

酸化物・有機物機能性界面の創出とデバイス応用 ～透明エレクトロニクスの実現を目指して～

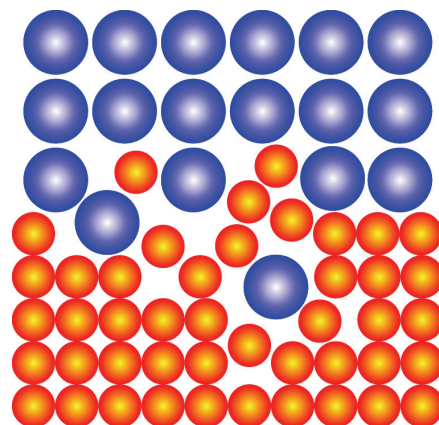
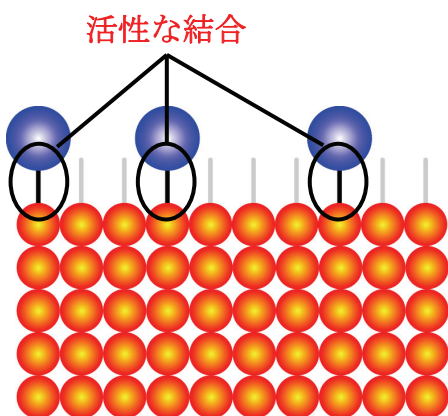
中野 匡規

東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 博士課程3年 (金属材料研究所)

1. はじめに

【背景】

世界中にブームを巻き起こした高温超伝導体の発見は、酸化物の多彩な電子物性を認識させるきっかけを与えた。その後、将来のデバイス応用を見据えた薄膜研究が活発に行われるようになり、原子レベルで制御された薄膜作製技術の確立に伴って、酸化物薄膜の持つ特異な機能が次々と明らかになってきている。次の段階として、高品質な酸化物薄膜を用いた電子デバイスの実現が期待されるが、電子デバイスの機能は主に界面で発現するものであり、その動作には理想的な界面の形成が不可欠である[1]。特に界面準位の存在はデバイスの動作そのものを妨げる要因となるため、半導体電子デバイスの開発過程では界面準位を減らすべく様々な努力がなされてきた。従来のシリコン (Si) や砒化ガリウム (GaAs) に代表される共有結合性の半導体に比べ、酸化亜鉛 (ZnO) などの酸化物半導体に代表されるイオン性のワイドギャップ半導体は、原理的に界面準位が形成されにくい材料であると考えられている[2]。それにも関わらず、酸化物半導体を用いた電子デバイスの理想的な動作はこれまで困難であった。それは界面を形成する際に外因的な要因によって生成する界面準位がデバイス動作を妨げるからであると考えられる。一般に界面形成時に生じる“非理想的な”界面相互作用は、大きく化学反応 (図1) と原子拡散 (図2) に分けられ、いずれも界面準位の起源となる。このような界面準位は、一般には格子整合エピタキシャル界面を導入することによって低減することができる。GaAs/AlGaAs に代表される III-V 族化合物半導体ヘテロ接合界面は格子整合系で構築することが容易であり、界面準位の少ない、電子的に急峻なヘテロ界面を実現することが可能である。それらに対して、電子デバイスにおいて極めて重要な役割を担っている半導体・絶縁体界面や金属・半導体界面を格子整合系で構築することは一般に困難であり、理想的な界面を実現するための指導原理は現在に至るまで確立されていない。



【本研究の目的】

本研究では、これまでとはまったく異なるアプローチを取ることによって、界面準位が少なく急峻なポテンシャル分布を持つ“理想界面”の実現を目指す。半導体デバイスの様々な機能がポテンシャル分布の外場制御によって実現されることを考えると、求められるのは界面準位の起源となる化学反応や原子拡散などの化学的・物理的相互作用を抑制しつつ、一方ではフェルミ準位の制御を実現するための電氣的な相互作用を確保できるような界面である。これを可能にする材料として、本研究では導電性の有機分子に着目した。有機分子は孤立性が強いため、周辺環境とはファンデルワールス力などの弱い力を通してのみ相互作用し、界面での化学反応や原子拡散は起こりにくいと考えられる。一方で、近年の有機合成化学の進歩によって、通常元素金属に比べて遜色のない導電性を示す有機電子材料も開発されており、これを用いることによって、電氣的な相互作用を確保することも可能であると考えられる。

