

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02054

研究課題名（和文）異種アニオン導入による非晶質酸化物半導体の高移動度化：起源の解明と新材料探索

研究課題名（英文）Development of novel amorphous oxide semiconductor with high electron mobility through anion substitution

研究代表者

廣瀬 靖（HIROSE, Yasushi）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・准教授

研究者番号：50399557

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：高移動度の非晶質半導体の開発を目指し、複合アニオン酸化物薄膜の系統的な合成を行った。酸化亜鉛系の材料の電気輸送特性の詳細な解析から、N,Fなどの電気陰性度の高いアニオンを導入して非晶質化した化合物が高移動度非晶質半導体の有望な候補であることを明らかにした。また、非晶質酸硫化亜鉛をチャンネル層に用いた薄膜トランジスタの開発や、非晶質酸窒化亜鉛を用いた熱電変換素子の提案など、新たなデバイス応用を開拓した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高移動度の非晶質半導体は、フラットパネルディスプレイやフレキシブルデバイス材料として急速に応用が進んでいるが、希少金属であるInを主成分として含むという課題がある。本研究で得られた非晶質複合アニオン酸化物半導体の設計指針は、希少金属や有毒金属を含まない高移動度非晶質半導体の開発につながると期待される。また、本研究で提案した非晶質半導体を用いた熱電変換素子の特性を向上することができれば、IoT機器用センサーなどのフレキシブルデバイスの電源に応用できる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a novel amorphous semiconductor with high mobility, amorphous mixed-anion compound semiconductors were systematically synthesized. Electrical transport properties of ZnO-based system indicated that introduction of anions with high electronegativity, such as N or F, is a promising way to develop a novel high-mobility amorphous semiconductor. As for device application of the amorphous mixed-anion semiconductors, an amorphous ZnOS based thin film transistors with high electric field mobility and stability under air were demonstrated. We also found that amorphous ZnON exhibits higher thermoelectric performance than amorphous oxide semiconductors, suggesting application for a flexible thermoelectric generator.

研究分野：薄膜工学

キーワード：非晶質半導体 複合アニオン 薄膜トランジスタ 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

非晶質半導体は大面積基板上に均一な薄膜を低温で作製可能なことから、フラットパネルディスプレイ用の薄膜トランジスタ (TFT) やプラスチックを基板に用いたフレキシブル素子に広く応用されている。実用材料としては水素化非晶質シリコンが用いられてきたが、キャリア移動度が低く ($< 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 動作速度に限界があった。この問題を解決する材料として、非晶質酸化物半導体の実用化が急速に進んでいる。非晶質酸化物半導体は s 電子ブロック金属の酸化物 (主に ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2) の固溶体で、イオン性が強く等方的な金属 s 軌道で伝導帯が構成されるため、構造が乱れた非晶質でも高い電子移動度を示す。例えば、 In-Ga-Zn-O では約 $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 In-Zn-O (IZO) では最大で $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に達する。一方、これらの材料は希少金属である In を主成分に含むため、代替材料の開発が望まれている。

従来、非晶質酸化物半導体は、結晶構造の異なる金属酸化物の固溶による非晶質化を戦略として開発されてきた。しかし最近、 ZnO (ウルツ鉱型) と Zn_3N_2 (逆ピクスパイト型) の固溶体である非晶質酸窒化亜鉛 (a-ZnON) において、IZO を超える極めて高い電子移動度 ($> 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) と優れた TFT 特性が報告された。このため、異種アニオンを導入した非晶質複合アニオン酸化物が、In を含まない高移動度非晶質半導体として注目されている。一方で、a-ZnON の高い移動度の起源は明らかでなく、a-ZnON 以外の非晶質複合アニオン酸化物の電子輸送特性もほとんど知られていない。そのため、材料設計の具体的な指針も未確立であった。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、申請者のもつ複合アニオン酸化物薄膜の合成技術を活用し、系統的な物質合成によって(1) a-ZnON の高移動度の起源を明らかにすることを第一の目的とした。さらに、得られた知見に基づいて異種アニオン導入による高移動度化の指針を提案するとともに、第二の目的として(2)光学特性や熱電変換特性などの非晶質複合アニオン酸化物半導体の新たな機能を開拓することも目指した。

3. 研究の方法

3.1 a-ZnON の高移動度の起源の解明

a-ZnON の極めて高い移動度の要因として、「伝導帯が Zn の 4s 軌道のみで構成されるため、移動度端以下の局在準位が減少する」という仮説が提案されているが、研究代表者らが作製した非晶質酸硫化亜鉛 (a-ZnOS) は、伝導帯が Zn の 4s 軌道のみで構成されるにも関わらず移動度は a-IGZO と同程度 (約 $15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) にとどまっており、他の要因の存在が示唆された。そこで、カチオン間の距離およびアニオンの電気陰性度 (イオン結合性) に注目し、以下の実験を行った。

1) Zn_3N_2 とは ZnO よりもカチオン間距離が小さいことから、a-ZnON 中のカチオン間距離は窒素の導入に伴って減少すると予想される。そこで、窒素含有量の異なる a-ZnON 薄膜を合成して移動度を調べ、カチオン間距離の縮小が移動度に与える影響を検討した。同時に、幅広い範囲でアニオン組成をふることで、更なる高移動化を試みた。また、N よりもイオン結合性が高い F を導入した非晶質酸フッ化亜鉛 (a-ZnOF) 薄膜を合成し、a-ZnON とのキャリア輸送特性の違いを調べた。

2) 上記の仮説を直接検証するために、a-ZnON および a-ZnOS の電気抵抗率およびキャリア濃度の温度依存性を測定し、パーコレーションモデルにより解析することで、移動度端以下の局在準位の影響 (ポテンシャルの空間的な揺らぎ) を評価した。

3.2 新奇非晶質複合アニオン半導体の開発と機能開拓

新たな高移動度非晶質半導体の開発を目指し、In を除く s 電子ブロック金属の複合アニオン酸化物薄膜の合成と薄膜トランジスタの試作を行った。また、光学特性やゼーベック係数を評価し、光デバイス用の透明電極およびフレキシブルな熱電変換シートへの応用の可能性を探った。

4. 研究成果

4.1 a-ZnON の高移動度の起源の解明

4.1.1 a-ZnON の窒素含有量と移動度の関係

ZnO ターゲットと窒素ラジカルを用いた従来の反応性パルスレーザー堆積法 (PLD 法) では、

合成可能な a-ZnON 薄膜の窒素含有量に制限があった ($N/(N+O) < 0.5$)。そこで、 Zn_3N_2 ターゲットと O_2 ガスを用いることで、従来よりも窒素含有量が高い薄膜 ($N/(N+O) > 0.5$) の合成を試みた。 Zn_3N_2 はバルク焼結体の作製が困難なため、反応性スパッタリング法で堆積した Zn_3N_2 の厚膜 (膜厚 $> 1\mu\text{m}$) をターゲットに用いた方法を考案し、 $N/(N+O) > 0.5$ の薄膜を合成することに成功した。しかし、窒素量の増加に伴う a-ZnON 薄膜の移動度の上昇は見られなかった。すなわち、a-ZnON の高移動度は N の導入に伴うカチオン間距離の縮小によるものではないことが示された。

また、 ZnF_2 焼結体ターゲットと O_2 ガスを用いた反応性 PLD 法により a-ZnOF 薄膜の合成に成功した。しかし、アブレーション時に液状堆積物 (ドロップレット) が高密度に発生し、電気輸送特性の評価が困難であった。成膜プロセスを再検討する必要がある。

4.1.2 パーコレーションモデルを用いた伝導機構の解析

PLD 法により合成した a-ZnON および a-ZnOS 薄膜の電気伝導率とキャリア濃度の温度依存性を測定し、伝導帯下端のポテンシャル障壁を評価した。a-ZnON 薄膜は、反応性 PLD 法で作成可能なキャリア濃度の下限 ($n=10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度) でも縮退し、パーコレーションモデルから直接ポテンシャル障壁を求めることはできなかった。そこで、障壁高さをパラメータとした数値計算シミュレーションを行った結果、障壁高さの平均と分散の和が 65meV 未満と見積られた。この値は a-IGZO の報告値 (約 75meV) よりも小さく、小さなポテンシャル障壁が a-ZnON の高移動度の一因であることが確かめられた。一方、a-ZnOS 薄膜の電気輸送特性はパーコレーションモデルで良く再現されたが、フィッティングにより得られたポテンシャル障壁は a-IGZO と同程度で、「伝導帯が単一カチオンの軌道のみで構成される非晶質半導体はポテンシャル障壁が低い」という仮説は否定された。これらの結果から、S は電気陰性度が O や N に比べて低く共有結合性が高いため、a-ZnOS ではアニオン配置の空間的な揺らぎが伝導帯下端のポテンシャル障壁を増大させると考えた。すなわち、電気陰性度の高いアニオン (O^{2-} , N^{3-} , F) を複数含む化合物が高移動度の非晶質半導体となることが示唆された。これらの成果をまとめた論文を学術誌に投稿準備中である。

