

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14199

研究課題名（和文）多結晶Ge薄膜上における金属コンタクトの低温制御

研究課題名（英文）Control of metal contacts on polycrystalline Ge thin-film at low temperature

研究代表者

茂藤 健太（Moto, Kenta）

九州大学・総合理工学研究院・特別研究員（PD）

研究者番号：70896191

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、多結晶Geの電子デバイス応用に向け、金属/多結晶Geコンタクトの制御に取り組んだ。多結晶Ge上にZrNを直接スパッタ堆積することで、多結晶p型Ge上に初めて整流性（低電子障壁）コンタクトを形成することに成功した。さらに、ZrN/多結晶Ge界面に形成された窒素を含む非晶質層が低電子障壁実現の鍵であることを明らかにした。この窒素を含む非晶質層の上に様々な仕事関数の金属を形成したところ、金属の仕事関数を反映した整流特性が得られた。Geにおいて困難とされるショットキー障壁高さの制御を多結晶Ge上で実証した結果であり、多結晶Geの電子デバイス応用を開拓する成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高移動度でありながら低温合成可能な多結晶Geは、情報端末や太陽電池等の電子デバイスをガラスやプラスチック上等のあらゆる基材に作り込むことができる可能性を有する。そのデバイス応用に必要不可欠な金属/多結晶Geコンタクトに取り組む点に社会的意義がある。

一般に金属/Ge界面では、フェルミレベルピンニング（FLP）と呼ばれる現象により、金属の仕事関数によらず高電子障壁を示してしまうため、p型Geでは整流性を得ることが難しい。本研究では、ZrNの直接スパッタ堆積を用いて多結晶p型Ge上での整流性（低電子障壁）の発現およびその障壁高さの制御を初めて実証しており、学術的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the control of metal/polycrystalline (poly-) Ge contacts for applying poly-Ge to electronic devices. By sputter deposition of ZrN directly on poly-Ge, rectifying contacts with a low electron barrier on p-type poly-Ge are successfully formed for the first time. Furthermore, the nitrogen-containing amorphous layer formed at the ZrN/poly-Ge interface is the key to realize the low electron barrier. When the metals with various work functions were formed on the nitrogen-containing amorphous layer, rectifying characteristics reflected the metal work function. This result demonstrates that the Schottky barrier height, which is generally difficult to control in Ge, can be controlled on polycrystalline Ge and is a pioneering achievement for applying polycrystalline Ge to electronic devices.

研究分野：半導体工学

キーワード：ゲルマニウム 多結晶 薄膜 金属コンタクト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Ge は高い移動度と低い結晶化温度を合わせ持ち、低耐熱な基板上に高性能な電子デバイスを作り込めるポテンシャルを有するため、多結晶 Ge を低温合成 ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) する研究が行われている。Ge 中の空孔欠陥は正孔を発生させるため、多結晶 Ge 薄膜はノンドープでも p 型伝導を示す。従来の多結晶 Ge 薄膜は、結晶粒が小さい、あるいは正孔密度が高いことに起因し、キャリア移動度は制限されてきた。申請者らは、Ge をガラス上に加熱堆積した「高密度の非晶質 Ge 層」を前駆体とし、固相成長を誘起することで、多結晶 Ge 薄膜の大粒径化、低正孔密度化と共に、当時最高の正孔移動度を達成し、現在もその値を更新している[1,2]。

サイズである多結晶 Ge 薄膜を電子デバイスに応用するためには、金属/多結晶 Ge コンタクトの制御 (オーム性/整流性) が必要である。一般に金属/Ge コンタクトでは、どのような金属を用いても Ge のフェルミ準位が価電子帯付近に固定 (ピン) されるフェルミレベルピンニング (Fermi level pinning: FLP) が顕著に起こる[3]。これにより、金属種によらず p 型 Ge ではオーム性、n 型 Ge では整流性を示す。単結晶 Ge 基板上では金属/Ge コンタクト制御 (FLP 緩和) の技術が確立しているが、従来の多結晶 Ge 薄膜の電気的特性が劣悪であったことから、金属/多結晶 Ge コンタクトに焦点が当てられることはなかった。本研究では、申請者が確立した「多結晶 Ge 薄膜」をベースに金属/多結晶 Ge コンタクトの低温制御に初めて挑戦した。

