

Si/Ge 系ヘテロ構造による高速電子デバイスおよび光デバイス開発に関する研究

武蔵工大・総研 澤野 憲太郎、夏 金松、星 裕介、マクシム ミロノフ、白木 靖寛
東北大・金研 宇佐美 徳隆、中嶋 一雄

1. はじめに

これまで LSI の発展は、素子サイズの縮小化による高集積化と高速化によって達成されてきたが、基本素子である Si-MOSFET の微細化において解決困難な問題が顕在化し、微細化によらない性能向上が必須となっている。その解決策の一つが、チャンネルへの「歪み」の導入であり、結晶の対称性低下によるバンド間散乱の低減や、有効質量の減少効果などにより、大幅な移動度増大が達成される。既に、歪み Si チャンネルデバイスが実用化に至るなど、「歪み」は、LSI の必須技術ともいえる。

このような背景のもと、我々は、本質的に Si よりも高移動度の発現が見込まれる Ge に、さらに歪みを印加した「歪み Ge」をチャンネル材料として、超高移動度を発現させることを着想した。「歪み Ge」は、Si 基板上に成長する歪み緩和 SiGe 膜(SiGe 擬似基板)上への Ge 薄膜結晶の成長により実現可能である。本共同研究では、独自に開発した、イオン注入を利用した SiGe 擬似基板の高品質化技術を活用し、高品質歪み Ge 薄膜結晶を実現することで、超高速デバイスの開発を行った。さらに、低温測定や強磁場測定などによる詳細な電気伝導特性評価により、キャリアの散乱要因、有効質量などの物性を解明した。さらにその知見を集約し、ヘテロ構造の設計にフィードバックすることで、超高移動度の発現を目指した。

高速電子デバイス開発と並行して、光電子融合集積デバイスの実現を目指し、Si を基盤とする発光構造開発を進めた。Si 系材料は間接形半導体であるため、発光効率が非常に低く、発光デバイス材料としては不相当と考えられてきた。その中でこれまでに、自己形成 Ge 量子ドットを利用した発光構造が研究され、キャリアの有効な閉じ込めによる発光効率の向上が得られてきた。Ge ドットは発光波長が通信波長帯であるという特長があるものの、発光線幅が非常に広がってしまうという欠点があった。一方、誘電率が光の波長の大きさ程度で周期的に変わる、フォトリソニック結晶が注目され、主に化合物半導体においてさかんに研究されている。

そこで、本研究では、Ge 量子ドット構造とフォトリソニック結晶微小共振器構造の融合を試み、微小共振器内への光の 3 次元的閉じ込めを活用し、発光効率の飛躍的向上と共振モードに対応した鋭い発光を実現することを目的とした。

2. 研究経過

共同研究体制として、ガスソース分子線エピタキシー (MBE) 装置を駆使し、SiGe 擬似基板や Ge 量子ドットなど、超高品質な結晶構造の成長を金研において行い、武蔵工大では、総合研究所クリーンルーム内のプロセス・評価装置を活用し、成長した結晶の電気伝導特性評価、光物性評価、デバイス化を行った。また、構造によって、武蔵工大の固体ソース MBE も利用し、両 MBE の特長を生かした、いわゆるハイブリッド MBE 法により、他機関では成し得ない研究を遂行することが可能となった。

まず、高速電子デバイス開発に関しては、高品質 SiGe 擬似基板の実現へ向けてイオン注入法の開発を行った。イオン注入条件を最適化すべく、各条件で注入を行った Si 基板上に SiGe 薄膜を成長させた。成長にはガスソース MBE を用いた。成長後の歪み緩和率は X 線回折により評価した。

続いて、歪み Ge チャンネルデバイス応用へ向けて、Ge 組成の高い緩和 SiGe 層の作製を目指した。従来の作製方法である傾斜組成法では、高品質かつ Ge 組成の高い SiGe 層を得るためには、非常に厚い膜厚が必要であった。今回、イオン注入法と傾斜組成法を組み合わせた手法を新たに開発した。つまり、傾斜組成法によりまず初めに低 Ge 組成 SiGe 層を作製し、その表面にイオン注入を施した後に、高 Ge 組成 SiGe 層を成長させた。さらに、このように作製

いわゆるハイブリッド MBE 法とする。これにより、それぞれの特長が生かされ、より高品質な構造の実現が期待でき、本共同研究の最大の特長となる。構造の歪み量、緩和率は X 線回折、表面状態は原子間力顕微鏡、歪み分布は顕微ラマン分光法を用いてそれぞれ評価する。試料成長後、フォトリソグラフィ、プラズマ CVD によりゲート酸化膜付きホールバーを作製し、電気伝導特性を調べる。ゲートバイアスにより正孔濃度を変化させ、移動度、有効質量の正孔濃度依存性を調べる。

光デバイス開発に関しては、まずシミュレーションに基づき、最適なフォトニック結晶構造の設計を行った。これによりパーセル効果による大幅な発光強度増大が期待される。その後、Ge量子ドット多層構造を、ガスソースMBEを用いてSOI上に成長し、EBリソグラフィ、ICPエッチングによりフォトニック結晶構造を作製した(図1)。ここで、光学特性の向上を目指して、欠陥がなく設計どおり、かつ表面ラフネスのない高品質なフォトニック結晶の作製方法の最適化を行った。続いて作製された種々のフォトニック結晶構造の光学特性を、顕微フォトルミネッセンス測定により評価した。

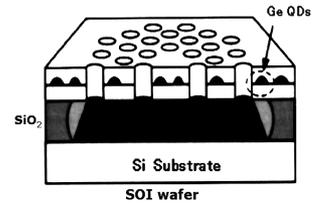


図1 Ge量子ドットとフォトニック結晶

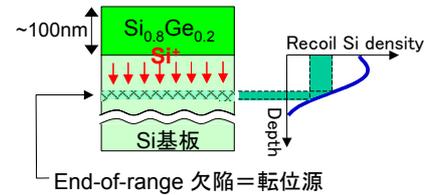


図2 イオン注入法の概略と欠陥分布

3. 研究成果

<高速電子デバイス開発>

まず、歪み Si/Ge 系高速電子デバイス開発に関する成果を以下に示す。

歪みチャンネル層形成に必要な SiGe 緩和層の高品質化、薄膜化を目指して、イオン注入法の開発を行った。手法の概略を図 2 に示す。ここでは基板と同じ Si イオンを注入し、注入欠陥量と緩和量の関係を詳細に調べた。各注入ドーズ量でイオン注入を施した Si 基板上に、SiGe 層を成長させ、その歪み緩和率を X 線回折逆格子空間マッピング、ラマン分光法によって詳細に調べた。図 3 に歪み緩和率のイオン注入ドーズ量依存性を示す。注入ドーズ量の増加に伴って緩和率が大きく上昇していることが分かり、導入されたイオン注入欠陥が SiGe 層の歪み緩和を大きく促進することが示された。さらに興味深いことは、ドーズ量をさらに上昇させると再び緩和率が減少することである。これは以下のような緩和メカニズムを示唆している。すなわち、図 2 に示すように、イオン注入によって、Recoil Si 密度の低い部分(アモルファス化する臨界密度以下)にのみ End-of-range 欠陥が生じ、これが転位源となって歪み緩和を促進させている。そのため、ドーズ量増加に伴い、End-of-range 欠陥の分布位置が、基板表面からより深い位置に移動し、転位源としての効果を失い、歪み緩和率が減少する。これらの結果は、イオン注入によって導入される格子欠陥と転位の発生、挙動という観点から、非常に興味深い現象であり、今後さらに究明を進めていく価値がある。さらに高緩和率の得られた SiGe 層の表面構造評価を、原子間力顕微鏡により行った結果、表面の RMS ラフネス値は 0.3 nm であり、従来法に比べて一桁以上も小さく、表面研磨手法(CMP)によって得られる値と同等である。これは、イオン注入による欠陥制御が、歪み緩和のみならず表面平坦性の向上にも非常に有効であることを示している。

続いて、イオン注入法を歪み Ge チャンネルデバイスに応用した。良質な Ge 層を成長させるためには、高 Ge 組成の SiGe 緩和層が必要であるため、図 4 に示すように、傾斜組成法により作製した低 Ge 組成 SiGe バッファー層上に、イオン注入法によって、Ge 組成 50% の SiGe 層を作

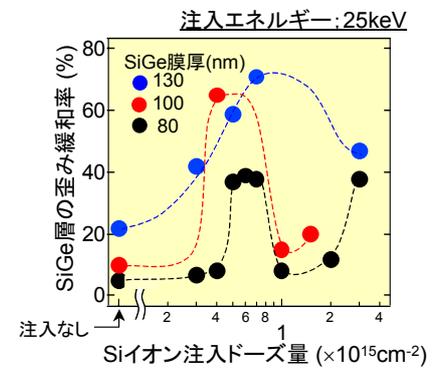


図3 SiGe層歪み緩和率の注入ドーズ量依存性

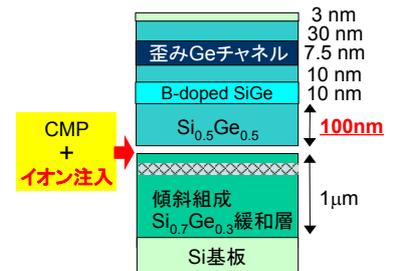


図4 歪み Ge チャンネル構造

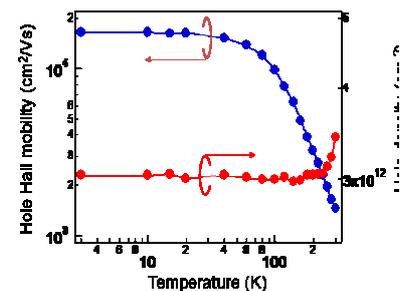


図5 歪み Ge チャンネル構造の正孔移動度、密度の温度依存性

製した。手法は上記と同様であり、Ge 組成の相違にかかわらず、非常に平坦かつ緩和率の高い SiGe 緩和層を得ることができた。特に、高 Ge 組成の SiGe は、熱伝導率が低く、また電気伝導率が高いため、それぞれセルフヒーティング効果やオフリーク電流の増加などのデバイス動作の劣化が懸念されている。ここでは、高 Ge 組成の SiGe 層は 100 nm であり、従来法の膜厚と比べて一桁以上も小さく、デバイス適応性が非常に高いことが特筆すべき点である。