図3に、本研究で用いた有機分子である poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)の分子構造を示す。PEDOT:PSSはキャリアの輸送パスを提供する PEDOT 分子とアクセプターとして作用する PSS 分子の混合水溶液として市販されており、スピコートすることによって均質なアモルファス薄膜が得られる。固体表面では図4に示すようなランダムな構造を取っているものと考えられるが、その導電率は 500 S/cm 程度と市販の導電性高分子の中では最も高く、電氣的な相互作用は十分に確保できるものと期待される。近年その特異な光・電子機能性が注目を集めている ZnO を対象に、機能発現の場を有機分子との界面に求めることによって、酸化物の潜在能力を最大限に活かした高性能・高機能電子デバイスの実現を目指した。

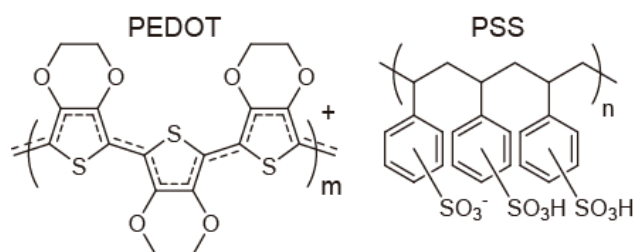


図3: 本研究で用いた PEDOT:PSS の分子構造

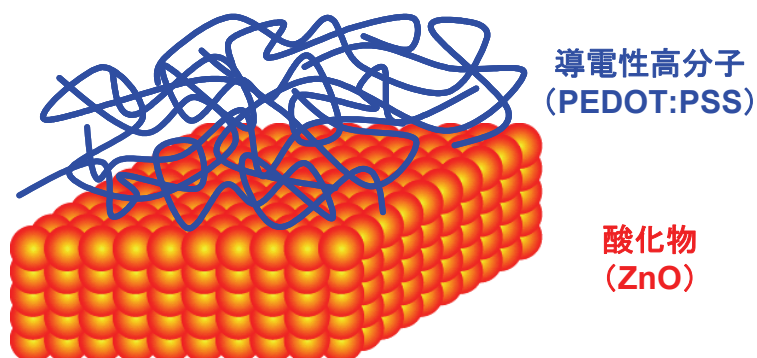


図4: ZnO/PEDOT:PSS 接合界面の概念図

2. 理想的な金属・半導体ショットキー接触の形成

【背景】

金属・半導体接触界面はあらゆる半導体電子デバイスに必ず存在する界面であり、その制御はデバイスの動作を左右するため極めて重要である。しかし理想的な接触界面を制御性良く得る手法はSiなどの基本的な材料系においても確立されておらず、界面で生じる物理現象に対する理解にも不十分な点が多い。まずこの金属・半導体接触を対象に、理想界面の実現を目指した。

仕事関数が高くなる金属とn型半導体を接触すると、両層の電子のエネルギー（フェルミエネルギー）が揃う結果として、界面にエネルギー障壁（ショットキー障壁）が形成される[2]。このようなショットキー接触は整流性を示し、順方向に電圧を印加した場合のみ電流が流れる。半導体として同じ材料を用いた場合、ショットキー障壁の高さは原理的には金属の仕事関数のみによって決まるが、界面で非理想的な相互作用が生じると極端な場合には障壁が形成されず、双方向に電流が流れるようなオーミック接触になる。本節では金属としてPEDOT:PSSを、n型半導体としてZnOを用いた接合を作製し、その特性評価を通して界面の理想性を検討した。

【実験・結果】

図5に、n型半導体としてZnO単結晶基板を、金属としてPEDOT:PSS、あるいはほぼ同じ仕事関数を有するAuを用いた接合の電流-電圧特性を示す。PEDOT:PSSを用いた場合には明瞭な整流性が観測されているのに対して、Auを用いた場合はオーミック接触になっている様子がわかる。酸化物の中でも特にZnOは通常の金属電極（AuやPt、Pdなど）を用いてショットキー接触を得るのは困難であるとされているが[3]、PEDOT:PSSを金属電極に用いることによって、明瞭な整流性（整流比 $\sim 10^{10}$ ）を示すショットキー接触を得ることができた[4]。