2. 研究の目的

本研究では、金属/多結晶 Ge コンタクトにおけるショットキー障壁制御技術の確立を目指し、以下の 3 点について研究を行った。

- (1) 多結晶 Ge 上における整流性コンタクトの形成
- (2) 整流性発現メカニズムの調査
- (3) 金属/多結晶 Ge コンタクトのショットキー障壁高さの制御

3. 研究の方法

(1) 多結晶 Ge 上における整流性コンタクトの形成

多結晶 p 型 Ge 上の整流性コンタクトを実現に向け、単結晶 p 型 Ge 上で整流性コンタクトを形成した実績のある ZrN コンタクトを多結晶 Ge 上に形成する。また、結晶粒径の異なる多結晶 Ge を用意し、それらの電流-電圧特性を調査する。

(2) 整流性発現メカニズムの調査

ZrN/単結晶 Ge コンタクトの先行研究では、ZrN スパッタ堆積時に形成される窒素を含んだ非晶質界面層が整流性の発現に重要な役割を果たすことが分かっている[4]。ZrN/多結晶 Ge においても、同様の界面層が形成されているのかを明らかにするため、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法、ナノビーム電子回折 (NBED) 法、およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 法による構造解析を行う。

(3) 金属/多結晶 Ge コンタクトのショットキー障壁高さの制御

非晶質界面層上の ZrN をエッチングし、仕事関数の異なる種々の金属を非晶質層上に堆積することでショットキー障壁高さの制御を試みる。

4. 研究成果

(1) 多結晶 Ge 上における整流性コンタクトの形成

ガラス基板上に多結晶 p 型 Ge 膜 (膜厚: 100 nm) を固相成長した。この時、Ge の堆積温度 T_{d-Ge} を制御することで、異なる結晶粒径 ($0.2\text{--}3.7\text{ }\mu\text{m}$) を持つ 3 種類の多結晶 Ge 膜を形成した。その後、化学機械研磨によってデバイス応用に適した膜厚である約 55 nm まで薄膜化した。さらに、ドライエッチング、酸素プラズマ犠牲酸化、および希フッ酸処理による酸化膜除去を行った。低電子障壁電極として ZrN を、保護用電極として TiN をスパッタリング法を用いて順次堆積し、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った。コンタクト電極として Al を真空蒸着法にて堆積した後、リフトオフ法を用いて同心円状に加工し、最後にコンタクトアニールを $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。

図 1(a) に Ge 堆積温度 $T_{d-Ge} = 50\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ における ZrN/多結晶 p 型 Ge コンタクトの電流-電圧 (I - V) 特性を示す。全ての試料において、多結晶 Ge 上初となる整流性を得ることができ、中でも最大の結晶粒径を有する $T_{d-Ge} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ の試料は最も優れた整流性 (on/off 比: 30、正孔障壁高さ: 0.53 eV) を示した。また、図 1(b) に示す Zr コンタクトとの比較により、整流性の発現には金属窒化物である ZrN を用いることが重要であることが分かった。

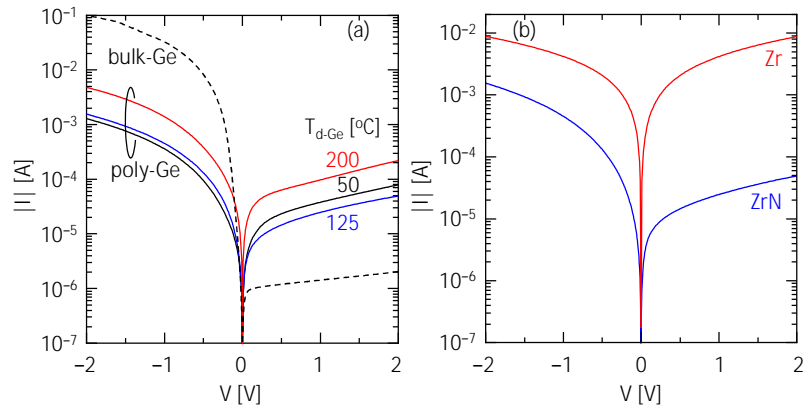


図 1. 多結晶 p 型 Ge 上における (a) ZrN コンタクトの I - V 特性の T_{d-Ge} 依存性, (b) Zr および ZrN コンタクトの I - V 特性比較 (電極直径: $400\ \mu\text{m}$).