作製した構造の電気伝導特性はホール効果測定により評価した。図 5 に正孔移動度と正孔密度の温度依存性を示す。正孔密度は低温で一定となり、典型的な変調ドープ構造の振る舞いが得られ、良質な歪み Ge チャネル構造が得られている。移動度は室温で $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、低温で $16500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値が得られた。これは、これまでに数 μm という非常に厚い SiGe バッファ層を用いて得られている値と同等であり、イオン注入法によって高移動度を維持しながら一桁以上の薄膜化を達成できたと言える。

さらに Ge チャネル構造において、デバイス応用にとっても非常に重要となる有効質量の詳細な評価を行った。Ge の価電子帯において、歪みによって重い正孔バンドの非放物線性が強まることによって、有効質量が強い正孔密度依存性を持つことが知られていた。今回、構造にフロントゲートを作製し、ゲートバイアスによって正孔密度を変調し、有効質量を導出した。図 6 に有効質量の正孔密度依存性を示す。Irisawa 等によって、ドープ量の異なる各構造から得られたプロット ([1] *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1425 (2003).) とほぼ同じ依存性を持って、ゲート印加による正孔密度増加に伴って大幅に有効質量が増大していることが分かる。このような正孔有効質量のゲートバイアスによる変化は、今回実験的に初めて観測されたものであり、デバイス動作において、この点を十分に考慮に入れる必要があることを示す結果である。

この有効質量を、正孔密度にかかわらず減少させる方法が、歪みを増大させることである。歪み Ge の高い移動度は、歪みの効果により、バルク Ge に比べて有効質量を大幅に低下できることによっているが、これまで、有効質量の歪み依存性はほとんど調べられてこなかった。今回は、各 Ge 組成の SiGe バッファ層に Ge 層を成長し、各歪みを有する Ge チャネル構造の有効質量を評価した。図 7 に有効質量の歪み依存性を示す。歪み量の増加に伴って有効質量が減少していることが分かり、理論計算ともほぼ一致している。今回このようなデータを初めて実験的に示すことができたと共に、非常に歪みが大きく、かつ高品質な Ge チャネル構造の形成に成功しており、これは次世代高速 Ge チャネルデバイスの実現に非常に有望であると言える。

<光デバイス開発>

続いて、発光構造開発に関する成果を以下に示す。

まず試料は、SOI (Silicon On Insulator ; Si 層 70nm、埋め込み酸化膜層 400-2000 nm) 基板上に、ガスソース MBE で、Ge 量子ドット / Si スペース層を積層することで、直径 30~80 nm、高さ 3~9 nm の Ge ドットを自己組織的に形成した (図 8)。その後、電子線描画リソグラフィ、反応性イオンエッチング技術を用いて、この積層構造に、直径 300~500 nm 程度の空孔を周期 400~600nm 程度で六角形状になるように加工し、波長 1.4 μm 付近にフォトニックバンドギャップを持つ二次元フォトニック結晶を形成した (図 9)。

室温での顕微フотルミネッセンス測定により、空孔を形成しない、いわゆるフォトニック結晶の欠陥部 (中心部分) のみを励起したところ、発光スペクトルは、極めてシャープなピークを示し、フォトニック結晶に導入した欠陥により局在モードが発生していることが分かった。フォトニック結晶がない場合 (グラフ中の Reference) はほとんど発光が見られないことから、フォトニック結晶の効果がいかに大きいかを示している。今回の構造では、500 を超える極めて高い Q 値を持つシャープな

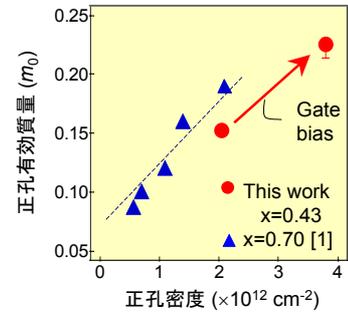


図 6 正孔有効質量の正孔密度依存性

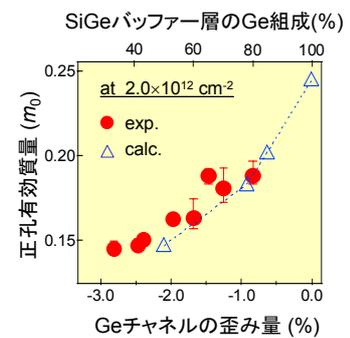


図 7 正孔有効質量の歪み依存性

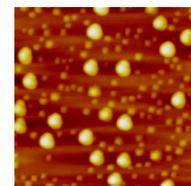


図 8 Ge 量子ドットの AFM 像

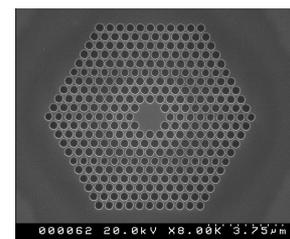


図 9 フォトニック結晶の SEM 像

発光が、1.2 ~1.6 μm の通信波長帯で得られた (図 10)。さらに、励起強度依存性を調べた結果、非線形的な発光強度の増大を観測し、またフォトニック結晶構造のパラメータを変えることで、共振ピークの位置を任意に制御できることも確認した。

また、もう一つの微小共振器構造として、マイクロディスク構造の開発も行った。これまでにSi単体において、マイクロディスクによる大幅な発光効率増大を得ており、今回はGe量子ドットとの融合を試み、さらなる発光効率の増大と通信波長領域からの発光を得ることを目的とした。

Ge 量子ドット構造やその後のプロセスはフォトニック結晶と同様に行い、直径 2-5 μm のマイクロディスクを作製した。なお、ドライエッチング後にディスク端部縦方向の光閉じ込めを増強させるため HF による BOX 層のエッチングも行った。

作製した試料の顕微 PL 測定を行った結果、プロセスをしていない領域からは非常に弱い発光であるが、ディスク端部を励起した場合、非常に鋭い共振ピークが観測された。この共振ピークは Whispering Gallery (WG) モードによるものと考えられ、シミュレーションに一致した発光エネルギーを得ることができた。共振ピークからは Q 値 800 という値を得ることが出来た。一方鋭い WG モードの他に、ブロードなピークも観測された。これはディスクの直径方向に共振した Fabry-Perot (FP) モードであることが分かった。

このブロードな FP モード発光を低減させる目的で、次にディスクの中央部を取り除いた、マイクロリング微小共振器構造を作製した (図 11 左図)。この構造から得られた PL スペクトルを図 11 右図に示す。リング内部を励起した場合、シミュレーションに対応した共振発光が得られ、Q 値は 1800~2200 という非常に高い値が得られた。さらにリング構造および SOI 構造の最適化を行い、リングの直径 4 μm 、リング幅を 1 μm として、Q 値を 3300 まで増大させることに成功した。なお、F-P モード発光は低減されたものの、リング幅に対応した F-P モードピークが現れており、リング幅も考慮する必要があることが分かった。

4. まとめ

次世代の光電子集積デバイス実現へ向けて、Si/Ge ヘテロ構造を用いた、高速電子デバイス開発と光デバイス開発を並行して進めた。

電子デバイスに関しては、イオン注入法の開発によって高品質 SiGe 緩和薄膜を実現した。その上に高品質歪み Ge チャネル層を形成し、非常に高い移動度を記録し、次世代の高速デバイス応用に非常に有望な構造であることを実証した。

光デバイスに関して、Ge 量子ドットとフォトニック結晶、マイクロディスク、マイクロリング微小共振器構造を組み合わせ、室温で、シャープかつ高効率な発光を実現し、将来のシリコンレーザの開発と光配線に道を拓く画期的な結果を示した。

これら、両成果をもとに、今後の高速光電子融合デバイスへの発展が大いに期待できるところである。

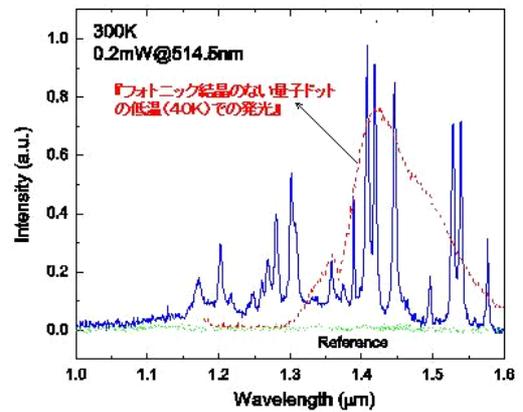


図 10 フォトニック結晶から得られた PL スペクトル

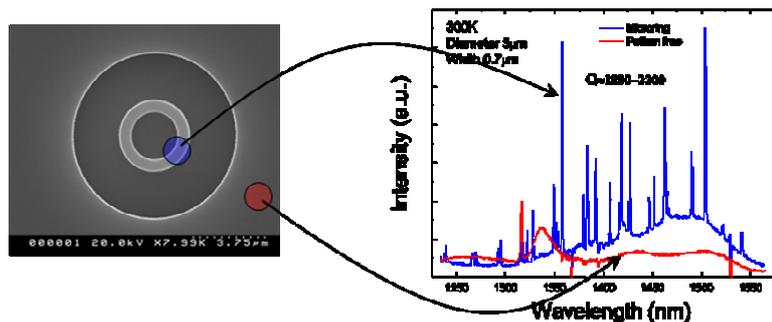


図 11 マイクロリングの SEM 像と PL スペクトル

5. 発表（投稿）論文

“Silicon-based light emitters fabricated by embedding Ge quantum dots in Si microdisks,”

J. S. Xia, K. Nemoto, Y. Ikegami, N. Usami, and Y. Shiraki

Appl. Phys. Lett. **91**, 011104 (2007)

“On Influences of Gate Bias on Hole Effective Mass and Mobility in Strained-Ge Channel Structures”

Kentarou Sawano, Yugo Kunishi, Yuu Satoh, Kiyohiko Toyama, Keisuke Arimoto, Toru Okamoto, Noritaka Usami, Kiyokazu Nakagawa, and Yasuhiro Shiraki

Applied Physics Express **1**, 011401 (2008).