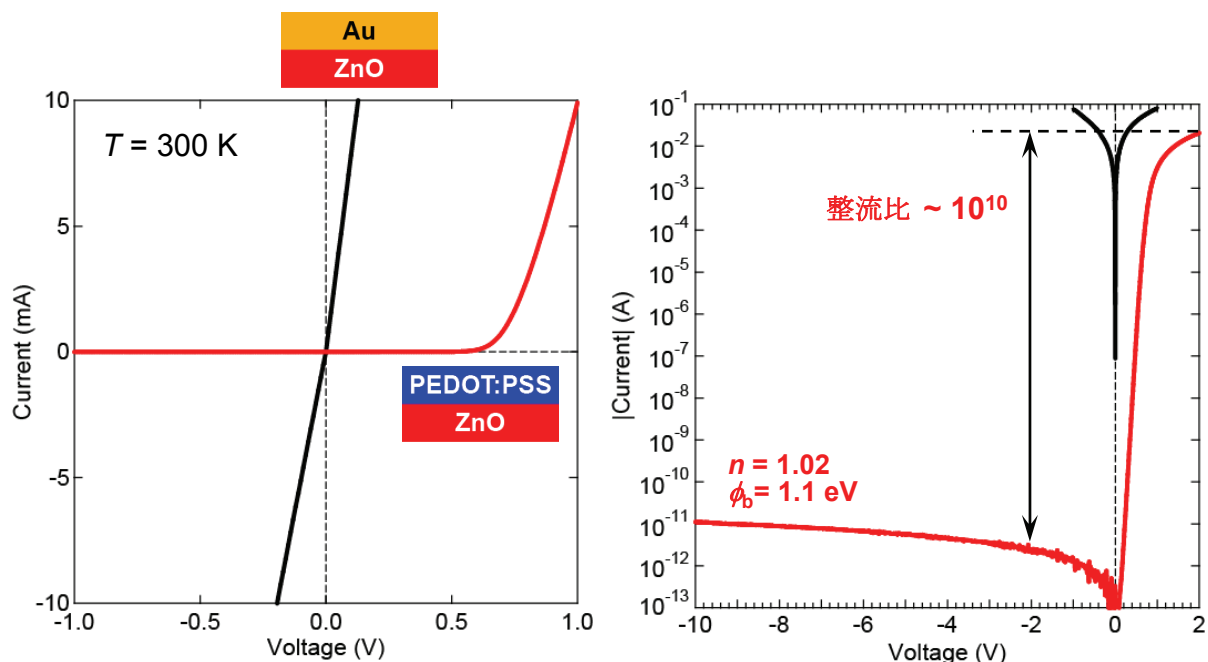


図5: 作製したデバイスの電流-電圧特性
黒: ZnO/Au接合
赤: ZnO/PEDOT:PSS/Au接合

接合特性を詳細に検討した結果、順方向領域の電流-電圧特性を熱電子放出モデルで解析することによって算出した理想因子 (n 値) が理想の 1 に極めて近いこと、また、得られたショットキー障壁高さが Mott-Schottky 則に従うこと、あるいは接合容量が測定周波数に依存しないことなどから、ZnO と PEDOT:PSS は極めて理想的な接触界面を形成していることがわかった。

ショットキー接触はそれ自体で機能を持つ。電流が流れる方向を制限する整流器として利用することが可能であるし、半導体内部に形成されたポテンシャル分布を利用することによって、無バイアス下で動作可能な光センサーや、スイッチング機能を有する電界効果トランジスターなどの電子デバイスを実現することが可能である。その際、デバイスの特性はショットキー接触の品質に大きく左右され、高品質なショットキー接触を実現することが高性能なデバイス動作には不可欠である。以下では ZnO/PEDOT:PSS 接合を利用することによってそれらの実現を試みた結果について述べる。

3. 光起電力効果を利用した高性能紫外線センサー

【背景】

ショットキー接合の光起電力効果を利用して、無バイアス下で動作可能な光センサーを実現することができる[2,5]。一方、半導体にワイドギャップ酸化物を用いることによって、紫外線のみに対応するセンサーを実現することが可能である。ショットキー接合型の高性能紫外線センサーを実現する上で重要なことは、応答波長近傍で透明なショットキー電極を用いることと、界面準位の少ない高品質なショットキー接触を形成することであり、これらの条件を満たすショットキー電極の開発が、高性能な紫外線センサーの実現に向けて克服しなければならない課題である。