(2) 整流性発現メカニズムの調査

(1)のプロセスにおいて、ZrN 堆積時のスパッタ電力 P_{ZrN} を 50–200 W の範囲で変調し、電気的特性と断面構造の変化を調査した。図 2(a)–(c)に各試料の断面 TEM 像を、図 2(d)に I - V 特性を示す。 P_{ZrN} の増加に伴い界面層が厚くなり、逆方向電流値は減少して整流性が改善されていることが分かる。図 3 に示す高解像度断面走査型 TEM (STEM) 像と NBED 像からこの界面層は非晶質であることと、EDX による深さ方向の元素分布評価から界面層には窒素が含まれていることが確認できた。これらの結果から、単結晶 p-Ge と同様に整流性の発現には窒素を含む非晶質界面層が重要であることが明らかになった。

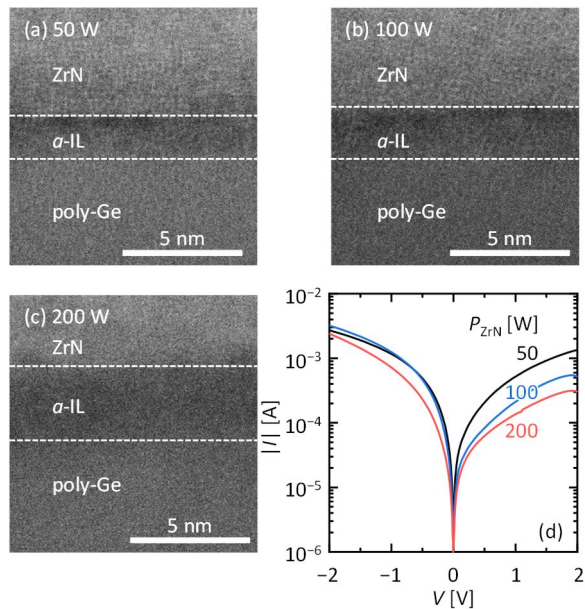


図 2. 各 P_{ZrN} における (a) 断面 TEM 像および (b) I - V 特性 (電極直径: $400\ \mu\text{m}$).

(3) 金属/多結晶 Ge コンタクトのショットキー障壁高さの制御

ショットキー障壁高さの広範な制御に向け、非晶質界面層上に種々の金属を

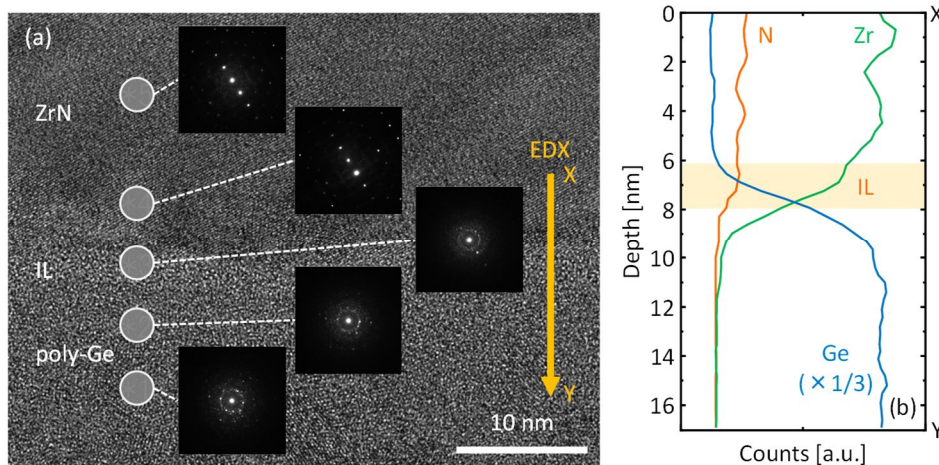


図 3. (a) 高解像度断面 STEM 像と NBED 像, および (b) EDX による構成元素の深さ方向分布 ($P_{ZrN} = 200\ \text{W}$).

