。さらに、水素化 IGZO 膜のキャリア輸送特性および、局所構造、電子構造を評価することで、欠陥低減メカニズムについても考察し、Schottky 特性の制御性向上に取り組んだ。

よって本論文では、Ag₂O/IGZO 界面における、Ag₂O による Schottky 特性発現の起源 (第二章)、高品質な IGZO 膜の低温形成 (第三、四章) についてそれぞれ研究を行い、Ag₂O/IGZO 界面を応用した MES-FETs デバイスの低温作製 (第五章) についても記しており全六章から構成される。

本研究の意義は、これまで明確にされてこなかった酸化物同士の界面による Schottky 接合メカニズムを解明し、Ag₂O、IGZO 及びそれらの界面制御技術を確立することで、酸化物エレクトロニクスの発展に貢献しようとするものである。

第一章 序論

第一章では、非晶質酸化物半導体の基礎物性・特徴について述べ、非晶質酸化物半導体への Schottky 接合形成技術に関する先行研究を示し、その課題を説明している。さらに、フレキシブルデバイス実現に向けた IGZO 膜の低温形成技術に関する先行研究についても述べる。これらの研究背景を踏まえ、研究意義および目的を明確にしている。

第二章 Ag₂O/IGZO 界面での Schottky ダイオード特性発現の起源

第二章では、Ag₂O 電極による Schottky 特性発現の起源を明らかにする目的で、硬 X 線 CrK α を用いた HAXPES 解析により酸化状態の異なる Ag₂O 膜の膜内部（バルク）の電子状態を評価することにより、Ag₂O の状態密度と仕事関数並びにダイオード特性との相関性について調査した。Ag₂O スパッタ成膜時の酸素流量比を増大することでダイオードの電流-電圧特性は、Ohmic 接合から Schottky 接合に変化し、整流比 1.9×10^8 、障壁高さ 0.96 eV、理想因子 1.03 の良好なダイオード特性が得られた。HAXPES による Ag₂O 膜の電子状態解析の結果、Ag を酸化することでフェルミレベル近傍の浅い状態密度が減少し、深い状態密度が増大することで実効的な仕事関数が約 1 eV 増大することを明らかにした。さらに、浅い状態密度および深い状態密度の起源はそれぞれ Ag および Ag₂O であることを特定し、それらの組成比を制御することで仕事関数を制御可能であり、デバイス応用にとって優位な特徴であることを示した。

第三章 IGZO 成膜時の水素ガス添加が Schottky ダイオード特性に与える影響

第三章では、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで低温プロセス（150 °C）による IGZO Schottky ダイオードの高性能化を試みた。水素添加により IGZO 膜のキャリア濃度は増大するものの、150 °C の低温熱処理後では増大したキャリア濃度は大幅に減少し、欠陥補償の促進が示唆された。さらに水素添加により、伝導帯下端のエネルギーが変化し、電子親和力が減少することを明らかにした。これらの効果により、プロセス温度 150 °C にて整流比 3.8×10^{10} 、障壁高さ 1.17 eV、理想因子 1.07 のこれまでの IGZO Schottky ダイオードの中で最も良好な特性を実証した。さらに本手法により PEN フィルム上に作製したフレキシブル Schottky ダイオードにおいても上記同等の特性を達成した。

第四章 水素化 IGZO の膜物性

第四章では、前章で述べた IGZO 成膜時に水素を添加した水素化 IGZO 膜のキャリア輸送特性および、局所構造・電子構造解析により、欠陥低減メカニズムについて検討した。Hall 効果測定により移動度とキャリア濃度の関係性を評価した結果、水素を添加した IGZO 膜では水素未導入膜に比較して低キャリア濃度領域（ $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）における移動度の低下が小さいことがわかった。X 線吸収微細構造による局所構造評価の結果、低温作製した水素化 IGZO では高温熱処理（ $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ）した水素未導入膜同等まで構造緩和が促進されていることがわかった。HAXPES によるバルク電子状態評価の結果、水素添加膜を低温熱処理することで、酸素欠損の減少に加え、金属イオン近傍の余剰酸素の減少が確認された。さらにバンドギャップ内の欠陥準位を調べると、フェルミレベル近傍の欠陥準位密度の減少が示唆された。これらの結果より、IGZO 成膜初期膜に意図的に欠陥を導入することで、その後の低温熱処理により構造緩和と欠陥低減を同時に実現し、キャリア輸送の妨げになる伝導帯近傍のポテンシャル障壁を緩和できることを明らかにした。