前節で PEDOT:PSS が ZnO に対して極めて良質なショットキー接触界面を形成することを示した。一方、PEDOT:PSS は波長 250 nm 以上の幅広い範囲で高い透明性を示す。図 6 にサファイア基板上に製膜した PEDOT:PSS 薄膜の透過スペクトルを示すが、波長 250 nm 以上では基板であるサファイアと同程度の透過率を示しており、内部透過率は 100 % に近いことがわかる。本節では PEDOT:PSS を ZnO に対する透明かつ高品質なショットキー電極として用いることによって、高性能な紫外線センサーの実現を目指した。また、ZnO は Mg を添加することによって E_g を約 3.3 eV (波長 375 nm) から 4.5 eV (波長 275 nm) の範囲で制御することが可能であることが知られているが[6]、様々な Mg 組成の $Mg_xZn_{1-x}O$ を用いることによって応答波長の制御を試みた。

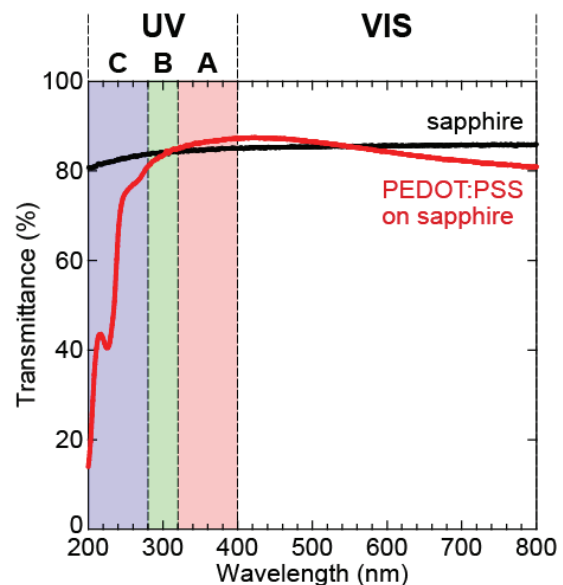


図 6: PEDOT:PSS 薄膜の透過スペクトル

【実験・結果】

分子線エピタキシー法 (MBE 法) によって ZnO 基板上に作製した様々な Mg 組成の $Mg_xZn_{1-x}O$ 薄膜の上に PEDOT:PSS 薄膜をスピコート法によって堆積し、配線用に Au 電極を形成した。図 7 に作製したデバイスの構造を示す。Au 電極で覆われた部分は不透明であることを考慮し、暗状態と明状態の接合面積としてそれぞれ $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ および $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ を用いた。なお、ZnO の吸収係数が $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であることを考慮して光の侵入長が 50 nm であると仮定すると、入射された光子のほとんどは空乏層 (> 100 nm) 内部で吸収されていると考えられる。 $Mg_xZn_{1-x}O$ のみに応答性を持たせるため、 $Mg_xZn_{1-x}O$ の膜厚は空乏層幅よりも大きくなるように設計した。

