

氏名・(本籍)	なか の まさ き 中 野 匡 規
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理博第2506号
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	酸化物半導体・導電性高分子界面の電子物性とデバイス応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 川崎 雅 司 教授 寺前 紀 夫, 山下 正 廣 講師 福村 知 昭

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 実験手法
- 第3章 二酸化チタンを用いた有機発光デバイス
- 第4章 酸化亜鉛・導電性高分子界面の電子物性
- 第5章 光起電力効果を利用した高性能紫外線センサー
- 第6章 電界効果を利用した二次元量子伝導の制御
- 第7章 総括

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 序論

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。半導体電子デバイスにおける“理想界面”を実現するためには、界面での化学的・物理的相互作用を限りなく抑制する一方で、電気的な相互作用を確保する必要がある。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。酸化物として酸化亜鉛 (ZnO) および二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 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。

第1章では、本研究の背景となる高品質な酸化物薄膜の作製技術や、それを駆使することによって実現・発見された酸化物半導体の新しい光・電子・磁気機能に関して述べた。次にこれらの物性を利用したデバイスの実現に向けて検討すべき点を列挙し、それに対する本研究のアプローチを提示することによって、本研究の位置付けを明確にした。

## 第2章 実験手法

第2章では、本研究で用いた実験手法について述べた。酸化物薄膜の作製手法および一般的な光学・電気特性の評価手法について述べたあとで、本研究の中心であるデバイス評価手法に関して述べた。なお、電気特性の評価に先立って、半導体微細加工技術を用いて試料を微細なパターンに加工しているが、そこで用いられている手法に関しても述べた。

## 第3章 二酸化チタンを用いた有機発光デバイス

第3章では、有機半導体の積層薄膜で構成される有機デバイスのなかで特に有機EL素子を対象に、その特性を酸化物の機能性を利用して制御することを目指した。具体的には有機物のスピン機能に着目し、強磁性半導体CoドーピングTiO<sub>2</sub>から有機発光層にスピンを注入することによって発光特性の制御を目指した。TiO<sub>2</sub>と有機層の間に導電性高分子の一種であるポリチオフェン誘導体(PEDOT:PSS)を導入して界面のバンドアライメントを制御することにより、明瞭な面発光動作を実現することに成功した。現段階ではスピンに依存した発光現象を観測するには至っていないが、本研究から得られた知見を基にして、スピン発光デバイスの構造を設計する上での指針を提示した。また、新しい透明導電体であるアナターゼ構造のNbドーピングTiO<sub>2</sub>を用いることによって、従来のSnドーピングIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)を用いた有機EL素子と同程度の発光特性を実現した。大型ディスプレイの普及を受けて現在Inの価格は高騰しているが、それに代わる材料としてTiO<sub>2</sub>が有望であるということを本研究で示すことができた。

## 第4章 酸化亜鉛・導電性高分子界面の電子物性

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シリコン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。第4章では、第3章で得られた知見を基に、酸化物半導体と導電性高分子で構成される金属・半導体接触を作製し、理想界面の実現を目指した。仕事関数が大きな金属とn型半導体を接触すると、両層の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。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。本研究では金属として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。その結果、PEDOT:PSSを用いた場合には明瞭な整流性を観測することができたが、ほぼ同じ仕事関数を有するAuを用いた場合はオーミック接触になることがわかった。酸化物半導体の中でも特にZnOは通常の金属電極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、PEDOT:PSSを金属電極に用いることによって良好なショットキー接触を得ることができた。また、電流-電圧(I-V)特性のモデル解析や容量-電圧(C-V)特性の周波数依存性などの評価を行った結果、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。

そのような理想的な接合の評価を通して界面のバンドアライメントを検証したところ、両層の界面には、従来のショットキー接合に見られるポテンシャルゆらぎに加えて、特徴的な分極層が存在することがわかった。第5章、第6章では、この理想的な金属・半導体接触界面を利用して、ZnOをベースとする高性能電子デバイスの実現を試みた。

## 第5章 光起電力効果を利用した高性能紫外線センサー

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。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が、第5章ではZnO/PEDOT:PSS接合を対象に、紫外線センサーとしての性能を検証した。また、バンドギャップの異なるMgドープZnO (MgZnO)を導入することによって、応答波長の制御を試みた。その結果、ZnO/PEDOT:PSS接合は紫外線領域のみに量子効率100%の検出感度を持つことがわかった。さらに、MgZnOを活性層に用いることによって、高い量子効率および急峻な応答性を維持しながら、応答波長を広い範囲で制御可能であることがわかった。一般に、ショットキー接合型の紫外線センサーの検出感度は、ショットキー接触の透明性と接合の品質に多大な影響を受けることが知られており、本研究で得られた結果はPEDOT:PSSの高い透明性と極めて優れたショットキー特性を反映したものである。高いMg組成を備えたMgZnOを用いることによって室内照明下で炎の検出を試み、 $nW/cm^2$ 程度の微弱な炎を選択的に検出することに成功した。ZnO/PEDOT:PSS接合はスピノート法という簡便な手法で作製することが可能であり、早期の実用化が見込める。

## 第6章 電界効果を利用した二次元量子伝導の制御

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ー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、MgZnO/ZnOヘテロ界面には、分極効果によって伝導電子が自発的に蓄積されていることが知られている。この二次元電子ガスは低温で高移動度を示し、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。これまでのMgZnO/ZnOヘテロ構造を対象とした研究では、二次元電子ガスの濃度は各層の分極量を調節することによって制御していたが、これを外部電界で制御することができれば、研究の幅が格段に広がるのみならず、高移動度トランジスターとしての応用も期待できる。第6章ではMgZnO/ZnOヘテロ構造を対象に、その輸送特性をPEDOT:PSSを用いた電界効果によって制御することを目指した。はじめにC-V特性の解析を通して二次元電子ガスの空間分布の評価を試みたところ、高密度の電子キャリアがMgZnO/ZnOヘテロ界面近傍の数nm厚の二次元領域に閉じ込められていることがわかった。次にトランジスター特性の評価を通して二次元電子の制御性を検討したところ、二次元電子ガスの濃度は $Q=CV$ の関係に厳密に従った形で制御可能であることがわかった。これはPEDOT:PSSとMgZnO、MgZnOとZnOの界面にデバイス動作を妨げるような準位がほとんど存在しないことを示唆するものである。二次元電子ガスの濃度を十分減少させた結果、量子抵抗( $h/e^2$ )を境とする明瞭な二次元系の金属・絶縁体転移の観測に至った。また、量子ホール効果を電界で精密に制御することに成功した。PEDOT:PSSは構造的にはランダムであり、そのポテンシャルゆらぎが電子の伝導特性に影響を与えることが懸念されたが、そのような効果は起こらず、電界効果によって二次元電子の量子伝導を乱すことなく、その濃度のみを理想的に制御可能であることがわかった。なお、これらの結果はすべて低温で得られたものであるが、高移動度トランジスターの室温動作に向けた予備実験を行い、従来の酸化物電界効果トランジスターを遙かに

超える特性を実現することに成功した。

## 第7章 総括

本研究では、酸化物半導体と導電性高分子で構成される界面の電子物性を検討し、それを利用することによって高性能な有機発光デバイス、無バイアス下で動作可能な高効率紫外線センサー、および酸化物ヘテロ構造における二次元量子伝導の制御を実現した。得られた結果は酸化物と有機分子の組み合わせが“理想界面”の形成および高性能電子デバイスの実現に極めて有用であることを強く示唆するものであり、これを利用した酸化物エレクトロニクスの高後の発展が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、「酸化物半導体・導電性高分子界面の電子物性とデバイス応用に関する研究」と題し、全7章から構成されている。第1章では、一連の酸化物研究について概説し、高品質な薄膜作製技術の確立に伴って発明・発見された酸化物半導体の新しい機能について言及している。今後は薄膜のデバイス化を通して機能の制御や更なる高機能化の実現が期待されるが、そのためには界面制御が不可欠である。従来の半導体エレクトロニクスでは、格子整合エピタキシャル系で界面を構築することによって理想的なデバイス動作が実現されてきたが、本研究では導電性の有機分子を用いることによって、非エピタキシャル系で理想的なデバイス動作の実現を目指している点が独創的であり、興味深い。第2章では、本研究で用いた実験手法について述べている。第3章では、これまでは無機電子材料を対象として発展してきたスピントロニクスの概念を有機電子材料に持ち込み、酸化物強磁性体を用いることによって原理的には有機分子の発光特性をスピンで制御可能であることを指摘している。現状ではスピン制御に至っていないが、論文中で提示されているデバイス構造の設計指針は具体的かつ現実的なものであり、今後の実現を期待させるものである。第4章では酸化物半導体と導電性高分子で構成されるショットキー接触の解析を通して、酸化物・有機物接触界面が半導体デバイスにとって極めて理想的であることが示されている。第5章と第6章では、この理想的な接触界面を利用して、代表的な半導体デバイスである光センサーと電界効果トランジスターが試作されているが、界面の理想性を反映した良好なデバイス特性が実現されている。前者では理論限界の検出効率および優れた波長選択性が実現されており、産業応用上極めて重要な成果である。一方、後者では量子輸送現象の理想的な制御が実現されており、酸化物ヘテロ構造を舞台とする量子物性の探索に導電性高分子が有用であることが明瞭に示されている。いずれも従来の方法では到達しえなかったものであり、正しい着眼点に基づく一つのブレイクスルーが基礎・応用の両側面で大きな進歩を産み出すことを如実に示している。

以上の研究成果は、論文提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、中野匡規君提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。