4.2 新奇非晶質複合アニオン酸化物半導体の開発と機能開拓

4.2.1 a-ZnON の熱電変換特性

フレキシブルな熱電変換素子は IoT デバイス用の電源などとして研究が進められているが、n 型熱電変換材料の候補として a-IGZO が検討されている。a-ZnON は a-IGZO と同程度のキャリア有効質量でありながら、高い移動度 (電気伝導率) を示すことから、a-IGZO より優れた熱電変換特性 (出力因子) が期待できる。そこで、キャリア濃度の異なる一連の a-ZnON を作製し、室温で電気伝導率とゼーベック係数を評価して出力因子を最適化した。a-ZnON は a-IGZO よりも低キャリア濃度 (約 $3 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) で出力因子が最大 ($204\mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) となり、その値は a-IGZO を含む既知の非晶質酸化物半導体の約 2 倍であった。ピコ秒サーモリフレクタンス法を用いて評価した熱伝導率は非晶質酸化物半導体と同程度 ($1.1\text{-}1.4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) で、無次元性能指数 ($ZT=0.042$) も非晶質酸化物半導体の約 2 倍の優れた特性を示した。この値は、 TiS_2 系の有機無機ハイブリッド超格子や配位高分子 ($ZT \sim 0.2$) に比べると $1/5$ 程度であるが、今後アニオン組成の最適化や量子井戸構造によるゼーベック係数の増強によって出力因子を向上できれば、有望な材料になる可能性がある。これらの結果は、学術誌への論文投稿や国際学会での招待講演で報告した。同様の評価を a-ZnOS についても行ったが、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率はいずれも a-IGZO と同程度で、出力因子や性能指数は a-IGZO に劣った。

4.2.2 新規材料の開発と薄膜トランジスタ応用

各種の非晶質複合アニオン酸化物半導体を SiO_2 膜付きの導電性 Si 基板上に作製し、ボトムゲート/トップコンタクト型の薄膜トランジスタを試作した。a-ZnOS をチャネル層に用いた TFT は明瞭なトランジスタ動作が確認できたが、as deposited では電界効果移動度が $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に留まり、ホール移動度 ($> 10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) に比べて低かった。ホール効果測定の結果をもとに S 含有量 ($S/(S+O)$ 比) を減らし、 200°C 程度で短時間のポストアニール処理を行ったところ、電界効果移動度は $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度まで増大し、ホール移動度と同程度となった。As-deposited 膜ではゲート絶縁膜 (SiO_2) の界面のトラップ準位などの影響で電界効果移動度が抑制されたと考えられる。Subthreshold swing および光ストレス下での特性の劣化が改善すべき課題である。これらの結果は、学術誌への論文投稿や国際学会での招待講演で報告した。電界効果移動度向上のメカニズムを明らかにするために、光電子分光法による電子状態の解析を進めており、得られた成果を学術誌に投稿する予定である。

また、4.1の結果に基づき、Ga および Sn の非晶質酸窒化物薄膜を PLD 法で合成し、SiO₂ 膜付きの導電性 Si をボトムゲートにした薄膜トランジスタを試作した。窒素プラズマソースを使用可能な低圧条件で作製した a-GaON 薄膜は、オフ電流が大きくトランジスタ動作を観測することはできなかった。一方で、透明導電膜のような電極への応用に求められる低抵抗な薄膜を合成することもできなかった。数 mTorr 程度の高い圧力で O₂ と N₂ の混合ガスを導入して成膜した a-GaON 薄膜は高抵抗な薄膜となり、トランジスタ動作も確認できた。しかし、N 含有量は極めて少なかった。また、ON/OFF 比も 2 以下の小さな値で、チャンネル層とゲート絶縁膜 (SiO₂) の界面準位の存在が示唆された。

a-SnON 薄膜についても同様の実験を行ったが、低圧条件では Sn が一部還元されて Sn²⁺ となり、高いリーク電流を示した。高圧条件では高抵抗な膜が得られたが、a-GaON と同様に N 量は少なく、明瞭なトランジスタ動作も確認できなかった。SnON 薄膜については、SnO₂ ターゲットと N₂ ガスを用いた反応性スパッタ法による成膜も試みたが、ターゲットからの輻射やプラズマによる基板加熱によって結晶化が起り、非晶質薄膜を得ることはできなかった。