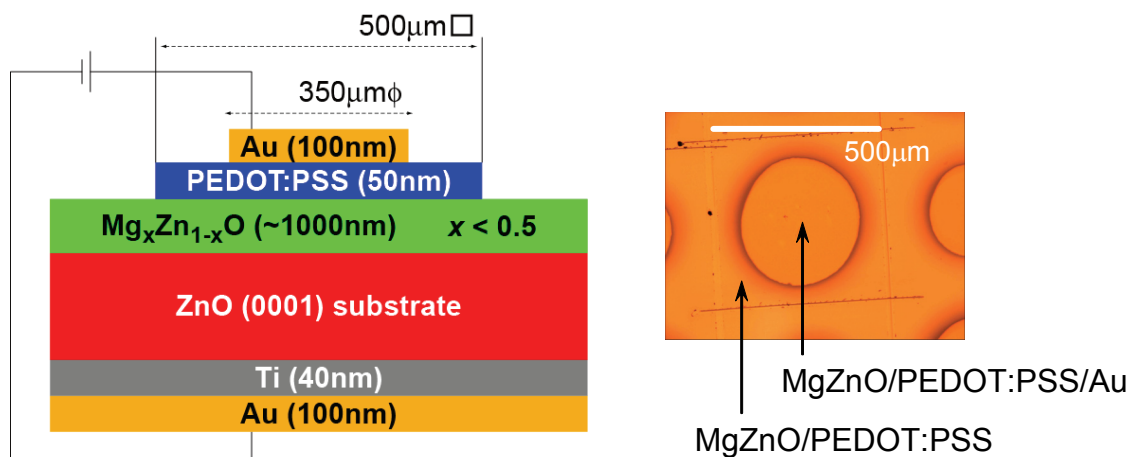


図 7: 作製したデバイスの構造

左: 断面の模式図

右: 光学顕微鏡写真

ショットキー接合に光を照射すると、生成した電子-正孔対が内部電場によって空間的に分離されるため、光起電力効果が生じる。図 8 に概念図を示すが、回路を短絡させた状態では短絡電流 (I_{sc}) と呼ばれる負の光電流が生じるのに対して、回路を開放した状態では開放端電圧 (V_{oc}) と呼ばれる正の起電圧が発生する。一般に、太陽電池と光起電力型の光センサーは同じ物理現象に基づいたデバイスである。太陽電池では、生成した光起電力を用いて発電を行うため、 I_{sc} と V_{oc} の積が重要なパラメーターとなる。それに対して、光起電力型のセンサーの最大の長所は無バイアス下での動作である。本研究では I_{sc} に着目し、紫外線センサーとしての性能を検証した。

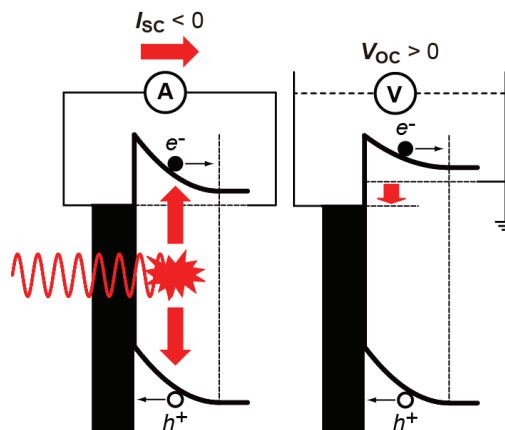


図 8: ショットキー接合への光照射効果

左: 短絡状態 ($V = 0 \text{ V}$ に固定)

右: 開放状態 ($I = 0 \text{ V}$ に固定)

紫外線センサーとしての応用を考えた場合、 I_{sc} の照射波長依存性、いわゆる分光感度特性が最も基本的かつ最も重要な特性である。その際、縦軸には I_{sc} を照射エネルギーで規格化した値として量子効率 (η) を取るのが望ましい。 η は式 1 を用いて I_{sc} から算出できる。

$$\eta = \frac{|I_{SC}|}{A_{opt} P_{\lambda}} \cdot \frac{h\nu}{q} \quad (1)$$

ここで A_{opt} 、 P_{λ} 、 h 、 ν および q は、それぞれ光の照射面積、照射エネルギー密度、プランク定数、振動数および電気素量である。

分光感度特性

図9に様々な Mg 組成の $Mg_xZn_{1-x}O$ を用いた接合の無バイアス下での分光感度特性を示す。Mg 組成の増大に伴って応答波長が短波長側にシフトしている様子がわかる。いずれのデバイスもバンドギャップエネルギー (E_g) 以下のエネルギーの光には応答せず、消光比として 10^3 を超える高い値を実現できている。一方で E_g 以上の波長における量子効率 は Mg 組成に依存せずほぼ 100% であり、スピノコートという非常に簡便な作製プロセスにも関わらず、市販の Si の *pin* 接合をベースとしたセンサーよりも高い効率が得られた。また、応答の急峻さは Mg 組成に依存せず、すべての接合で急峻な応答が見られた。

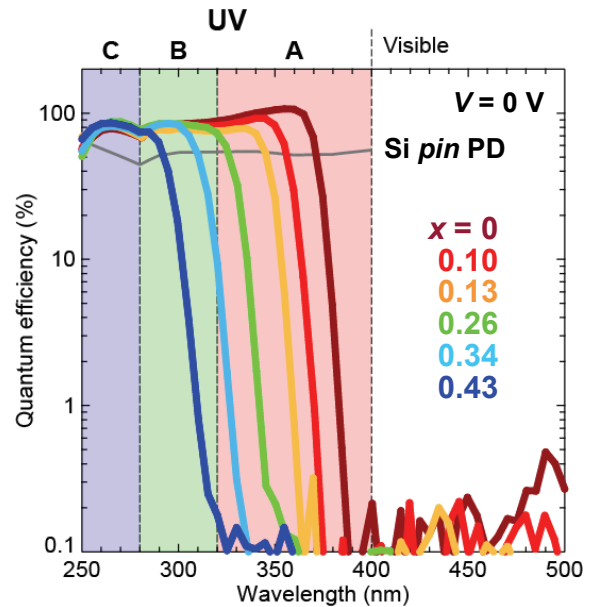


図9: $Mg_xZn_{1-x}O$ /PEDOT:PSS 接合の分光感度特性

以上のように、 $Mg_xZn_{1-x}O$ /PEDOT:PSS ショットキー接合を用いることによって、高い量子効率 および 急峻な立ち上がり を維持したまま 応答波長の制御 を実現することに成功した[7,8]。