“Enhanced light emission from Ge quantum dots in microdisks”

J. S. Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Noritaka Usami, and Yasuhiro Shiraki

Proceeding of the 20th IEEE/LEOS Annual Meeting (*LEOS'07*), WDD3, Nov. 2007, Lake Buena Vista, Florida, USA.

“Enhanced light-emission from crystalline silicon in microdisk resonators”

Jinsong Xia, Koudai Nemoto, Yuta Ikegami, Yasushi Nakata, Yasuhiro Shiraki, Proceeding of the 4th

IEEE/LEOS Group Four Photonics Conference (*GFP'07*), WP10, Tokyo, Japan, Sep. 2007

“Hole density and strain dependencies of hole effective mass in compressively strained Ge channel structures”

K. Sawano, Y. Kunishi, K. Toyama, T. Okamoto N. Usami, K. Nakagawa, Y. Shiraki

To be published in Physica E

“Room-temperature resonant light-emission from Ge self-assembled dots in silicon microring resonators”,

夏金松, 岩本敏, 宇佐美德隆, 富永隆一郎, 荒川泰彦, 白木靖寛, 2008 年春季第 55 回応用物理学会

“イオン注入法による高 Ge 組成薄膜緩和 SiGe 層の開発 “、星裕介, 澤野憲太郎, 平岡良康, 宇佐美德隆, 中川清和, 白木靖寛、2008 年春季第 55 回応用物理学会

“Resonant photoluminescence from Ge Self-assembled Dots in Optical microcavities”, submitted to The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4)

“Fabrication of thin strain-relaxed SiGe buffer layers with high-Ge composition by ion implantation method”, submitted to The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT4)

空間・次元・電子状態制御による酸化亜鉛半導体の新機能創生

筑波大学・数理物質科学研究科（現東北大学多元物質科学研究所） 秩父 重英
 高知工科大学・工学部 山本 哲也
 京都大学・国際融合創造センター 藤田 静雄
 (独)産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・構造薄膜化学研究部門 仁木 栄
 東北大学・金属材料研究所（現 WPI 機構） 川崎雅司

1. はじめに

酸化亜鉛(ZnO)およびMgO、CdOとの混晶による(Zn,Mg,Cd)Oは多様な光・電子機能を持つ材料であり、圧電体や透明電極として実用に至っている(図1参照)。しかしながら、半導体としての(Zn,Mg,Cd)O(以下、ZnO半導体と総称する)は、紫外線光源・ナノセンサ・透明磁性半導体として高い機能が期待されているものの、p型伝導性制御や欠陥制御の困難さから機能の具現化はn型透明導電膜に限られている。

バンドギャップが大きく、励起子のクーロン相互作用が強い酸化亜鉛系半導体において、励起子の振動子強度を増強させる効果と非発光再結合速度を低減させる効果を同時に実現できれば、発光効率の著しい向上や応答速度の飛躍的短縮が期待できる。この目的を達成するためには、材料自身の欠陥物理を把握し、現状で作製可能な材料から情報を得てデバイス化に値する薄膜が呈する特性を把握する必要がある。

本基盤研究では、上記目的達成のため(1)金研川崎研究室にてレーザ MBE 法と MBE 法を用いて ZnO および MgZnO 混晶薄膜を形成し、(2)筑波大(平成 19 年 2 月 1 日以降東北大多元研)秩父研究室においてそれらの試料における励起子遷移エネルギーや、発光効率を決定する相反する 2 つの再結合過程(輻射過程と非輻射過程)による再結合ダイナミクスの評価を、静的および時間分解分解蛍光分光法を用いて行って発光効率の制限要因を定量的に見積もった。

H19 年度は、レーザ MBE 成長 $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ 混晶薄膜の欠陥科学から見た特性を、それまでに得られていた ZnO 単膜のそれと比較すべく、高温熱処理自己緩衝層(HITAB)と成長後の高真空高温アニールを施した、高温成長 MgZnO 薄膜の発光ダイナミクスを調査し、焼結ターゲット使用の限界を明らかにした。また、MBE 法により ZnO 基板上へホモエピタキシャル成長した ZnO 薄膜の発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。

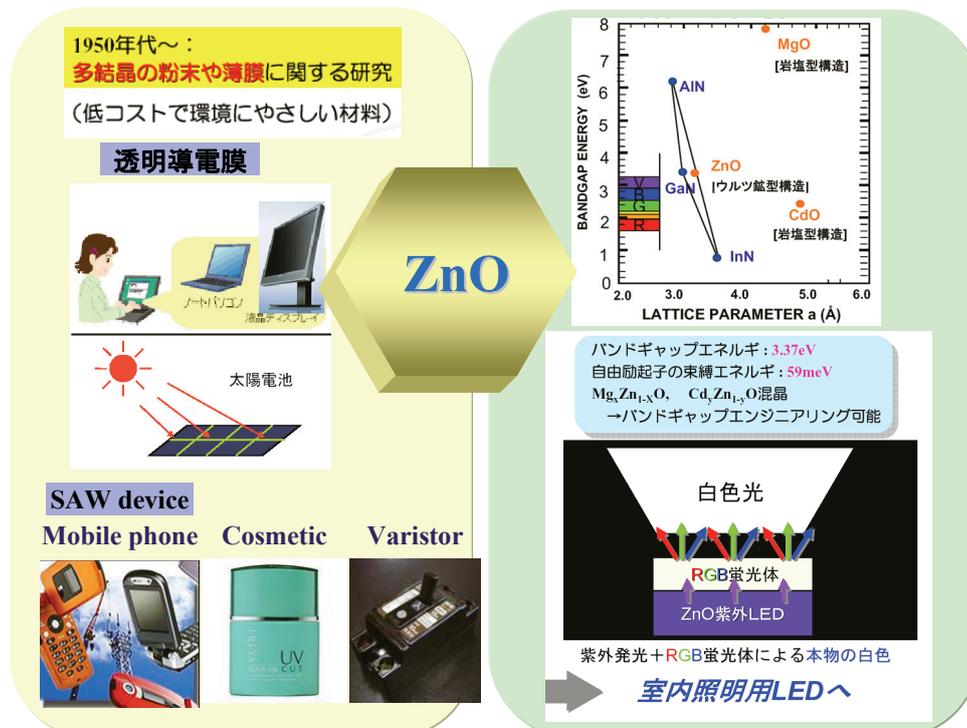


図1 (Zn,Mg,Cd)O系酸化物半導体の応用

2. 研究経過

被測定試料は、温度可変 L-MBE 法により SCAM 基板上へ成長された O 極性面 $Mg_{0.11}Zn_{0.89}O$ 混晶薄膜と、

酸素ラジカルアシスト MBE 法により水熱合成 ZnO バルク基板上へ成長された ZnO ホモエピタキシャル薄膜であり、随時秩父研に供給された。筑波大においては低温～室温までの静的・変調反射分光と時間分解ルミネッセンス(TRPL)評価を行い光学特性と発光ダイナミクスの解析を行った。

平成 19 年 12 月 20 日(木)～21 日(金)に、東北大学多元物質科学研究所 科学計測研究棟において本基盤研究の成果を持ち寄り金研ワークショップを開催した。開催日・場所については金研の共同研究部に事前に問い合わせ承諾済であった筈であるが、ヒアリング時にルール違反と罵倒され混乱した。今後は、同様な混乱を生じさせないためにもちちんと明文化して頂くことを望む。

3. 研究成果

3 - 1 . Mg_{0.11}Zn_{0.89}O エピタキシャル薄膜における再結合ダイナミクス

測定に用いた試料は、図2(a)に示す、コンビナトリアルL-MBE法によりScAlMgO₄(SCAM)基板^[1]上に100 nm厚のMg_{0.11}Zn_{0.89}O高温熱処理自己緩衝層(HITAB)を介し、840~980°Cで成長した600 nm厚の無添加Mg_{0.11}Zn_{0.89}O薄膜(MgZnO/HITAB)である。HITABは図2(c)に示すように、Mg_{0.11}Zn_{0.89}O薄膜を $P_{O_2}=10^{-6}$ Torr, $T_g=650^\circ\text{C}$ で100 nm成長後、*in-situ*で $P_{O_2}=10^{-3}$ Torr, 1000°C , 1時間の熱処理を施して作製された。上層のMgZnO薄膜は、ZnOの場合と同様にII族空孔密度及び非輻射再結合中心(NRC)密度の低減を期待し、高温成長^[2,3]及び成長後の低酸素圧熱処理^[2,3]($P_{O_2}=10^{-9}$ Torr, $R_c=-10^\circ\text{C}/\text{min}$)を行った。HITAB挿入がMg_{0.11}Zn_{0.89}Oエピ層の光学特性に与える影響を調査するため、図2(b)に示すSCAM基板上に直接成長した400 nm厚無添加Mg_{0.12}Zn_{0.88}O薄膜(MgZnO/SCAM)を比較として用意した。