4.3 まとめ

本研究を通じて得られた重要な成果を以下にまとめる。第一に、a-ZnON の高い電子移動度の起源は、単一カチオン性のみによるものではなく、アニオンの比較的高い電気陰性度 (イオン結合性) も重要なことがわかった。すなわち、酸フッ化物、酸窒化物、窒フッ化物などが高移動度非晶質半導体として有望なことが示唆された。一方、候補材料である a-ZnOF や a-GaON、a-SnON では高移動度薄膜を合成するには至っておらず、成膜・後処理プロセスの改善、特にキャリア濃度制御法の確立が今後の重要な課題である。

第二に、非晶質複合アニオン酸化物半導体の機能開拓・デバイス応用に関しては、a-ZnON が非晶質酸化物半導体よりも優れた熱電変換能を示すことを発見し、新たな応用の可能性を提案できたことが重要な成果である。材料特性は他の系に比べるとやや見劣りするが、4.2.1 で提案した特性の向上が実現できれば、有望な材料系となる可能性がある。また、a-ZnOS において良好な薄膜トランジスタ動作と大気安定性を確認できたことも重要な成果である。電界効果移動度は a-ZnON に及ばないものの、a-IGZO と同程度であり、S 値などの改善ができれば、希少金属を含まず大気安定な材料として応用の可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhu Yuting, Yamazaki Takanori, Chen Zhen, Hirose Yasushi, Nakao Shoichiro, Harayama Isao, Sekiba Daiichiro, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 6
2. 論文標題 High Mobility and Air Stable Amorphous Semiconductor Composed of Earth Abundant Elements: Amorphous Zinc Oxysulfide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1900602 ~ 1900602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aelm.201900602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirose Yasushi, Tsuchii Masato, Shigematsu Kei, Kakefuda Yohei, Mori Takao, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 114
2. 論文標題 Thermoelectric properties of amorphous ZnOxNy thin films at room temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 193903 ~ 193903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5089679	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirose Yasushi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 94
2. 論文標題 Exploring Metastable Oxynitrides by Thin Film Growth Approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1355 ~ 1363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210033	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yasushi Hirose
2. 発表標題 Functionalization of oxide-based mixed anion compound thin films
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zhen Chen, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa
2. 発表標題 Development of thin film transistor using an amorphous mixed-anion semiconductor a-ZnOS
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土井 雅人、朱 雨庭、中尾 祥一郎、廣瀬 靖、杉澤 悠紀、菊田 純一、関場 大一郎、長谷川 哲也
2. 発表標題 窒化物厚膜をターゲットに用いたパルスレーザー堆積法によるZn ₃ N ₂ エピタキシャル薄膜の作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 廣瀬 靖、土井 雅人、重松 圭、掛札 洋平、森 孝雄、長谷川 哲也
2. 発表標題 非晶質酸化亜鉛(a-ZnO)薄膜の熱電特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣瀬 靖
2. 発表標題 準安定な複合アニオン酸化物の薄膜合成と電子機能の探索
3. 学会等名 第134回 フロンティア材料研究所学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Hirose
2. 発表標題 Thermoelectric Properties of Amorphous ZnOxNy Thin Films Fabricated at Room Temperature
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hirose, Z. Chen, M. Tsuchii, and T. Hasegawa
2. 発表標題 Amorphous Zinc Oxysulfide Thin Films: Synthesis, Physical Properties, and TFT Application
3. 学会等名 15th Thin Film Transistor Technologies (TFT 15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土井 雅人、廣瀬 靖、長谷川 哲也
2. 発表標題 スズ酸窒化物(SnOxNy)薄膜の電子輸送特性
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 陰山 洋、荻野 拓、長谷川 哲也	4. 発行年 2021年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 264
3. 書名 複合アニオン化合物の科学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	関場 大一郎 (Sekiba Daiichiro) (20396807)	筑波大学・数理物質系・講師 (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関