堆積させた。ZrN を堆積することで窒素を含んだ非晶質界面層を形成し、ZrN のみを希 HF にて選択的に除去した後、種々の金属 (Cu、Al、Ag) を真空蒸着法にて堆積した。

図 4(a)に $P_{ZrN} = 200$ W における各金属の I - V 特性を示す。仕事関数が小さい金属程、(Ag < Al < Cu) 顕著な整流性を示している。 I - V 特性から算出した正孔障壁高さを各金属の仕事関数に対してプロットした結果を図 4(b)に示す。FLP 強さの指標として、 S ファクター - があり、図 4(b)の傾きから求めることができる。 P_{ZrN} が低く界面層が薄い程、金属の仕事関数により Φ_{BP} を広範に制御可能である (S ファクターが大きい) ことが分かる。

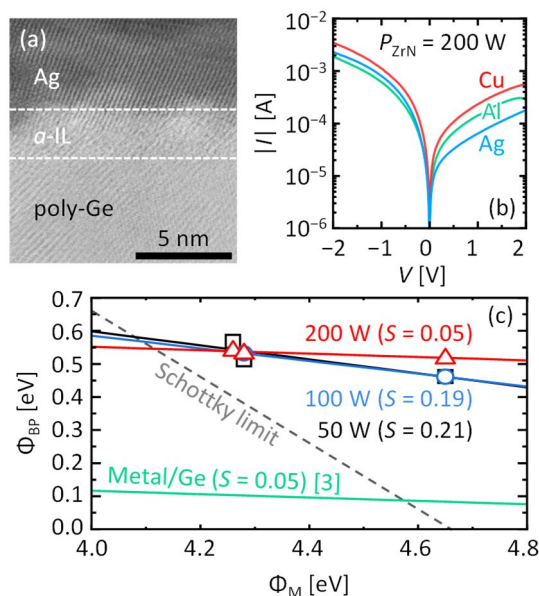


図 4. (a) Ag/非晶質界面層/多結晶 Ge 構造の断面 TEM 像. 各種金属/非晶質界面層/多結晶 Ge コンタクトの(b) I - V 特性および (c) 正孔障壁高さ Φ_{BP} と仕事関数 Φ_M の関係.

以上の成果は、多結晶 p 型 Ge における整流性コンタクトとその障壁高さを制御した初の成果であり、低電子障壁 (高正孔障壁) を必要とする様々な電子デバイス (n チャンネルトランジスタ等) への応用が期待される。

参考文献

- [1] K. Toko *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
- [2] T. Imajo *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **4**, 269 (2022).
- [3] A. Dimoulas *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 252110 (2019).
- [4] K. Yamamoto *et al.*, *J. Appl. Phys.* **118**, 115701 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 K. Moto, K. Yamamoto, T. Imajo, T. Suemasu, H. Nakashima, and K. Toko	4. 巻 42
2. 論文標題 Sn Concentration Effects on Polycrystalline GeSn Thin Film Transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Electron Device Letters	6. 最初と最後の頁 1735 ~ 1738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/LED.2021.3119014	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 T. Mizoguchi, T. Ishiyama, K. Moto, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 16
2. 論文標題 Solid Phase Crystallization of GeSn Thin Films on GeO ₂ Coated Glass	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 2100509 ~ 2100509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.202100509	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 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 2件／うち国際学会 11件）

1. 発表者名 K. Moto, K. Toko, T. Takayama, T. Imajo, and K. Yamamoto
2. 発表標題 Control of Schottky Barrier Height at Metal/Polycrystalline Ge Interfaces with Fermi Level Pinning Alleviation
3. 学会等名 International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures International SiGe Technology and Device Meeting (ICSI-ISTDM 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Moto, K. Toko, T. Takayama, T. Imajo, and K. Yamamoto
2. 発表標題 First demonstration of photoresponsivity in a polycrystalline Ge-based thin film
3. 学会等名 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Moto, K. Yamamoto, and K. Toko
2 . 発表標題 Polycrystalline Thin-Film Transistor Based on Solid-Phase Crystallized Ge and GeSn
3 . 学会等名 13th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. Sadoh, T. Nagano, T. Koga, K. Moto, and K. Yamamoto
2 . 発表標題 Interface-Modulated Solid-Phase Crystallization of Sn-Doped Ge Ultra-thin Films for Advanced TFT
3 . 学会等名 The 29th International Display Workshops (IDW '22) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 T. Koga, T. Nagano, K. Moto, K. Yamamoto, and T. Sadoh
2 . 発表標題 Improved Carrier Mobility of Sn-Doped Ge Thin-Films (20 nm) by Post-Annealing for Thin-Film Transistor Application
3 . 学会等名 THE 30th INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAYS AND DEVICES (AM-FPD23) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 T. Nagano, R. Hara, K. Moto, K. Yamamoto, and T. Sadoh
2 . 発表標題 Improved Carrier Mobility of Sn-Doped Ge Ultrathin (<50) Films on Insulator by a-Si Capping in Solid-Phase Crystallization
3 . 学会等名 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2022) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Nagano, R. Hara, K. Moto, K. Yamamoto, and T. Sadoh
2. 発表標題 Improved Solid-Phase Crystallization of Sn-Doped Ge Thin Films (50 nm) on Insulator by a-Si Capping
3. 学会等名 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-IX) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Takayama, K. Moto, K. Yamamoto, T. Imajo, K. Toko
2. 発表標題 Fabrication and evaluation of polycrystalline Ge-based thin-film transistors on glass
3. 学会等名 Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Yamamoto, T. Matsuo, D. Wang, K. Moto, K. Toko, and H. Nakashima
2. 発表標題 Novel group IV semiconductor materials and devices for beyond Si technology
3. 学会等名 Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂藤 健太、都甲 薫、高山 智成、今城 利文、山本 圭介
2. 発表標題 多結晶p型Ge上におけるショットキー整流性コンタクトの形成
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高山 智成、茂藤 健太、都甲 薫、王 冬、山本 圭介
2. 発表標題 金属/多結晶Ge界面におけるフェルミレベルピニングの緩和とショットキー障壁制御
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古賀 泰志郎、永野 貴弥、茂藤 健太、山本 圭介、佐道 泰造
2. 発表標題 絶縁膜上におけるSn添加Ge薄膜の固相成長とTFT応用
3. 学会等名 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田 真太郎、石山 隆光、山本 圭介、末益 崇、都甲 薫
2. 発表標題 高速薄膜トランジスタに向けたGeSn極薄膜の選択的核生成
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古賀 泰志郎、永野 貴弥、茂藤 健太、山本 圭介、佐道 泰造
2. 発表標題 界面変調型固相成長とポストアニールの重畳による Sn添加多結晶Ge極薄膜の高キャリア移動度化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Moto, K. Yamamoto, T. Suemasu, H. Nakashima, and K. Toko
2. 発表標題 Sn Doping Effects on Polycrystalline Germanium Thin-Film Transistors on Glass
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Mizoguchi, T. Imajo, K. Moto, T. Suemasu, and K. Toko
2. 発表標題 First demonstration of photoresponsivity in a polycrystalline Ge-based thin film
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 茂藤健太, 山本圭介, 今城利文, 末益崇, 中島寛, 都甲薫
2. 発表標題 固相成長GeSn 薄膜トランジスタにおけるSn 組成の影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝口拓士, 茂藤健太, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 多結晶Ge 系薄膜における分光感度の初実証
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原龍太郎, 千代蘭修典, 茂藤健太, 山本圭介, 佐道泰造
2. 発表標題 a-Si キャップ付加による界面変調Sn 添加Ge 極薄膜/絶縁基板のキャリア移動度向上
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝口拓土, 今城利文, 茂藤健太, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 多結晶Ge膜におけるアクセプタ欠陥低減と分光感度実証
3. 学会等名 第12回半導体材料・デバイスフォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石山隆光, 今城利文, 茂藤健太, 山本圭介, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 多結晶Ge-TFTの性能評価と粒界・方位制御技術
3. 学会等名 第12回半導体材料・デバイスフォーラム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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

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
---------	---------