第五章 IGZO Schottky ダイオードの MES-FETs デバイス応用

第五章では、前章まで開発してきた Ag₂O/IGZO 界面制御技術を発展させ、Ag₂O を Schottky ゲートに、水素化 IGZO をチャネルに用いた MES-FETs の低温（150 °C）作製を試みた。従来のアルゴンと酸素のみで成膜した IGZO をチャネルに用いた場合、MES-FETs 伝達特性のオン電流を増大させようとすると、オフ電流も増大してしまい、オン電流とオフ電流がトレードオフの関係にあった。一方、従来の IGZO 膜上に水素化 IGZO 膜を成膜した水素化 IGZO/IGZO 積層チャネル構造にすることで、低いオフ電流を維持したまま、オン電流を劇的に増大できることを見出し、これまでの IGZO MES-FET で最も良好な特性を実証した。積層チャネル内のキャリア分布を調査したところ、積層チャネル界面において 10^{19} cm^{-3} を超えるキャリアの存在が明らかとなった。二次イオン質量分析による膜厚方向への水素プロファイルを測定した結果、成膜時に導入した水素化 IGZO 膜中の水素はキャリア抑制として働く一方で、水素化 IGZO から下層 IGZO へ拡散した水素はドナーとして働き界面のキャリア濃度を増大させることがわかった。さらに水素化 IGZO では伝導帯下端のエネルギーが変化し、電子親和力が減少することから、積層チャネル界面に伝導帯エネルギー差に起因するエネルギー障壁が形成されていることが示唆された。これらの結果より、従来 IGZO 上に水素化 IGZO を成膜した積層チャネル構造にすることで、Schottky 界面の改善効果だけでなく、積層チャネル界面に水素拡散に起因した疑似的な 2 次元電子ガスを形成し、MES-FET のオン電流増大に有効であることを示した。

第六章 総括

第六章では、本論文で得られた知見についてまとめ、今後の展望について述べた。第二章に記した研究成果から、HAXPES を用いたバルク電子状態評価により、Ag 酸化に伴いフェルミレベル近傍の状態密度が変化し、実効的な仕事関数が約 1 eV 増大することで IGZO との界面に 1 eV 近いエネルギー障壁が形成されることを明らかにした。本研究により、Ag₂O の酸化度は仕事関数制御において極めて重要であると同時に仕事関数制御可能な Ag₂O の有用性を示した。第三、四章に記した研究成果より、IGZO スパッタ成膜時に水素を微量添加し、IGZO 成膜初期膜に意図的に欠陥を導入することで、その後の低温熱処理により構造緩和と欠陥低減を同時に実現し、キャリア輸送の妨げになる伝導帯近傍のポテンシャル障壁を緩和できることを明らかにした。本手法を用いて低温作製した Schottky ダイオードにおいてこれまでの IGZO Schottky ダイオードの中で最も良好な特性を実現した。第五章に記した研究成果では、Ag₂O をゲート電極に、水素化 IGZO と従来 IGZO の積層膜をチャンネルに用いた MES-FETs により、最高プロセス温度 150 °C にて低いオフ電流を維持したまま、オン電流を劇的に増大できることを見出した。この結果から、水素導入法に起因した、水素の振る舞いの違いを積極的に利用することで、MES-FETs 特性を大幅に向上させ、新規デバイスへの可能性を示した。

本研究で得られた以上の知見が、非晶質酸化物半導体 Schottky ダイオードを用いたフレキシブルデバイスの実現・発展に寄与することを願い、本論文の総括とする。