

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760234

研究課題名（和文）極薄アルミナ絶縁ゲートを有する酸化亜鉛薄膜トランジスタの開発

研究課題名（英文）Development of ZnO-based Thin Film Transistors with Ultra-thin Al₂O₃ Films as Gate Dielectrics

研究代表者

村中 司 (MURANAKA TSUTOMU)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：20374788

研究成果の概要（和文）：本研究では、高利得・低消費電力な ZnO 薄膜トランジスタの実現に向け、分子線エピタキシー法とプラズマプロセスを活用した新たな極薄・高性能ゲートを有するトランジスタ構造の開発を行った。MBE 成長実験と詳細な構造解析により、各種基板における ZnO 薄膜の成長機構を明らかにした。また、原子状酸素を利用した Al 薄膜の表面酸化処理による極薄膜 Al₂O₃ 絶縁層の形成手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：Ultra-thin Al₂O₃ films as high-k gate dielectric for ZnO-based thin film transistors were formed by using atomic oxygen treatments. The films were carefully characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray reflectometry and scanning electron microscopy in order to investigate the details of surface oxidation process of the aluminum films. The oxidation process using the atomic oxygen treatment is found to be effective for formation of ultra-thin Al₂O₃ layers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：薄膜・量子構造、薄膜トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

資源問題は日本が直面する大きな課題であり、その取り組みは最優先事項でなくてはならない。日本国内のみならず国外においても重点科学技術のうち、資源問題解決の決定打となる希少資源・不足資源代替材料革新技術の研究開発は最重要課題となっている。特に、インジウム、タンタル、ガリウム、タングテンといった希少金属は、政情不安な国を含むごく限られた地域に偏在しており、供給構造が極めて脆弱であるため、次世代のエレクトロニクス技術を構築する上で戦略的な

取り組みが必要となる。現在の光・電子情報通信分野の根幹となる半導体材料である、ガリウム砒素(GaAs)、インジウム燐(InP)、窒化ガリウム(GaN)と同等以上のポテンシャルを有し、希少金属を使用しない半導体の中で有望視されているものに酸化亜鉛(ZnO)が挙げられる。ZnOは、従来から化粧品や日焼け止めなどに使われてきた材料で、安価で豊富であり、有害物質を含まないことから環境負荷も少ない。ZnOは現在、ディスプレイ用の透明電極に用いられている酸化インジウムスズ(ITO)の電極代替材料としての開発は精力

的に進められているが、半導体デバイス応用としてはまだ黎明期にあるために関連技術のさらなる向上が望まれる。ZnO 材料のデバイス応用に向けて今後克服すべき課題は、以下の二点が挙げられる。

- (1) 結晶成長技術を基盤とした ZnO の高品質化・薄膜化
- (2) 高利得・低消費電力を可能とする高性能ゲート構造の開発

国内・国外における研究動向は現在、前者に集中しており、ZnO 結晶中の粒径サイズ制御・粒界密度低減を目的とした成長技術の開発が進んでいるが、後者に関しては、デバイス性能を決定する重要な問題であるにも関わらず、未だ明確な開発指針が得られていない状況にある。

2. 研究の目的

本研究は、先に述べた背景のもと、高利得・低消費電力な ZnO 薄膜トランジスタ (TFT) の実現に向け、分子線エピタキシー (MBE) 法とプラズマプロセスを活用した新たなデバイス作製手法を提案し、極薄・高性能ゲート構造を開発することを目的としている。具体的には、アルミナ (Al_2O_3) を絶縁層とする金属/半導体/絶縁体 (MIS) 構造に着目したデバイス構造の開発を進めた。その理由は、 Al_2O_3 は大きな禁制帯幅 ($\sim 7\text{eV}$) を有し、通常、絶縁ゲート材料に使用されている SiO_2 に比べて約 2 倍の誘電率を有することから、高耐圧・高利得・低消費電力のゲート特性が期待されるからである。図 1 に本研究で使用するプラズマ支援 MBE 法のプロセス装置概略を示す。真空チャンバー内において、原料セル、高周波 (RF) プラズマセル、薄膜表面評価システム (RHEED/エリプソメータ) が配置されており、原子層レベルで制御された金属・半導体・絶縁体材料の形成、プラズマ処理、成長中における”その場 (*In-situ*) 観察”を一貫プロセスとして行うことができる。