4. 電界効果を利用した二次元量子伝導の制御

【背景】

ショットキー接合の電界効果を利用して、半導体の伝導特性を制御することが可能である。電界効果トランジスタと呼ばれるこのスイッチングデバイスは現在のエレクトロニクスには不可欠な存在であるが、界面におけるトラップ準位の影響を直接的に受け、その動作には“理想界面”の形成が不可欠である。一方、 $Mg_xZn_{1-x}O$ と ZnO の二次元ヘテロ接合界面においては、ZnO の分極効果によって伝導電子が自発的に蓄積している。この二次元電子ガスは低温で $10,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度を示し、このことが酸化物初の量子ホール効果の観測につながった[9,10]。二次元電子ガスの濃度を外部電圧で制御することができれば、透明な高移動度トランジスタの実現への道が拓がる。本節では PEDOT:PSS を $Mg_xZn_{1-x}O$ /ZnO ヘテロ構造の伝導特性を制御するためのゲート電極として用いることによって、二次元量子伝導制御の実現を目指した。

【実験・結果】

MBE 法によって作製した $Mg_xZn_{1-x}O$ /ZnO ($x \sim 0.05$, $d = 100 \sim 300 \text{ nm}$) ヘテロ構造の上に、スピ

ンコート法によって PEDOT:PSS 薄膜を堆積した。配線用に Au を蒸着した後、フォトリソグラフィおよび Ar イオンミリングを用いてゲート電極以外の部分から PEDOT:PSS/Au を除去し、ホールバー形状のデバイスおよび同心円上のデバイスを作製した。なお、Ti/Au 電極（オーミック接触）が $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ 界面の二次元電子ガス層に接触するように工夫してある。図 10 に断面の模式図および光学顕微鏡写真を示すが、 $60\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ の領域がホールバーデバイスであり、縦抵抗 (ρ_{xx}) および横抵抗 (ρ_{xy}) 測定に用いて輸送特性に与えるゲート電圧 (V_G) の影響を検討した。一方、同心円デバイス（接合面積 $9.6 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2$ ）は容量測定に用いた。

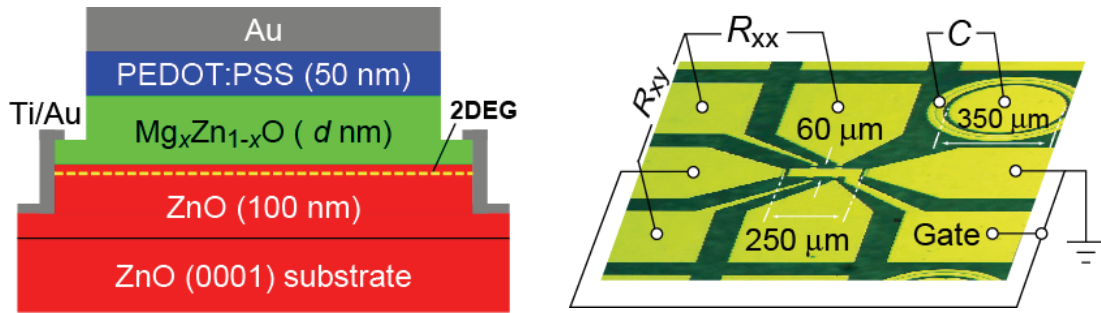


図 10: 作製したデバイスの構造
左: 断面の模式図
右: 光学顕微鏡写真

伝導特性制御と金属・絶縁体転移の観測

図 11 に ρ_{xx} および接合容量 (C) の V_G 依存性を示すが、 V_G の減少に伴って ρ_{xx} が増大し、一方で C は減少している様子が見られる。これは V_G の印加に伴って空乏層幅が増大し (C の減少に対応)、結果として二次元電子ガスの濃度が減少している様子を反映しており、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ ヘテロ構造の伝導特性を PEDOT:PSS の電界効果で制御することに成功した。二次元電子ガスの濃度を十分に減少させた結果として、明瞭な二次元系の金属・絶縁体転移が観測された。

