

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656200

研究課題名(和文)遷移金属酸化物を用いた電界効果型スイッチの動作実証と輸送機構の解明

研究課題名(英文)Study of field effect transistors using transition metal oxides

研究代表者

鳥海 明 (TORIUMI, AKIRA)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50323530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：TiO₂ TFTに関しては、まず電界効果移動度が10cm²/Vsecを超え、電流を完全にカットオフできるTFTを実現できた。さらにTiO₂のバンドギャップ以下の光において特徴的に電気伝導の増大が観測され、酸素処理で欠陥が大きく減少することが示された。VO₂は単結晶TiO₂上に成長したエピタキシャル成長させ、10nm以下ではクラックの無いきわめて均質なVO₂膜が得られ、きわめてシャープな転移が得られた。またHfO₂に関してはスパッタ時のArに焦点をあて、昇温脱離実験において二カ所のピークが現れ高温側のピークがcubic相からmonoclinic相への変化に対応していることがわかってきた。

研究成果の概要(英文)：We have achieved electron field effect mobility higher than 10 cm²/Vsec in TiO₂ FETs with perfectly cut-off characteristics. In addition, we have observed characteristic enhancement of the photo-conductivity, which has a peak below 1 eV from the TiO₂ conduction band edge. The high mobility is directly related to the reduction of characteristic peak. Both are controlled by the annealing condition, particularly ambient. Concerning VO₂, it was epitaxially grown on single crystalline TiO₂, and VO₂ film shows uniform film characteristics without any cracks in case that the thickness is thinner than 10 nm. Furthermore, we found that HfO₂ which was grown by Ar-sputtering included a huge amount of Ar inside HfO₂, and that Ar had a specific effect on the structural phase transition of HfO₂ at a high temperature.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：遷移金属酸化物 TiO₂ HfO₂ FET VO₂ 金属・絶縁体転移 移動度

1. 研究開始当初の背景

浮遊ゲート型のフラッシュメモリの構造的限界が予測される中、不揮発性メモリの抜本的な変革が求められている。数種類の新しい不揮発性のメモリ候補がある中で抵抗変化型メモリ-ReRAMは構造が単純であり、メモリ特性の起源を材料の特性に置き換えている点において構造上の障害を克服できる可能性がある。このことからReRAMは極めて有力な候補と位置づけられている。しかしながら、そのことは同時に材料物性に基づいた抵抗変化機構の解明が本技術を確立する上でもっとも大きな障害になっていることを意味しており、その明確化は喫緊の課題である。

一方、IGZOに代表される酸化物半導体の研究が進められているが、個別の性質と酸化物に共通の現象を区別するのはむずかしい。ReRAMにしても酸化物半導体TFTにしても、遷移金属酸化物の性質を基本的に理解しておくことがキーであると考えられる。

本研究提案では遷移金属酸化物の性質をTFT特性あるいは結晶相という形で理解することを第一の目的とする。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は、遷移金属酸化物を応用したデバイスの動作原理の明確化とその実証である。またその特性が材料のどの性質から来ているのかを明らかにする。実際には材料として典型的な酸化物薄膜であるTiO₂とVO₂を取り上げる。それぞれは動作原理が異なり、観察される現象もずいぶん異なる。その結果、次に示す実験方法も異なり、それ自体を明らかにしていく必要がある。さらにゲート絶縁膜として現在用いられているHfO₂あるいは典型的なHigh-k材料の物性の研究も遷移金属の研究の基礎であり、データが多いだけに得られることも多く、この部分に関しても構造的観点から研究を進める。

3. 研究の方法

TiO_xはxの自由度が高く、x = 1 ~ 2できわめて多くの相を有する。やはり絶縁体、半導体、導電体と大きく変化することが知られている。この二種類の絶縁膜の研究は多くの典型例になっており、酸化物の電気伝導を考える際の基本モデル構築に寄与することは言うまでも無いが、メモリ機能の動作機構について考察を加えることによって実際のメモリ開発に対する貢献度もきわめて

高いものと確信する。また原子の動きと電子の動きを同時に扱うというのは今後の酸化物エレクトロニクスにおける基本的考え方になると考える。

プロセス的にはメタルと酸素の不定比性を制御することが極めて重要と考えている。これに対しては、酸素濃度を制御した熱処理がキーとなる。我々は高誘電率絶縁膜(High-k膜)の研究に関して、以前より酸素濃度の制御に着目した熱処理を行ってきた。これによって極めて高精度に詳細に酸素濃度を制御して不定比性を制御する。このように処理をした薄膜における結晶構造の変化(GI-XRD)、Ti-O結合の変化(XPS)などに関しては、従来から数nmの膜厚のHigh-k膜で行ってきた物理計測手法によって解析を進める。