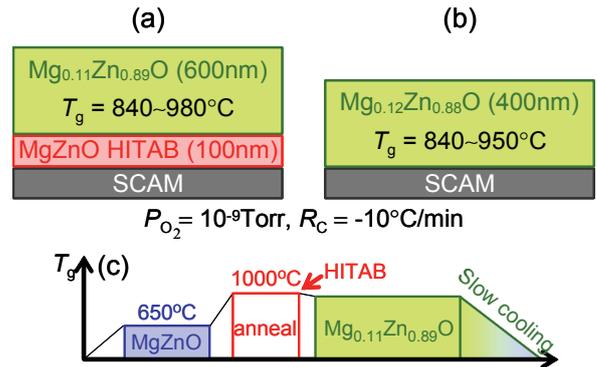


図 2 (a)MgZnO/HITAB 及び(b)MgZnO/SCAM の試料構造と(c)成長シーケンス

図 3 に MgZnO/HITAB 及び MgZnO/SCAM の 293 K におけるフォトルミネッセンス (PL) スペクトルと時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) 信号をまとめる。PL スペクトルは両試料とも 3.6eV 付近のバンド端 (NBE) ピークが支配的であり、2.2 eV 付近に深い準位による発光帯を呈した。

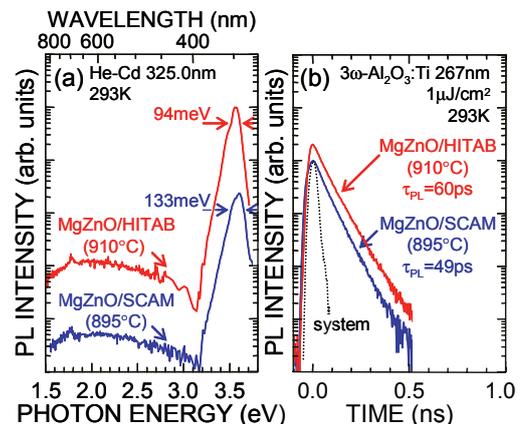


図 3 MgZnO/HITAB 及び MgZnO/SCAM の 293 K における(a)PL スペクトルと(c)TRPL 信号

NBE ピークの半値全幅は MgZnO HITAB の挿入によって 133 meV から 94 meV に減少した。同時に、XRD 測定より、面外格子定数 c の揺らぎを反映する (0002)MgZnO 回折ピークの半値全幅が HITAB 挿入によって 80 " から 65 " に減少した。また、回折ピーク位置より Bragg の法則に従い算出した格子定数 c から大友らの報告^[4,5]を参考に平均の MgO モル分率 x を見積もると、MgZnO/HITAB では $x=0.11$ 、MgZnO/SCAM では $x=0.12$ であり、ほぼ同じであった。よって、PL 及び XRD 半値全幅の減少は混晶組成の違いによるものではなく、HITAB の挿入により SCAM との格子不整合を緩和することができ、混晶均一性が改善したためと考えられる。図 4 に MgZnO/HITAB 及び MgZnO/SCAM の格子定数 c 、PL ピークエネルギー、発光寿命(τ_{PL})の成長温度(T_g)依存性をまとめる。両試料とも T_g の増加に従って格子定数 c が長くなる、すなわち MgO モル分率が低下する傾向が見られた。650°C 以下の成長温度領域では T_g の増加に従って MgO モル分率が高くなる^[4~6]と報告されている。この傾向は Zn の蒸気圧が Mg のそれよりも高い^[7]ことによると説明されている。本試料で得られた結果は、前述した傾向と逆の温度依存性を示している。よって、800°C 以上の高温領域では 650°C 以下の領域とは異なる Mg と Zn の取り込み / 再蒸発機構が存在することが示唆される。HITAB 挿入によ

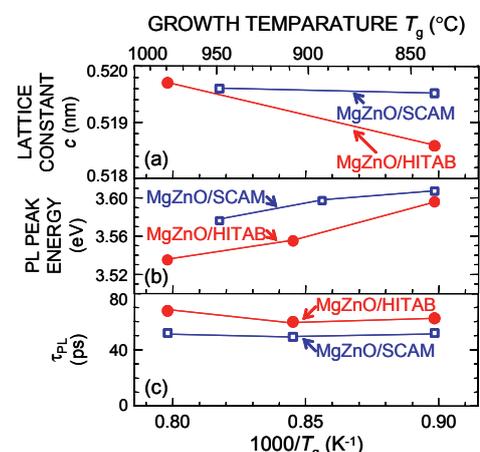


図 4 MgZnO/HITAB 及び MgZnO/SCAM の(a)格子定数 c 、(b)PL ピークエネルギー、(c) τ_{PL} の成長温度依存性

って混晶均一性が改善されると同時に、深い準位による発光帯の波長積分強度に対する NBE のそれは約 3 倍に増加した。深い準位による発光帯は、ZnO では真性欠陥が起因とされる 2.4 eV 付近の緑色発光帯^[8]と 2.0 eV 付近の赤色発光帯^[8]に相当する発光が重畳したものであると類推される。これらの結果は、HITAB 挿入によって点欠陥密度が低減されていることを示唆する。図 3(b)に示すように、293 K における NBE ピークエネルギーでの TRPL 信号は単一指数関数型の時間減衰特性を示し、その発光寿命 (τ_{PL}) は励起密度の増加に従って長くなった。励起密度増加に対する τ_{PL} の増加傾向は MgZnO/HITAB(42 ~ 60 ps)の方が MgZnO/SCAM(36 ~ 49 ps)よりも顕著に見られた。

MgZnO/HITAB の 8 K における PL スペクトルを図 5 に示す。スペクトルは 3.63, 3.58 eV に明瞭な発光ピークを呈し、それらの低エネルギー側には等エネルギー間隔の発光の肩が観測された。エネルギー間隔は ZnO の LO フォノンエネルギー($A_1(LO)=71$ meV, $E_1(LO)=72$ meV)^[9]に近いことからフォノンレプリカと同定された。8 K における NBE ピークエネルギーでの TRPL 信号は二成分指数関数によりフィッティングできた。速い成分と遅い成分の平均寿命を有効 PL 寿命($\tau_{PL,eff}$)と定義し、発光エネルギーの関数として図 5 にプロットした。それぞれの $\tau_{PL,eff}$ は約 1 ns 程度であり、NBE ピークエネルギーである 3.63, 3.58 eV で最大値をとる。ZnO における自由励起子再結合発光の τ_R は低温で少なくとも 100 ps 以下^[3]であるため、 $\tau_{PL,eff}$ が長いことは何らかの束縛状態ないしは局在状態が寄与していることを示唆する。

MgZnO/HITAB の NBE ピークエネルギーでの TRPL 信号の温度依存性を図 6(a)に示す。TRPL 信号は 75 K 以下では二成分指数関数型の時間特性を示した。一方で、100 K 以上では $\tau_{PL,eff}$ が急激に減少するとともに単一指数関数型の時間減衰特性を示した。またパルスレーザ励起後の時間経過とともに発光波長が低エネルギー側へシフトする現象、すなわちスペクトラルディフュージョンは 100 K 以上で消失した。MgZnO/HITAB における放射及び非放射再結合過程の温度依存性を解析するため、NBE ピークの放射再結合寿命(τ_R)と非放射再結合寿命(τ_{NR})を、 τ_{PL} と等価内部量子効率($\eta_{eq,int}$)[図 6(b)参照]から計算した値を図 6(c)にプロットした。ここで、 $\eta_{eq,int}$ は各温度での PL 積分強度を 8 K のそれで割った値として定義する。 τ_R は 75 K 以下ではほとんど温度依存性の無い、束縛励起子や局在励起子に特徴的な 0 次元的な振る舞い^[10,11]を示した。一方、75 K 以上では $T^{1.5}$ に比例して増加し、三次元空間への励起子の放出^[10,11]を示唆する結果が得られた。300 K における $\tau_R=75.4$ ns は ZnO(20.6 ns)の 3 倍以上の値である。この結果から、MgZnO においては何らかの束縛状態の寄与により振動子強度が ZnO のそれよりも減少していることが示唆される。一方で、 τ_{NR} は昇温に従って急激に減少し、100 K 以上で再結合過程を支配していることが分かった。 τ_R と τ_{NR} が等しくなる温度は約 50 K であり、ZnO/HITAB のそれ(~160 K)と比較して低い。従って、300 K における τ_{NR} は 30 ps と短く、 $\eta_{eq,int}$ は 0.04 % と低いことが分かった。これらの値は ZnO/HITAB のそれ($\tau_{NR}=1.4$ ns, $\eta_{eq,int}=6.3\%$)と比較して約 2 桁も劣っている。これらの結果は Mg_{0.11}Zn_{0.89}O 薄膜中には HITAB を挿入しても尚、非常に高密度の NRC が含まれていることを示唆している。適切な高温成長^[2,3]及び成長後の低酸素圧熱処理^[2,3]を施したにも関わらず、 τ_{NR} の増加は顕著に現れていない。この原因として、MgZnO 焼結体ターゲットに含まれる何らかの不純物が薄膜中で NRC を形成している可能性が示唆される。以上の結果より、MgZnO の高品質化のためには材料自身の高純度化により NRC 密度を低減することが必須であると考えられる。