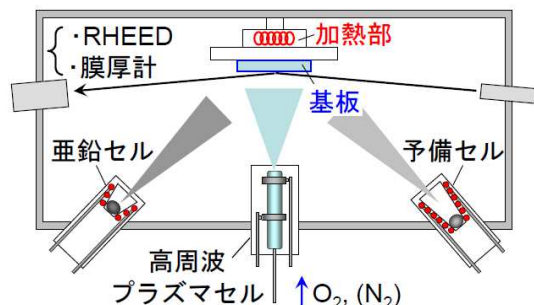


図1 MBEプロセス装置

3. 研究の方法

本研究では、プラズマ支援 MBE 法による ZnO 層の高品質化、プラズマプロセスを利用

した Al_2O_3 極薄膜絶縁ゲート構造作製技術の開発、微細構造解析、電気的特性評価を中心に研究を進めた。また、各要素技術を成熟化するため、デバイスにおける電気的欠陥の解明、改善プロセスの検討、素子集積技術の開発を行った。本研究で行った項目を以下に示す。

(1) プラズマ支援 MBE 法により形成された各種基板上における ZnO 層の構造評価

プラズマ支援 MBE 法を用いたアルミナ極薄膜絶縁ゲート金属-絶縁層-半導体構造作製プロセスを進める上で、各種基板上におけるチャンネル ZnO 層の高品質化が重要な技術課題となる。このため、ガリウム砒素 (GaAs)、c 面および a 面サファイア、ガラスの各種基板上に ZnO 層の MBE 成長を行い、X 線回折 (XRD) 法により、詳細な構造評価を行った。

(2) N 添加 ZnO 層の形成と TFT 作製・評価

良好なトランジスタ特性を得るためには、チャンネル層となる ZnO 層の伝導特性制御が必要不可欠となる。このため、成長時に使用する原料ガスについて検討を行った。ZnO 成長時には通常原料ガスとして単体の酸素 (O_2) ガスを用いるが、添加ガスとして窒素 (N_2) ガスを用いた (O_2+N_2) 混合ガスを使用した際のプラズマ分光特性、ZnO 薄膜の成長速度および電気的特性を評価した。また、混合ガスにより形成した N 添加 ZnO 層を有する TFT 素子を作製して評価した。

(3) 原子状酸素を用いた Al_2O_3 絶縁膜の形成

プラズマセルにより生成された原子状酸素 (O^*) を利用した Al 薄膜の表面酸化処理による極薄膜 Al_2O_3 絶縁層形成手法を確立するため、Si 基板上に真空蒸着法により形成した Al 薄膜を準備し、酸化プロセスを行い、 Al_2O_3 薄膜の形成を行った。

(4) ZnO-TFT の電流 DLTS 評価

トランジスタ不安定動作の原因となる ZnO 薄膜中におけるキャリアトラップを明らかにするため、ZnO TFT 素子を作製し、電流 DLTS (深準位過渡分光) 法を用いて ZnO-TFT の過渡応答特性を評価した。

4. 研究成果

(1) プラズマ支援 MBE 法により形成された各種基板上における ZnO 層の構造評価

図 2 に示すように、GaAs 基板、c 面および a 面サファイア基板において、c 軸に高配向したエピタキシャル ZnO 層の形成を確認した。また、GaAs 基板に比べ、サファイア基板では c 軸方向揺らぎが改善されていることを明らかにした。 θ - 2θ 、 ω - 2θ スキャンおよび逆格子マッピング測定から ZnO 層の詳細な格子パラメータを抽出した結果、ZnO 層/基板界面付近でサファイア基板では面内圧縮歪み、GaAs

基板では面内引張り歪みが強く生じていることを明らかにした。また、ガラス基板においては、c軸に配向した多結晶 ZnO 層の形成を確認した。基板温度を 50°C から 300°C に変化させて成長を行った結果、基板温度 50°C においては、バルク値に近い c 格子定数が得られた。また、基板温度の上昇に伴う c 格子定数の減少を観測した。これは、ZnO 層とガラス基板の熱膨張係数の差に起因すると考えられる。

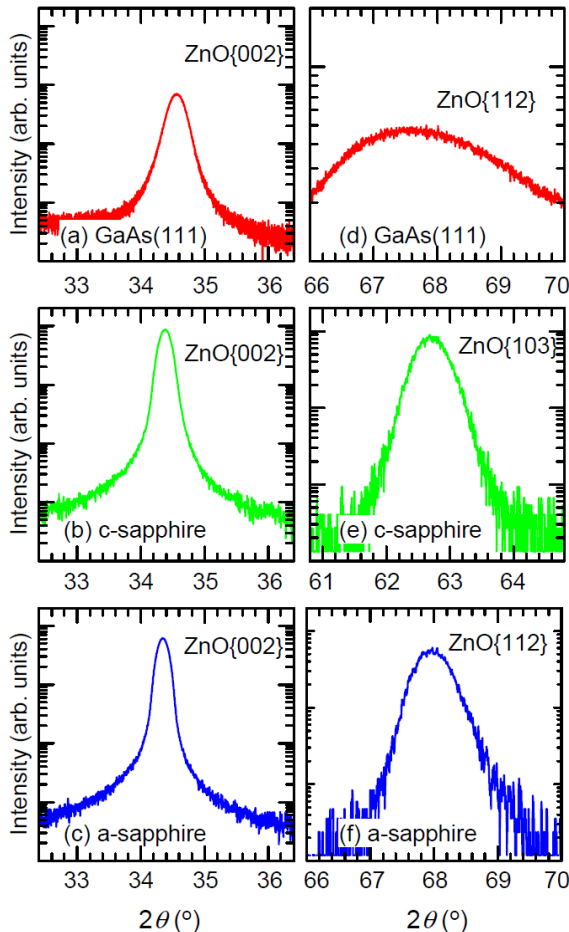


図2 各種基板に成長したZnO層のXRD測定結果

(2) N添加 ZnO 層の形成と TFT 作製・評価

混合ガスにおける $N_2/(O_2+N_2)$ 流量比を 0% から 20% に変化させた時、ZnO 成長に寄与する O^* の発光波長 777nm におけるピーク強度は、流量比 0-5% において、流量比の増加に伴い上昇し、流量比 5% のとき最大で約 4 倍となった。これは添加ガスとして N_2 を加えることにより、 O^* の生成効率が大幅に向上したことが考えられる。また、この効果は ZnO 薄膜の成長速度にも現れ、基板温度 300°C で成長を行った場合、流量比 0% の試料に比べて流量比 5% の試料では成長速度が約 3 倍に上昇した。Hall 測定から、混合ガスを用いて成長した ZnO 薄膜のキャリア密度を抽出した結果、約 2 桁のキャリア密度の低下が観測された。

N 添加 ZnO-TFT を作製し、電気的特性評価を行った結果、安定した伝達特性が得られた。また、このプロセスにより、ZnO-TFT 素子の閾値電圧の制御が可能となり、汎用回路の基本素子としては有望なノーモリー・オフ型の素子作製が可能となった。

(3) 原子状酸素を用いた Al_2O_3 絶縁膜の形成

Si 基板上に形成した Al 薄膜を用意し、基板温度 50-450°C、RF 出力 400W、酸素流量 0.8sccm の条件で O^* 酸化を行い、 Al_2O_3 薄膜の形成を行った。光電子分光(XPS)法により表面組成分析、X線反射率(XRR)法により膜厚および表面・界面粗さ評価を行った。図3に Al 表面の XPS スペクトルを示す。原子状酸素照射後において表面酸化物に起因する $O1s$ ピーク強度の増大が確認された。また、図4に示す Al 2p 内殻準位スペクトルにおい

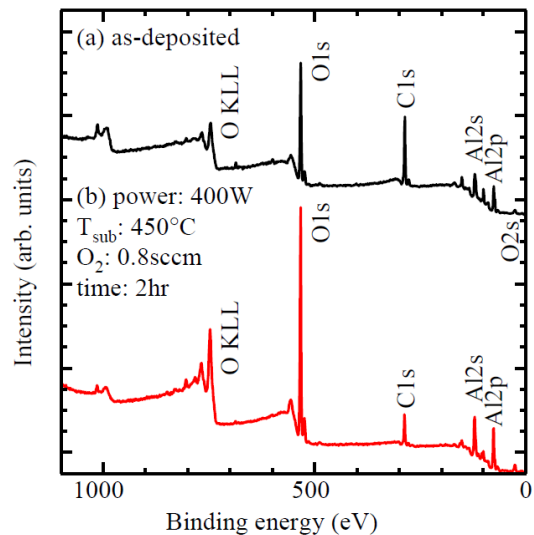


図3 Al表面のXPSスペクトル(a) 原子状酸素照射前 (b) 照射後

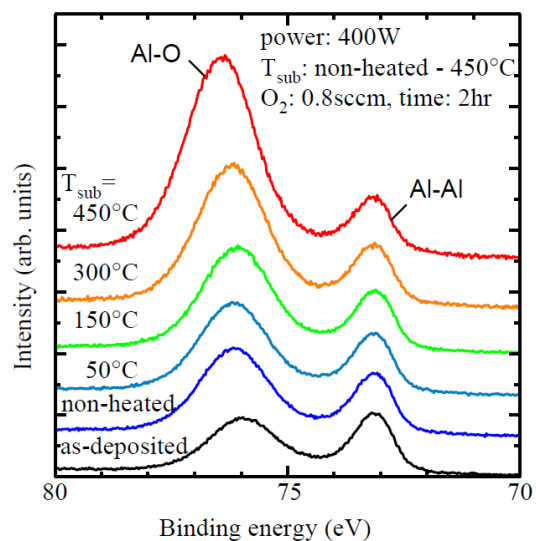


図4 (a) 原子状酸素照射前および (b) 照射後の Al 2p 内殻準位スペクトル

ては、 Al_2O_3 に起因する Al-O ピークが観測されており、基板温度(T_{sub})の上昇により、ピーク強度が増大しており、より表面酸化が進行していることが分かる。XRR 測定結果から、厚さ 1–14nm 程度の Al_2O_3 極薄膜の形成が確認された。また、図 5 に示すように、熱酸化プロセスにより形成した Al_2O_3 極薄膜と比較した結果、原子状酸素を利用することにより、効果的に Al の表面酸化プロセスが進行することを確認した。

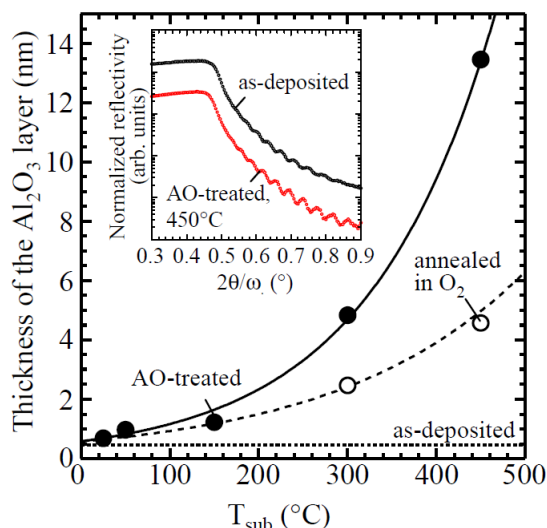


図5 XRR測定から算出された Al_2O_3 薄膜の厚さ

(4) ZnO-TFT の電流 DLTS 評価

ZnO TFT 素子を作製し、電流 DLTS 法を用いて ZnO-TFT の過渡応答特性を評価した。ゲートバイアスとして方形波パルス(パルス振幅:0-5V、パルス幅:1s)を印加してドレイン電流の過渡応答特性を測定し、電子トラップの活性化エネルギーを算出した結果、0.17eV、0.24eV、0.56eV のトラップ準位を確認した。これらのトラップは主に ZnO 薄膜中に存在する結晶欠陥に由来するものであると考えられる。

本研究の特色は、プラズマ支援 MBE 法とプラズマ支援酸化プロセスを利用することにより、ZnO 薄膜と極薄ゲート絶縁膜の連続かつ低温・低損傷形成が可能である点にある。一般的に用いられている SiO_2 ゲート絶縁膜は熱酸化法、化学および物理気相成長法により形成されているが、いずれの手法においても、それぞれ、高温、残留不純物、プロセス損傷の問題が大きく、高性能化のための薄膜化が困難である。それに比べ、本手法で用いるプラズマセルにより生成した反応性の高い原子状酸素を利用することで、低温かつ低損傷での極薄絶縁膜の形成が可能であることを示した。また、国内・国外を含めた ZnO 系材料に関する従来の研究においては、ほとんどが ZnO 単層の高品質化・薄膜化に重点が置かれ、『素子化を念頭に置いた材料システ

ムの構築』という観点が欠けていた。素子技術として完成されているシリコン系材料においては、『金属・絶縁体・半導体』を一体の材料システムとみなしたロードマップが明確に示されており、それを基に開発が進められている。本研究はこの点を重視し、今後、急速な ZnO 素子微細化が予想される中で、必ず議論の対象となる重要な技術開発を行ったものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. T. Matsumoto, K. Mizuguchi, T. Horii, S. Sano, T. Muranaka, Y. Nabetani, S. Hiraki, H. Furukawa, A. Fukasawa, S. Sakamoto, S. Hagihara, H. Kono, K. Kijima, O. Abe, K. Yashiro, "Effects of Ga Doping and Substrate Temperature on Electrical Properties of ZnO Transparent Conducting Films Grown by Plasma-Assisted Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 50, 05FB13 (4 pages) (2011)
2. T. Muranaka, T. Sakano, K. Mizuguchi, Y. Nabetani, T. Akitsu, T. Matsumoto, S. Hagihara, O. Abe, S. Hiraki, Y. Fujikawa, "XRD characterization of ZnO layers grown on GaAs(111)B, c-plane and a-plane sapphire substrates by plasma-assisted MBE", physica status solidi (c), 査読有, Vol. 7, No. 6, 1556-1558 (2010)

[学会発表] (計 12 件)

1. 佐野志保、堀井貴大、小柳津祥典、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、宮沢節也、深沢明広、阪本慎吾、『ZnO 透明導電膜の光学的評価』、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学
2. 宮下祐司、高所健太、水口慶一、佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、宮沢節也、深沢明広、阪本慎吾、『PAD 法による大面積基板上 ZnO 薄膜の特性』、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学
3. 森雄大、久保田優人、佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本俊、『ZnO TFT のドレイン電流 DLTS 測定』、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学
4. 宮下祐司、高所健太、水口慶一、佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本

- 俊、平木哲、宮沢節也、深沢明広、阪本慎吾、『PAD 法による大面積基板上 ZnO 薄膜の特性』、平成 23 年度多元系機能材料研究会年末講演会、2011 年 12 月 9 日、愛媛大学
5. 佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、宮沢節也、深沢明広、阪本慎吾、河野裕、木島一広、安部治、『Ga ドープ ZnO 薄膜のラマン散乱』、第 72 回 応用物理学会学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学
 6. T. Muranaka, Y. Ushiyama, N. Marumo, T. Horii, S. Sano, K. Mizuguchi, Y. Sakurai, Y. Nabetani, T. Matsumoto, “Nitrogen doping on ZnO films grown by plasma-assisted MBE and its effects to the transport properties of TFTs”, 15th International Conference on II-VI Compounds, 2011 年 8 月 25 日, Mayan Riviera (メキシコ合衆国)
 7. 榊原章剛、森雄大、佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本俊、『ZnO-TFT の I-V 特性と深い準位の測定』、平成 22 年度多元系機能材料研究会年末講演会、2010 年 11 月 19 日、千葉工業大学
 8. T. Matsumoto, K. Mizuguchi, T. Horii, S. Sano, T. Muranaka, Y. Nabetani, S. Hiraki, H. Furukawa, A. Fukasawa, S. Sakamoto, S. Hagihara, Y. Kono, K. Kijima, O. Abe, K.Yashiro, “Electrical properties of Ga-doped ZnO transparent conducting films prepared at temperatures close to room temperature”, 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 2010 年 9 月 28 日, Baku (アゼルバイジャン共和国)
 9. 佐野志保、堀井貴大、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、古川英明、深沢明広、坂本慎吾、萩原茂、河野裕、木島一広、安部治、八代浩二、『低温成長 Ga ドープ ZnO 薄膜 (2) - X 線回折特性 -』、第 71 回 応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 14 日、長崎大学
 10. 堀井貴大、佐野志保、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、古川英明、深沢明広、坂本慎吾、萩原茂、河野裕、木島一広、安部治、八代浩二、『低温成長 Ga ドープ ZnO 薄膜 (1) - 電気的特性 -』、第 71 回 応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 14 日、長崎大学
 11. 水口慶一、宮下祐司、堀井貴大、佐野志保、榊原章剛、村中司、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、古川英明、深沢明広、阪本慎吾、萩原茂、河野裕、木島一広、阿部治、八代浩二、『プラズマ支援堆積法による ZnO 透明導電膜の低温成長』、平成 21 年度多元系機能材料研究会年末講演会、2009 年 12 月 11 日、鷺羽ハイランドホテル(岡山県倉敷市)
 12. T. Muranaka, T. Sakano, K. Mizuguchi, Y. Nabetani, T. Akitsu, T. Matsumoto, S. Hagihara, O. Abe, S. Hiraki, Y. Fujikawa “XRD characterization of ZnO layers grown on GaAs(111), sapphire c-plane and a-plane substrates by Plasma-Assisted MBE”, 14th International Conference on II-VI Compounds, 2009 年 8 月 27 日, St. Petersburg (ロシア連邦)
- [その他]
なし
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
村中 司 (MURANAKA TSUTOMU)
研究者番号 : 20374788
- (2) 研究分担者 : なし
- (3) 連携研究者 : なし