三端子型のTiO₂薄膜を用いたFETに関しては、バックゲート型のTFTの作製に焦点をあてる。この場合のTiO₂は熱酸化SiO₂膜の上に堆積する。一方のVO₂に関しては、相転移現象を扱うことになるので正確に現象を観察するために単結晶膜を用いて実験をすすめる。そのためにVO₂はルチル型TiO₂上にVO₂をレーザーアブレーション(PLD)法で成膜する。HfO₂に関してはスパッタあるいはPLD方で成膜する。

4. 研究成果

(1)TiO₂

TiO₂TFTに関しては、きわめて大きな進捗を示すことができた。まず電界効果移動度が10cm²/Vsecを超え、電流を完全にカットオフできるTFTを実現できた。10という移動度は酸化物薄膜の中ではもっとも高い部類に入るが、それがアモルファスSiO₂上で実現できたことは驚くべきことである。従来TiO₂の電気伝導は酸素空孔が影響していると考えられているので、高い移動度を実現するには酸素空孔の入れ方に注意が払われていた。今回はそれよりも膜中欠陥の減少が重要であるという認識のもと酸素熱処理に関して注意深くとりあつた結果、移動度が熱処理の温度と雰囲気なきわめて大きく依存することが示された。さらにこのことは光伝導の測定からも確認された。つまり、TFTオフ時の時に、光を照射し、TiO₂のバンドギャップ以下の光エネルギーにおいて特徴的に電気伝導が観測されることを見つけ、その強度はまさに雰囲気による。酸素の場合にもっとも強度が小さい。つまり酸素処理で欠陥が大きく減少していることが示された。また移動度の値は膜厚にあまり依存しないこ

とから酸素熱処理による界面欠陥の減少が本質的に重要であることを示している。

(2)VO₂

VO₂ FET に関しての実証は本期間中にはできなかったが、以下のような膜構造に関する重要な知見を得ることができた。VO₂ は単結晶 TiO₂ 上にエピタキシャルに成長させるが両者の格子定数の違いによって厚膜においてはクラックが入ることが容易に想像される。この変化を詳細に調べた結果、10nm あたりの膜厚にクリティカルな領域があり、逆にそれ以下ではクラックの無いきわめて均質な VO₂ 膜が得られた。このことは温度による金属-絶縁体転移という観点からみると、10nm 以下ではその転移はきわめてシャープになることがわかった。VO₂ の FET 化は今後に残されているが、いずれにしても最終的には膜質がキーになってくることは間違いなく、出発点として今回得られた結果はきわめて重要であると考えている。

(3)HfO₂

HfO₂ に関しては最近ではもっともよく調べられている遷移金属酸化物薄膜であると思うがその制御性にはいまだ不明の部分が多い。我々は以前から結晶相の制御に焦点をあてて研究を続けてきたが、今回の研究ではスパッタ時の Ar にこだわって研究を進めた。つまりスパッタ時には Ar プラズマ中で行うことが多いが、膜中には Ar が多く含まれていることは容易に想像されるが、それが薄膜における相変態にどのように影響するかを調べた。これはスパッタによって形成する場合には酸化物薄膜共通の事項でもある。結果として、膜中に導入された Ar は膜中で特徴的な形で入っている。そのことは、成膜された HfO₂ を超高真空中における昇温脱離実験を行うと、特徴的な二カ所の温度でピークが現れる。それぞれの温度における脱離ピークと結晶相の変化との関係を調べた結果、高温側のピークが cubic 相から monoclinic 相への変化に対応していることがわかってきた。つまり逆にいうとこの温度以下において Ar は cubic 相を維持する形で働いていることを示している。反応性の無い Ar が実際にどのような形で結晶性薄膜の結合に寄与しているかの微視的描像はまだ得られていないが、薄膜結晶相の制御をしていく上で一般的できわめて重要であるにもかかわらず無視されている部分であり、本研究期間中に対応関係が見つけれられたことはきわめて価値が高いと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- (1)Y. Chikata et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52(2013), 021101-1 ~ 021101-6, 査読有,
"Quantitative Characterization of Band-Edge Energy Positions in High-k Dielectrics by X-ray Photoelectron Spectroscopy",
DOI:10.7567/JJAP.52.021101.
- (2)S. Hibino et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51 (2012) 081303-1 ~ 081303-5, 査読有,
"Counter Dipole Layer Formation in Multi-layer High-k Gate Stacks",
DOI:10.1143/JJAP.51.081303.
- (3)S. Hibino et al., ECS Trans. Vol. 50, No.4 (2012) pp.159-163, 査読有,
"Interface Dipole Cancellation in SiO₂/High-k/SiO₂/Si Gate Stacks",
DOI:10.1149/05004.0159ecst.