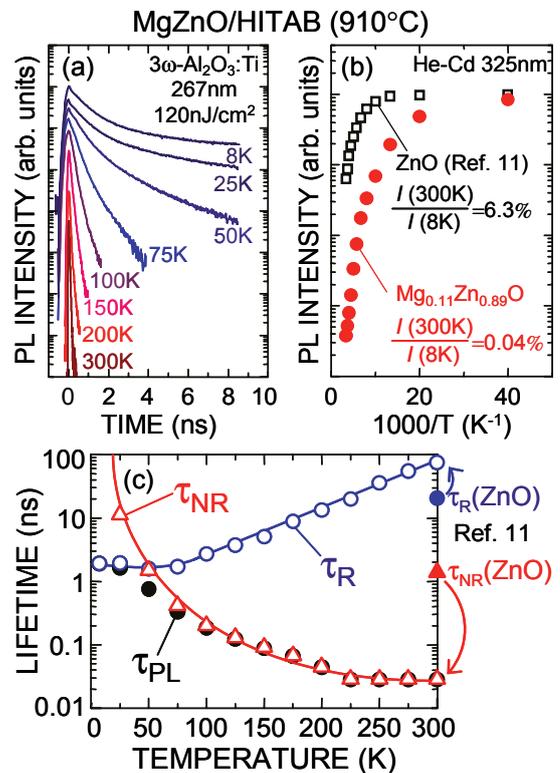
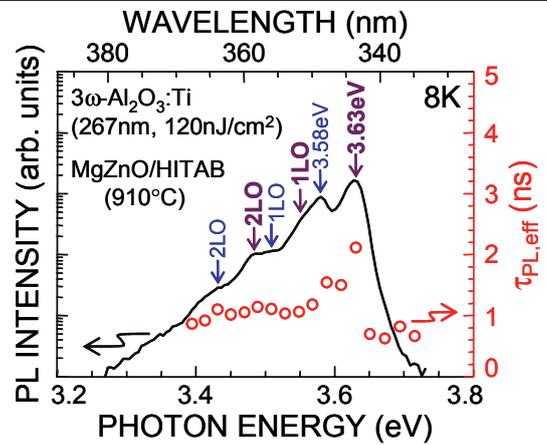


図 6 (a)TRPL 信号の温度依存性、(b)波長積分 PL 強度の温度依存性、(c) τ_{PL} (黒丸)、 τ_R (白丸)、 τ_{NR} (白三角)の温度依存性。比較として ZnO/HITAB の τ_R (青丸)、 τ_{NR} (赤三角)^[3]も示してある。

参考文献

- [1] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2635 (1999).
- [2] S. F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Onuma, M. Zamfirescu, A. Ohtomo, A. Kavokin, G. Cantwell, C. W. Litton, T. Sota, and M. Kawasaki, Semicond. Sci. Technol. **20**, S67 (2005).
- [3] S. F. Chichibu, T. Onuma, M. Kubota, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, J. Appl. Phys. **99**, 093505 (2006).
- [4] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 2635 (1999).
- [5] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, Semicond. Sci. Technol. **20**, S1 (2005).
- [6] T. Koyama, T. Ohmori, N. Shibata, T. Onuma, and S. F. Chichibu, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2220 (2004).
- [7] R. H. Honig and D. A. Kramer, RCA Rev. **30**, 285 (1969).
- [8] For a review, see for example Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [9] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, Phys. Rev. **142**, 570 (1966).
- [10] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Göbel, P. Dawson, K. Moore C. Foxon, and R. J. Elliott, Phys. Rev. Lett. **59**, 2337 (1987).
- [11] H. Akiyama, S. Koshiba, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nakamura, T. Inoshita, A. Shimizu, and H. Sakaki, Phys. Rev. Lett. **72**, 924 (1994).

3 - 2 . 分子線エピタキシー法で成長した Zn 極性 ZnO 基板上 ZnO 膜の時間分解フォトルミネッセンス評価

ZnO 系材料を用いた発光素子のさらなる発光効率向上のためには、まず材料そのものの物性を明らかにし内部量子効率の向上を図る必要がある。本研究では、ZnO 基板上への ZnO ホモエピタキシャル成長における条件の最適化を目的として、SCAM 基板上への ZnO、MgZnO 薄膜の評価で実績を重ねた^[2,3]時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) 測定を用いて発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。その結果、ホモエピ膜のバンド端発光 (NBE) の等価内部量子効率 $\eta_{\text{eq,int}}^{\text{int}}$ (300 K の積分 PL 強度を 12 K のそれで割った値を近似値として用いる) と PL 寿命には強い相関関係があり、極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルな関係であることが分かった。800 の高温条件で成長を行ったところ、結晶性は基板と同程度となり表面はシングルステップが観測された。同薄膜の PL 発光寿命は 1.2 ns、 $\eta_{\text{eq,int}}^{\text{int}}=9.6\%$ であり、現状での最高の $\eta_{\text{eq,int}}^{\text{int}}$ として 15%までを達成した。以下に詳細を記す。

基板には東京電波製にて水熱合成法により成長した ZnO 結晶を用いた。Zn 極性面では O 極性面よりも特に高温成長領域で窒素混入率が高い^[12,13]ことから、本研究においても Zn 極性面を用いた。表面 AFM 観察により得られる 5mm×5mm の RMS 値は 0.2nm であった。例として $T_g=550$ と 800 で成長した試料の表面 AFM 像を図 7 に示す。550 の試料の表面は荒れているが、RMS 値を成長温度の関数として図 8 にまとめる。 $T_g=750$ 以上で値の減少が見られ 770~870°C で基板と同等な値 (0.2 nm) が得られており、高温成長により Zn 原料の表面拡散が促進されたことが示唆される。800 で成長した試料の X 線ロックアップカーブ (XRC) を図 9 に示す。(0001)対称面、(10-11)非対称面の回折スポットの半値全幅 (FWHM) はそれぞれ 17.6”と 16.2”となり基板と同等な値が得られた。

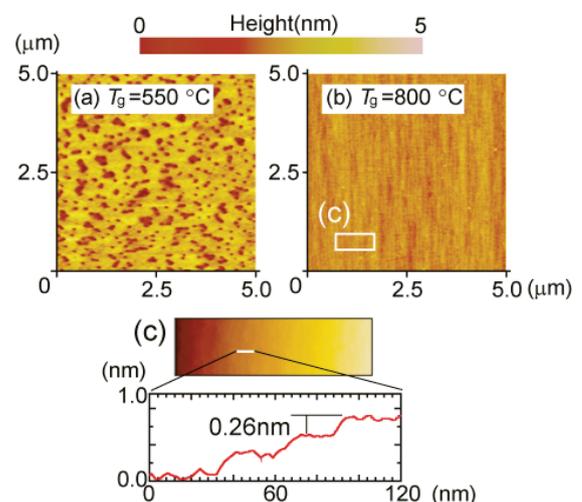


図 7 $T_g=550$ と 800 で成長した試料の表面 AFM 像

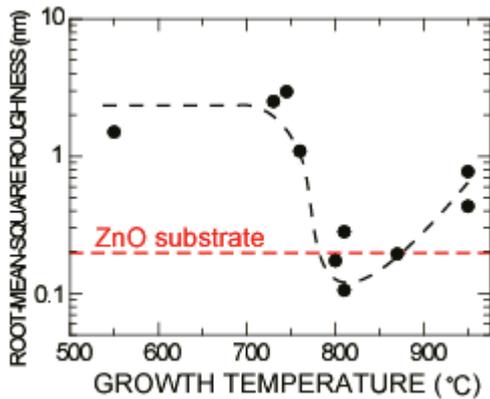


図8 RMS値の成長温度依存性

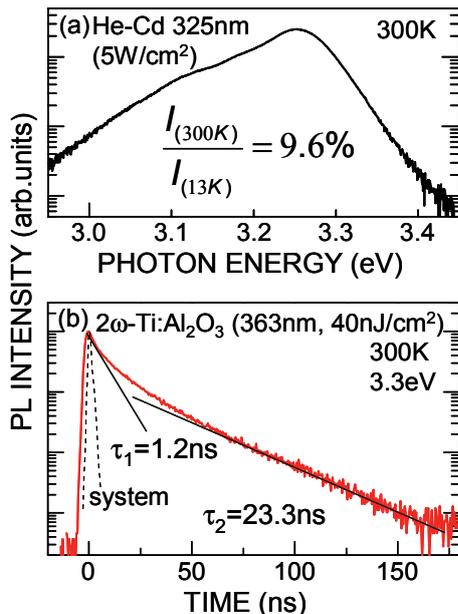


図10 (a)800 で成長した試料の300 Kのバンド端付近のPLスペクトルと(b)TRPL信号

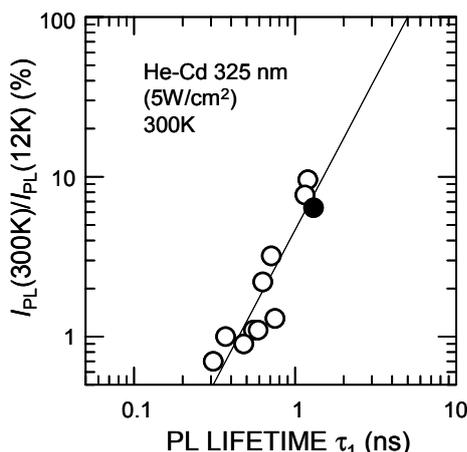


図11 等価内部量子効率 η_{int}^{eq} (300 Kの積分PL強度を12 Kのそれで割った値を近似値として用いる)とPL寿命 τ_{PL} の相関関係

η_{int}^{eq} が低い試料で寿命が長めになっているが、これは τ_2 成分の影響と考えられる。

最後に、 $\eta_{int}^{eq}=9.6\%$ が得られた $T_g=800$ の試料の13 KでのPLスペクトルを図12(a)に示す。バンド端近傍を拡大したものを図12(b)に示す。スペクトルには励起子ポラリトンに起因するピークや高次励起子($n=2$)のピーク、H、B、Al、Inなどに束縛された励起子に起因する鋭いピークが明瞭に観測されている。これらの結果は、MBE法によりZnO基板上へ

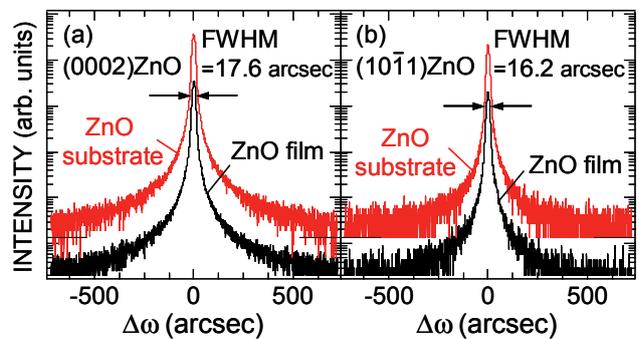


図9 800 で成長した試料の(a)対称面、(b)非対称面のX線ロックアップカーブ

800 で成長した試料の300 KでのPLスペクトルを図10(a)に示す。バンド端発光の η_{int}^{eq} は9.6%となり、以前報告した、L-MBE法によりSCAM基板上へHITAB層を挿入して成長したZnO薄膜の値(6.3%)^[2,3]よりも高かった。そこで、PL寿命と内部量子効率の相関を明らかにするため様々な条件で成長した試料群に対してTRPL測定を行った。一例として、300 Kで測定したバンド端発光ピークのTRPL信号を図10(b)に示す。得られた信号は二成分の指数関数形を呈し、フィッティングから速い成分(τ_1)は1.2 ns、遅い成分(τ_2)は23.9 nsと見積もられた。双方とも異なる過程を経た非輻射再結合寿命を表していると考えられるが、おそらく τ_1 は自由励起子成分で τ_2 は何らかの状態への捕獲・放出過程を経た成分を表していると考えられる。 $\tau_1=1.2$ nsは、横方向成長により成長したGaIn薄膜の $\tau_1=820$ ps^[14]よりも長く、NRC密度が低減されていることが示唆された。同様に、様々な条件で成長した試料群に対して求めた τ_1 と η_{int}^{eq} の関係を図11に示す。データはほぼ線形な増加傾向を示しており、輻射再結合寿命 τ_R がすべてのZnO試料において一定と考えると $\eta_{int}^{eq}=1/(1+\tau_R/\tau_{NR})$ の関係を表している。

L-MBE法によりSCAM基板上へ成長したO極性ZnO薄膜の値^[2,3]を同図に黒丸で示すが、同様な傾向に載っていることから、得られた関係は極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルなものであることが分かった。尚、低温成長した

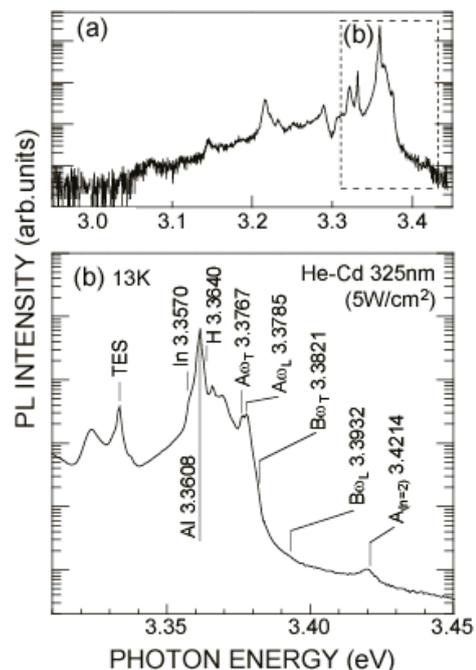


図12 $T_g=800$ の試料の13 KのPLスペクトル

成長した Zn 極性 ZnO 薄膜が、高純度で欠陥が低減されていることを示していた。

追加参考文献

- [12] M. Sumiya, A. Tsukazaki, S. Fuke, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Surf. Sci.* **223**, 206 (2004).
- [13] K. Nakahara, H. Yuji, K. Tamura, S. Akasaka, H. Tampo, S. Niki, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Proceedings of SPIE meeting* **6122**, 61220N (2006).
- [14] S. F. Chichibu, H. Marchand, M. S. Minsky, S. Keller, P. T. Fini, J. P. Ibbetson, S. B. Fleischer, J. S. Speck, J. E. Bowers, E. Hu, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, T. Deguchi, T. Sota, and S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1460 (1999).

3 - 3 . ワークショップ開催 「酸化亜鉛半導体テクノロジーの進歩」

平成 19 年 12 月 20 日 (木) ~ 21 日 (金) の両日、金研ワークショップを開催した。ZnO 半導体の新機能の創成を図り、次世代に向けた革新的デバイスの実現に向け、本研究分野の現状を見極めると同時に研究機関間の壁を取り払い、知見・技術の強い交流を図ることを目的とした。参加者数は、東北大 23 名、学外 55 名、計 78 名に上った。特に、旅費の重点的な配分により、本分野で国際的に一線で研究を行っている国内研究者の招聘が実現した。プログラムは下記の通りであった。

13:00 - 13:10 はじめに

秩父重英 (東北大学 多元物質科学研究所)

結晶成長 (バルク結晶およびエピタキシャル薄膜) 座長: 大友 明

13:10 - 13:40 水熱合成法による単結晶育成技術

福田承生 (三川 豊) (東北大学 多元物質科学研究所)

13:40 - 14:10 MOCVD 法による酸化亜鉛薄膜成長

角谷正友 (物質・材料研究機構 センサ材料センター)

14:10 - 14:40 ナノ構造制御酸化亜鉛素子のバイオデバイス利用

田畑 仁 (東京大学 大学院工学系研究科)

14:40 - 14:55 ZnO/MgZnO 界面における 2 次元電子ガスの低温輸送特性 (15 分)

塚崎 敦 (東北大学 金属材料研究所)

14:55 - 15:10 有機金属/ZnO ショットキー界面の評価およびヘテロ構造への適用 (15 分)

中野匡規 (東北大学 金属材料研究所)

物性一般 座長: 尾沼猛儀

15:30 - 16:00 陽電子消滅による金属酸化物の点欠陥導入機構の研究

上殿明良 (筑波大学 数理物質科学研究科)

16:00 - 16:30 酸化亜鉛中の点欠陥の評価

大橋直樹 (物質・材料研究機構 光材料センター/MANA)

16:30 - 17:00 酸化亜鉛系量子井戸における励起子の光学的性質

牧野哲征 (兵庫県立大学 大学院物質理学研究科)

17:00 - 17:30 酸化亜鉛多重量子井戸構造の赤外光電流測定

大谷啓太 (東北大学 電気通信研究所)

ポスター発表

A1 フォトルミネッセンス法による ZnO 系薄膜の評価

柴田 肇 (産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門)

A2 ZnO 系 HEMT デバイス

反保衆志 (産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター)

A3 MOVPE 法によるサファイア基板上への ZnO 薄膜の高速成長

前島圭剛 (産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター)

A4 マイクロ波加熱による水溶液からの ZnO ナノロッド形成

尾形健一 (大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター)

A5 MBE 成長 ZnO の TRPL

高水大樹 (ローム株式会社)

A6 MBE 成長 MgZnO の TRPL

田村謙太郎 (ローム株式会社)

東北大学金属材料研究所ワークショップ



- A7 ZnO の MBE 成長における ZnO 基板 OFF 角依存性
湯地洋行 (ローム株式会社)
- A8 MBE 成長 Zn 極性 MgZnO 膜の表面平坦性の成長条件依存性
赤坂俊輔 (ローム株式会社)
- A9 原子層エピタキシ法による酸化亜鉛ホモエピタキシ成長
牧野久雄 (高知工科大学 総合研究所)
- A10 ミスト CVD 法による各種酸化物の作製
川原村敏幸 (京都大学 工学研究科)
- A11 Hot Wall 方式超音波噴霧 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の作製(1)
西中浩之 (京都大学 工学研究科)
- A12 Hot Wall 方式超音波噴霧 CVD 法による酸化亜鉛薄膜の作製(2)
鎌田雄大 (京都大学 工学研究科)
- A13 液相エピタキシー法による酸化亜鉛混晶の厚膜結晶成長
関和秀幸 (三菱ガス化学株式会社)
- A14 ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーにおける高温熱処理自己緩衝層挿入効果
小山享宏 (JST・東北大学 多元物質科学研究所)
- A15 非極性 m 面 InGaN 量子井戸 LED の光学特性-酸化亜鉛の相手を知るべく-
尾沼猛儀 (東北大学 多元物質科学研究所)
- A16 ヘリコン波励起プラズマスパッタ法による ZnO:Ga 薄膜成長
杉山 睦 (東京理科大学 理工学部)
- A17 レーザー平面加熱装置「ExLASER」
千葉貴史 (坂口電熱株式会社)
- A18 大型酸化亜鉛バルク結晶の作製と評価
鈴木崇雄 (東京電波株式会社)
- 結晶成長 (エピタキシャル薄膜および透明導電膜) 座長: 塚崎 敦
- 08:45 - 09:15 ZnO 系薄膜の高品質化とデバイス応用
仁木 栄 (産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター)
- 09:15 - 09:45 ZnO 基板上への ZnO 系三元混晶の MBE 成長と評価
加藤裕幸 (スタンレー電気株式会社)
- 09:45 - 10:15 ZnO 薄膜作製技術としてのミスト CVD 法: その可能性と課題
藤田静雄 (京都大学 工学研究科)
- 10:15 - 10:45 酸化亜鉛透明導電膜におけるミクロ構造とマクロ特性
山本哲也 (高知工科大学 総合研究所)

デバイス応用 座長：仁木 栄

- 11:05 – 11:35 プラズマ支援型分子線エピタキシー法(PAMBE)による+C面 ZnO 基板上ヘテロ構造
中原 健 (ローム株式会社)
- 11:35 – 12:05 酸化物半導体 ZnO 系材料の発光受光素子応用
天明二郎 (静岡大学 電子工学研究所)
- 12:05 – 12:35 ZnO/ZnMgO ヘテロ界面の二次元電子ガスとそのデバイス応用
矢野満明 (大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター)
- 12:35 – 12:45 おわりに
川崎雅司 (東北大学 原子分子材料科学高等研究機構)

3 - 4 . 新学術領域研究申請への準備

本ワークショップ講演者達の成果は、明らかに国際的に ZnO 半導体研究分野をリードするものである。これらを有機的に結合すべく研究機関間の壁を取り、各々の機関の知見・技術の強い交流を図り共同研究を実施し、ZnO 半導体の持つ機能の発現、機能の創成を図り、次世代に向けた革新的デバイスの進化につなげるめ、平成 20 年度科学研究費補助金(新学術領域研究)申請に向けた準備を行った。

4 . まとめ

時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)法による輻射寿命・非輻射寿命の定量的評価から、L-MBE 成長 MgZnO 薄膜の高効率化を阻害している要因が明らかになった。すなわち、高温成長 + 高真空徐冷(熱処理)により元々純度の高いターゲットを用いている ZnO では空孔密度低減 + 点欠陥総量の低減がシークンシャルに行われ高品質化が行えるが、MgZnO の場合は個別ソースエピタキシャル成長技術の導入が望まれる。

ZnO 基板上への ZnO ホモエピタキシャル成長における条件の最適化を目的とし TRPL 測定を用いて発光寿命を求め、内部量子効率との相関関係を明らかにした。その結果、ホモエピ膜のバンド端発光(NBE)の等価内部量子効率 $\eta_{\text{eq,int}}$ (300 K の積分 PL 強度を 12 K のそれで割った値を近似値として用いる)と PL 寿命には強い相関関係があり、極性や基板の種類、成長法によらずユニバーサルな関係であることが分かった。800 の高温条件で成長を行ったところ、結晶性は基板と同程度となり表面はシングルステップが観測された。現状での最高品質の ZnO 薄膜の発光内部量子効率は 15%であった。

5 . 発表論文

"Effects of the high-temperature-annealed self-buffer layer on the improved properties of ZnO epilayers grown by helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy on a-plane sapphire substrates"
T. Koyama, A. N. Fouda, N. Shibata, and S. F. Chichibu
Journal of Applied Physics **102** (2007) 073505 1-4.

"Recombination dynamics of excitons in $\text{Mg}_{0.11}\text{Zn}_{0.89}\text{O}$ alloy films grown using the high-temperature-annealed self-buffer layer by laser-assisted molecular-beam epitaxy",
M. Kubota, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Sota, and S. F. Chichibu,
Applied Physics Letters **90** (2007) 141903 1-3.

"Direct correlation between the internal quantum efficiency and photoluminescence lifetime in undoped ZnO epilayers grown on Zn-polar ZnO substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy",
D. Takamizu, Y. Nishimoto, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, K. Nakahara, T. Onuma, T. Tanabe, H. Takasu, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu,
Journal of Applied Physics **103**, (2008) 063502 1-4.

プラスチックエレクトロニクスの材料科学

東北大・金研 岩佐義宏 産総研 長谷川達生 東大・院工 染谷隆夫

1. はじめに

有機材料は、エレクトロニクスのなかで絶縁物やパッケージなど、渋い脇役としての役割を務めてきたが、最近、主役である半導体としての役割を任せてみてはどうかという機運が高まっている。溶媒に溶ける有機材料の特徴を生かすと、従来のシリコンテクノロジーがカバーしない領域、たとえば、フレキシブルな基板上に溶液を用いた印刷技術によって回路を書き込むことが可能になる。それは、クリーンルームや高温プロセスを必要としないため価格と環境負荷を大幅に低減するとともに、ディスプレイだけでなく、照明や、紙に代わるメディアなど、全く新しい価値の創造につながる可能性がある。その先頭に立っているのは有機ELと呼ばれる表示素子で、次に期待されるのは異なる機能を有するデバイス、有機トランジスタや有機太陽電池の発展であろう。本重点研究の目的は、有機トランジスタに焦点を絞り、その基礎と応用研究における我が国を代表する研究者を招待し、その学理と応用について徹底的な討論を行うワークショップの開催である。

2. 研究経過

高い活性を持ったパイ電子を利用して、有機材料に導電性や光機能、磁気機能を付与する**有機固体の物性科学**は、よく知られるように**日本がその発祥の地である**。1950年代に赤松・井口・松永らは有機半導体と、電荷移動錯体による高伝導の有機伝導体という概念を提案し、その後の大きな発展の基礎を築いた。1970年代には白川らによりポリアセチレン合成法が発見され、2000年のノーベル化学賞へとつながった。1980年代には、工藤ら日本人研究者により有機トランジスタが提案され、有機EL(electroluminescence)素子、有機太陽電池とともに、有機エレクトロニクス隆盛の引き金となった。一方電荷移動錯体の流れを汲む分子性導体分野では、多数の有機超伝導体を世に問い、世界を牽引する高いパフォーマンスを示してきた。このようにわが国は、有機半導体、伝導体、超伝導体研究分野を形成し推進する上で、長い研究の伝統と、領域周縁の分厚い研究人材層とに恵まれている。

今日、有機エレクトロニクスは、大面積・フレキシブル・安価といったメリットにより産業界から大きな注目を集めている。例えば2007年末にソニーから発売された有機ELディスプレイは、自発光であるため液晶ディスプレイなどと比べコントラストが一桁以上高く、印象的な色鮮やかさが注目の的となった。さらにヨーロッパではフレキシブルな有機ELディスプレイが発売されるなど、社会が有機エレクトロニクスに対して寄せる期待は、昨今、きわめて大きなうねりようになってきている。

このようななか、**研究の最前線では、有機EL素子から、より基幹的な素子である有機トランジスタへとその主役が入れ替わりつつある**。特に低分子系の有機トランジスタの性能は、ここ数年で着実な進化を遂げ、今や、企業や研究機関が、アクティブ・マトリックスの要素として有機トランジスタを用いたフレキシブル・ディスプレイや電子シート等の試作品を相次いで発表するなど、次代のユビキタス・エレクトロニクスを担う本命のデバイスと目されるようになってきている。

このような産業化への本格的期待とともに、有機トランジスタに対する学術的な理解もここ数年で飛躍的に進み、半導体素子として、材料や界面の物性を議論するための素地がようやくできあがってきた。電界効果型トランジスタは、ゲート電圧印加によって半導体界面近傍に充填するキャリア数を制御する三端子素子であることから、多面的な半導体界面の物性研究に適し、電界効果ドーピングされたキャリアは、バルクの物性にはない独自の電子現象を実現する。実際、これまで量子ホール効果発見の舞台にもなるなど、他の半導体素子と比べ格段

ユビキタス エレクトロニクスへの期待



図1 社会へのインパクト

に広くかつ深い学理追求の場を提供してきた。このため物性科学の分野では、有機トランジスタの進歩とともに、分子性導体を始めとするバルク材料を対象とした基礎的研究から、電子デバイスの絡んだ『界面パイ電子系』の研究へと、その重心が動き始めている。これに伴い、キャリア数はバルクと比べ圧倒的に少ない（100万分の1以下）ながらも、有機トランジスタ内に蓄積したキャリアの微視的情報を捉えるさまざまな物性測定も試みられるようになった。

分子性固体 から『界面パイ電子系』へ



図2 本領域の立脚点

さらに最近、グラフェンのキャリア数を電界効果制御することにより量子ホール効果などの目覚ましい現象が報告され注目を集めたが、薄片単結晶有機トランジスタの特性が飛躍的に改善するとともに、パイ電子界面を舞台とする新しい量子現象発現も現実味を帯びつつある。

本重点研究では、上述した背景から、研究対象として有機トランジスタにその重心を置く。特に、**1**：新規材料・プロセス技術開発、**2**：素子動作の根源的理解、および、**3**：界面パイ電子系を舞台とする新現象/新概念の開拓をテーマとして取り上げ、議論した。このような化学・物理・工学を横断する学際的な研究の推進には、定期的かつ集中的な研究討論の場を持つことがきわめて有効であり、代表者としては、金研がその場となるように努力したいと考えている。実際これまで、2004年、2006年に有機材料・炭素材料のデバイス応用をテーマとした金研研究会を開催してきた。特に、2006年には外国人研究者を代表者の研究プロジェクトによって招聘し、国際ワークショップとして開催した。2007年度に開催した本重点研究によるワークショップは、明確に2008年度の「新学術領域研究」提案のための組織・計画立案も視野に入れて開催した。

3. 研究成果

研究会プログラムを以下に示す。

東北大学金属材料研究所研究会

『有機トランジスタの学理と応用』

日時：2007年6月28日(木)～30日(土)

場所：東北大学金属材料研究所／秋保温泉

共催：科研費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」

■ 6月28日(木) ■

13:20 - 13:30 岩佐 義宏 (東北大) Opening Remark

13:30 - 14:00 岩本 光正 (東工大) 「Maxwell-Wagner 効果としての有機 FET の解析と SHG による電界測定」

14:00 - 14:30 市川 結 (信州大) 「エピタキシャル成長させたチオフェン誘導体を用いた電界効果トランジスタ」

14:30 - 15:00 塚越 一仁 (理研) 「有機トランジスタにおける電極からの電流注入過程」

15:00 - 15:30 長谷川 達生 (産総研) 「電荷移動型材料を利用する高性能有機トランジスタの開発」

Break (15:30-16:00)

16:00 - 16:40 細野 秀雄 (東工大) 「透明アモルファス酸化物半導体 (招待講演)」

16:40 - 17:20 川崎 雅司 (東北大) 「酸化物エレクトロニクス (招待講演)」

Break (17:20-17:30)

17:30 - 19:00 ポスタープレビュー

19:00 - 21:00 ミキサー

■ 6月29日(金) ■

午前：9:00 - 12:30

9:00 - 9:30 瀧宮 和男 (広島大) 「低分子系有機半導体材料の開発」

9:30 - 10:00 山下 敬郎 (東工大) 「新規なヘテロ環化合物に基づく高性能有機 FET の開発」

10:00 - 10:30 堀田 収 (京都工繊) 「有機トランジスタ材料の開発」

Break (10:30-11:00)

11:00 - 11:30 森 健彦 (東工大) 「(TTF) (TCNQ) を電極に用いた低接触抵抗の有機トランジスタ」
11:30 - 12:00 竹延 大志 (東北大) 「界面制御と新しい有機トランジスタ」
12:00 - 12:30 竹谷 純一 (大阪大) 「有機単結晶トランジスタの高移動度キャリア伝導」

Lunch (12:30-13:30)

午後: 13:30 - 17:30

13:30 - 14:00 時任 静士 (NHK) 「チオフェン系の n 型有機半導体のトランジスタ特性と安定性」
14:00 - 14:30 安田 剛 (九州大) 「Ambipolar 輸送性 π 共役骨格を有する高性能 p 型及び n 型有機半導体の開発」
14:30 - 15:00 安達 千波矢 (九州大) 「有機レーザーを目指した発光性トランジスタの構築」

Break (15:00-15:30)

15:30 - 16:00 斉木 幸一郎 (東京大) 「金属-有機半導体界面と有機トランジスタ」
16:00 - 16:30 中村 雅一 (千葉大) 「ペンタセン多結晶薄膜におけるバンド構造の電気的評価」
16:30 - 17:00 北村 雅季 (東京大) 「低電圧動作ペンタセン・C60 薄膜トランジスタ」
17:00 - 17:30 染谷 隆夫 (東京大) 「題目未定」

移動 → 秋保温泉 (17:30-19:00)

19:00 - 21:00 バンケット

■ 6月30日 (土) ■

午前: 9:00 - 12:30

9:00 - 9:30 鎌田 俊英 (産総研) 「有機薄膜トランジスタの動的安定性の解析」
9:30 - 10:00 石井 久夫 (千葉大) 「変位電流測定法でみた有機トランジスタにおけるキャリアの挙動」
10:00 - 10:30 真島 豊 (東工大) 「変位電流とチャネル電流の同時計測による有機トランジスタの動作解析」

Break (10:30-11:00)

11:00 - 11:30 黒田 新一 (名古屋大) 「有機薄膜デバイス中の電荷キャリアの電子スピン共鳴観測」
11:30 - 12:00 久保園 芳博 (岡山大) 「電極表面を有機自己組織化膜で覆うことにより形成されるキャリア注入障壁の定量評価」
12:00 - 12:30 大森 裕 (大阪大) 「液体プロセスによる有機トランジスタの作製とポリマー絶縁膜・電極界面の検討」

終了

ポスターセッション

- P1. 野呂真一郎 (北大)、竹延大志、芥川智行、中村貴義、岩佐義宏、張浩徹
「ラジカル配位子が配位した金属錯体によるアンバイポーラーMOTFT デバイスの構築」
- P2. 立道秀平 (信州大)、加藤慎平、市川結、小山俊樹、谷口彬雄
「アルキル置換ペリレンジイミド誘導体を用いた高移動度 n 型 TFT と CMOS インバータ」
- P3. 山岸正和 (大阪大)、富成征弘、原康二、岩崎義己、平原律雄、竹谷純一
「有機単結晶トランジスタにおける結晶内部のキャリア伝導」
- P4. 西川尚男 (セイコーエプソン)、川瀬健夫、富成征弘、竹谷純一、小川智
「自己組織化単分子膜による酸加膜表面修飾と有機単結晶トランジスタ特性」
- P5. 中野谷一 (九州大)、矢野公規、八尋正幸、安達千波矢
「有機-無機ハイブリッド構造による ambipolar デバイス」
- P6. 儘田正史 (東工大)、○西田純一、山下敬郎
「トリフルオロメチルフェニル基とチアゾール環を組み合わせた高性能 n 型有機半導体の開発」
- P7. 柴田幸治 (東工大)
「トランスファーライン法による (TTF) (TCNQ) 電極を用いた有機トランジスタの接触抵抗の測定」
- P8. 高橋幸裕 (産総研)、長谷川達生、山田寿一、十倉好紀、斉藤軍治
「TTF 系高移動度材料を用いた有機電界効果型トランジスタ」
- P9. 山田寿一 (産総研)、長谷川達生、松井弘之、平岡牧、高橋幸裕、堀内佐智雄、十倉好紀、斉藤軍治
「DBTTF 薄膜トランジスタの界面エンジニアリング」
- P10. 平岡牧 (産総研)、長谷川達生、山田寿一、高橋幸裕、堀内佐智雄、十倉好紀
「インクジェット有機電極による低電圧動作ペンタセン薄膜トランジスタ」
- P11. 松井弘之 (産総研)、長谷川達生、平岡牧、山田寿一、十倉好紀
「ペンタセン薄膜トランジスタの電子スピン共鳴スペクトルにおける Motional Narrowing 効果」
- P12. 金森由男 (東大)、池田進、斉木幸一郎
「周波数応答測定による有機半導体・電極間の接触抵抗の評価」
- P13. 霍間勇輝 (東大)、吉川元起、池田進、斉木幸一郎
「ペンタセン薄膜の形態とトランジスタ特性」

- P14. 嘉治寿彦 (東北大)、池田進、斉木幸一郎
 「On the carrier types of intrinsic organic semiconductors」
- P15. 木村康男 (東北大)、大場朋央、板谷謹悟、庭野道夫
 「ルブレ単結晶 FET の動作特性に及ぼすソース・ドレイン電極材料の影響」
- P16. 勝間田堯 (東北大)、木村康男、石井久夫、板谷謹悟、庭野道夫
 「変位電流評価法によるヘテロ接合 ambipolar 型有機 FET の電荷注入特性」
- P17. Satria Zulkarnaen BISRI (東北大)、高橋哲生、竹延大志、岩佐義宏
 「Ambipolar Light Emitting Field Effect Transistor Based on Rubrene Single Crystal」
- P18. 下谷秀和 (東北大)、浅沼春彦、塚崎敦、大友明、川崎雅司、岩佐義宏
 「Electric Double Layer Transistors」
- P19. 上野和紀 (東北大)、大友明、下谷秀和、岩佐義宏、川崎雅司
 「SrTiO₃単結晶を用いた電気二重層トランジスタの金属絶縁体転移」
- P20. 中野匡規 (東北大)、福村知昭、上野和紀、塚崎敦、郡司遼佑、大友明、川崎雅司
 「導電性高分子を金属電極とするショットキー接合の作製と評価」

ワークショップは、6月28日から30日まで3日間、科研費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」との共催として行った。この共催は、本特定領域研究においても、本ワークショップの趣旨と合致した研究がいくつか遂行中であるためであるが、その一方で、本ワークショップを、本年度の「新学術領域研究」提案の準備として利用することも視野に入れたためである。タイトルは、「有機トランジスタの学理と応用」とした。会場としては、28-29日は金研講堂を、29日夜の懇親会から30日までは秋保温泉・岩沼屋にておこなった。発表件数は、口頭発表26件、ポスター発表20件で、総参加者数は70名であった。本ワークショップには、特定領域研究の代表者、高橋利宏学習院大学教授の参加を得ることができ、極めて有意義な研究会となった。

本研究会のもっとも大きな特徴として、第1日目に、emerging electronics のひとつである、酸化物エレクトロニクスの世界的リーダー、細野秀雄東工大応セラ研教授、川崎雅司東北大金研教授のお二人に招待講演をお願いし、酸化物エレクトロニクスの戦略をお聞かせいただいたことが上げられる。細野教授は、アモルファスの特徴を生かした透明フレキシブル且つ高易動度という優れた特性が得られる酸化物半導体を用いれば、有機半導体・有機エレクトロニクスは不要であると挑戦的な主張をされた。一方、川崎教授は、パルスレーザー積法を用いて作製した ZnO 薄膜単結晶が、量子ホール効果など従来型半導体 GaAs/AlGaAs に迫る特性を示し始めている現状を紹介した。酸化物エレクトロニクスにおいて世界のトップを走る両先生の講演は、それ自体きわめて刺激的で感銘を与えるものであったが、一方で有機物の目指すべき方向性を示唆する非常に有益なものであった。

1日目は、それに引き続き、ポスタープレビュー、ポスターセッションを兼ねたミキサーが開催され、各世代が盛んなディスカッションや交流が行われていた。2日目の最後に、会場を秋保温泉に移し懇親会を行った後、2008年度の「新学術領域研究」提案のための準備会合が開かれ、研究参画者のリストアップや、研究代表者や事務担当者などの候補者について議論が行われた。

4. まとめ

以上のように、本重点研究によって、有機トランジスタ研究の隆盛という機会をとらえたオールジャパンのワークショップを開催し、これに対する学理と応用に関する研究討論を行うとともに、金研における活動をアピールしながら、新学術領域研究申請のためのコミュニティー形成に貢献することができた。2008年4月現在、その申請に向けた作業が、東工大森健彦教授を中心に行われている。

5. 発表(投稿)論文

ワークショップ開催のみを行ったため、論文発表は特になし。