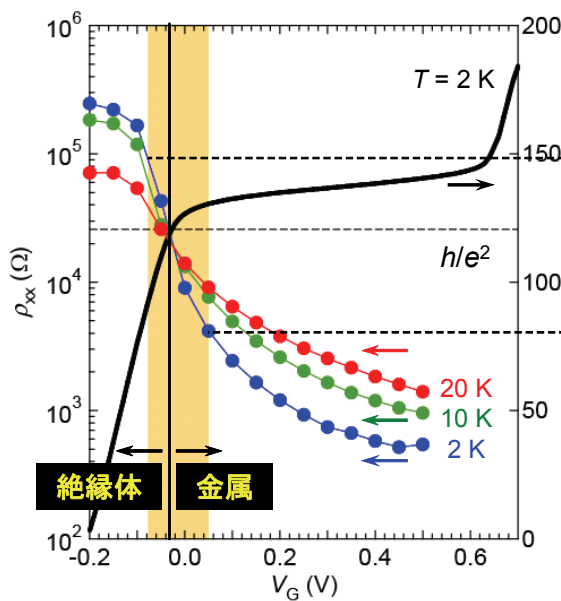


図 11: ρ_{xx} および接合容量の V_G 依存性

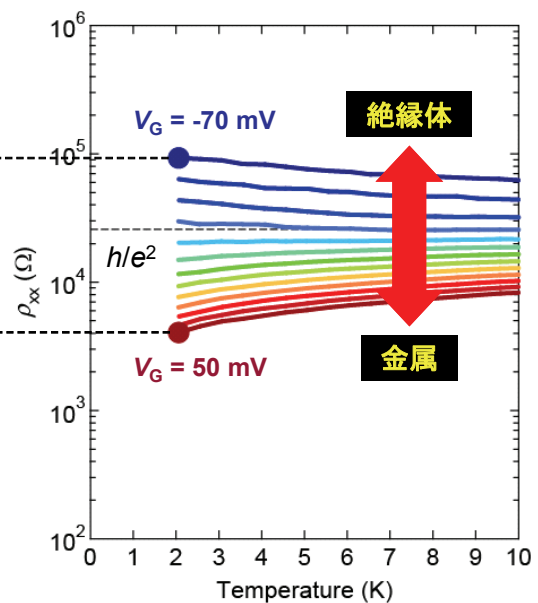


図 12: ρ_{xx} の温度依存性

一般に、系が金属状態にあるか絶縁体状態にあるかの判別は、 ρ_{xx} の温度依存性から行うことができる。すなわち、温度の上昇に伴って ρ_{xx} が増大すれば系は金属的であり、減少すれば絶縁体的である。図11には様々な温度で ρ_{xx} の V_G 依存性を評価した結果を併せて示しているが、ある臨界電圧を境に金属から絶縁体に転移している様子がわかる。系が二次元である場合、金属・絶縁体転移は量子抵抗 (h/e^2) を境にして起こるといわれているが[11]、本接合でも $\rho_{xx} \sim h/e^2$ で転移が起こることがわかった。また、図12に臨界電圧近傍で V_G を細かく制御しながら ρ_{xx} の温度依存性を評価した結果を示しているが、図11と同様に h/e^2 を境とする金属・絶縁体転移の様子を明瞭に確認できる。このことは、PEDOT:PSSは二次元電子を均一に空乏化しており、ポテンシャルゆらぎなどによる V_G の不均一性はほとんどないことを意味している。

量子ホール効果の電界制御

図13の中央図は横軸に磁場、縦軸に V_G を取って、 ρ_{xx} を磁場ゼロのときの値で規格化したものを等高線プロットで示したものであり、図13の下図は様々な V_G 下における ρ_{xy} の磁場依存性を示したものである。量子ホール効果はフェルミ準位（電子のエネルギー）がランダウ準位（二次元平面に閉じ込められた電子の円運動の量子化エネルギー）を横切る際に局在と非局在を繰り返すことによって生じる現象であり、移動度が非常に高くかつ系が二次元である場合においてのみ観測される電子波の干渉効果である。フェルミ準位を一定にしてランダウ準位の分裂幅を変化させるのが磁場掃引（上図）に、ランダウ準位の分裂幅を一定にしてフェルミ準位を変化させるのが V_G 掃引（右図）に、それぞれ対応する。いずれの場合にも ρ_{xx} には振動構造が、 ρ_{xy} にはプラトー領域が、それぞれ現れており、それらが V_G の印加と共に変動している様子がわかる。このことはPEDOT:PSSの電界効果によってフェルミ準位とランダウ準位の相対的な位置関係を精密に制御できていることを意味する。

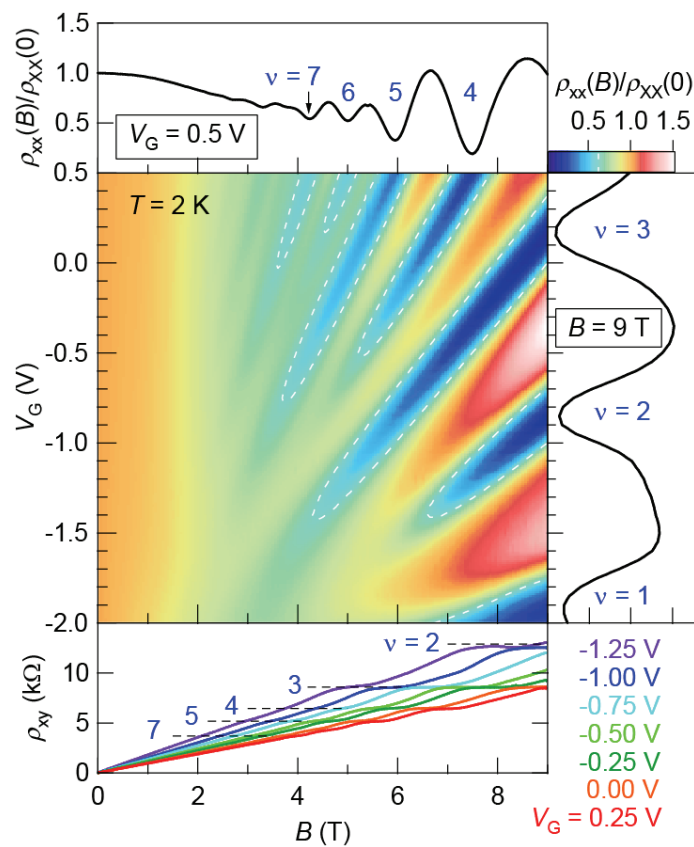


図13: 量子ホール効果の電界制御

二次元電子は小さな摂動にも敏感に反応し、極端な場合には量子状態の崩壊に至るが、以上の結果から、PEDOT:PSSを用いることによって二次元電子の伝導を乱すことなく電子濃度のみを理想的に制御可能であることがわかった。

5. 総括

本研究では、代表的な導電性高分子である PEDOT:PSS が ZnO およびその混晶である $Mg_xZn_{1-x}O$ に対して 極めて優れたショットキー接触界面を形成 することを見出し、これを利用して無バイアス下で動作可能な 高効率・高波長選択性紫外線センサー、および $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ ヘテロ構造における 二次元量子伝導の制御 を実現した。得られた結果はある種の有機分子と酸化物の組み合わせが“理想界面”の形成に有用であること、また、理想界面の形成が高性能電子デバイスの実現に直結することを明瞭に示しており、同様の指導原理の下に様々な組み合わせを試すことによって、酸化物の透明エレクトロニクス応用を目指した研究が一举に進展するものと期待される。

謝辞

本研究は、ローム株式会社との共同研究として行われました。ここに感謝申し上げます。本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご鞭撻を賜りました東北大学原子分子材料科学高等研究機構の川崎雅司教授、牧野哲征講師、上野和紀助教、同金属材料研究所の福村知昭講師、大友明助教、塚崎敦助教を始めとする多くの皆様に、心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] H. Kroemer, Rev. Mod. Phys. **73**, 783 (2001).
- [2] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981).
- [3] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [4] M. Nakano, A. Tsukazaki, R. Y. Gunji, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **91**, 142113 (2007).
- [5] B. L. Sharma, *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications* (Plenum Press, New York, 1984).
- [6] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, Semicond. Sci. Technol. **20**, S1 (2005).
- [7] M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **93**, 123309 (2008).
- [8] M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, Y. Nishimoto, S. Akasaka, D. Takamizu, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Express **1**, 121201 (2008).
- [9] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno, and M. Kawasaki, Science **315**, 1388 (2007).
- [10] A. Tsukazaki, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Express **1**, 055004 (2008).
- [11] E. Abrahams, S. V. Kravchenko, and M. P. Sarachik, Rev. Mod. Phys. **73**, 251 (2001).