[学会発表](計16件)

- (1)矢嶋起彬, 小池豪, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「Mobility Enhancement in TiO₂ Channel TFTs by Decreasing In-Gap States in The Film and Mitigating Grain Boundary Adsorption」, 2014年第74回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月20日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県).
- (2)矢嶋起彬, 小池豪, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「TiO₂ チャンネル TFT の電界効果移動度に対する表面・粒界吸着効果の重要性」, 2014年第74回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月20日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県).
- (3)矢嶋起彬, 二宮裕磨, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「界面制御に依る VO₂ 極薄膜の相転移温度変調」, 2014年第74回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月18日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県).
- (4)二宮裕磨, 矢嶋起彬, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「エピタキシャル VO₂ 薄膜中の転移応力に起因する不均質な電子相ドメイン構造」2014年第74回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月18日, 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県).
- (5)G. Oike, T. Yajima, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi,
"High Electron Mobility (>16 cm²/Vsec) FETs with High On/Off Ratio (>10⁶) and Highly Conductive Films (σ>10² S cm) by Chemical Doping in Very Thin (~20 nm) TiO₂ Films on Thermally Grown SiO₂",
IEDM 2013, Dec. 10, 2013, Washington DC,

USA.

(6)G. Oike, T. Yajima, T. Nishimura, K. Nagashio and A. Toriumi,

"Significant Conductivity Enhancement of TiO₂ Films by Both Field Effect and Chemical Doping",

2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM),

Sep. 26, 2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, (Fukuoka).

(7)T. Yajima, G. Oike, T. Nishimura, K. Nagashio and A. Toriumi,

"High-Mobility TiO₂-Channel TFTs with Optimized Anatase Microstructures",

2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM),

Sep.26, 2013, Hilton Fukuoka Sea Hawk, (Fukuoka).

(8)T. Yajima, G. Oike, T. Nishimura, K. Nagashio and A. Toriumi,

"High Mobility Polycrystalline TiO₂-Channel Field Effect Transistor",

Workshop on Oxide Electronics20, Sep. 24, 2013, Singapore.

(9)矢嶋起彬, 二宮裕磨, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「相選択エッチングによる 100nm 幅 VO₂ ナノワイヤの作製」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 16 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府).

(10)矢嶋起彬, 小池豪, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「アナターゼ結晶相の微細構造制御による TiO₂ チャネル TFT の高移動度化」, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学 (神奈川県).

(11)小池豪, 矢嶋起彬, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「酸素雰囲気熱処理による TiO₂ チャネル TFT 閾値電圧の大幅減少」, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川工科大学 (神奈川県).

(12)岩井貴雅, 矢嶋起彬, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「cubic 相 HfO₂ 薄膜の室温における安定化機構の検討」, 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 28 日, 神奈川工科大学 (神奈川県).

(13)岩井貴雅, 矢嶋起彬, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明「Ar スパッタによって形成された HfO₂ 薄膜中の Ar が結晶化相変態に与える影響」, ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 - (第 18 回研究会), 2013 年 1 月 25 日, ニューウェルシティ湯河原 (神奈川県).

(14)小池豪, 矢嶋起彬, 西村知紀, 長汐晃輔, 島海明, 「TiO₂ チャネル TFT 特性に及ぼす酸素雰囲気熱処理の特異な効果」, ゲートスタック研究会 - 材料・プロセス・評価の物理 - (第 18 回研究会), 2013 年 1 月 25 日, ニューウェルシティ湯河原 (神奈川県).

(15)T. Iwai, Y. Nakajima, T. Nishimura, K. Nagashio, and A. Toriumi, "Role of Ar on

Structural Phase Transformation of Sputtered HfO₂",

2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM),

2012 年 9 月 27 日, 京都国際会館 (京都府).

(16)S. Hibino, T. Nishimura, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, "Counter Dipole Layer Formation in SiO₂/High-k/SiO₂/Si Gate Stacks", 2012 IEEE Silicon Nano electronics Workshop, Jun.10,2012, Hilton Hawaiian Village, Hawaii, U.S.A.

〔図書〕(0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.adam.t.u-tokyo.ac.jp/top.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

島海 明 (Akira Toriumi)
東京大学・工学系研究科・教授
研究者番号: 50323530

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: