

# アモルファス酸化物半導体中の水素：薄膜成長とデバイス特性への影響

## Hydrogen in amorphous oxide semiconductors: Effects on thin film growth and device characteristics

東工大フロ研<sup>1</sup>, 東工大元素セ<sup>2</sup> °神谷 利夫<sup>1,2</sup>, 細野秀雄<sup>2</sup>

MSL, Tokyo Tech<sup>1</sup>, MCES, Tokyo Tech<sup>2</sup>, °Toshio Kamiya<sup>1,2</sup>, Hideo Hosono<sup>2</sup>

E-mail: kamiya.t.aa@m.titech.ac.jp

水素は、意図的に導入していないにもかかわらず、実際に作製した材料には多少なりとも不純物として混入する。今日では、特に半導体物性に対して、不純物水素が決定的な役割を働いていることは常識と考えられているが、歴史的には意外なことであったようである。1975年に Spear & LeComberにより、SiH<sub>4</sub>を原料として作製した a-Si:H で p/n 制御が可能になることが報告された [1] が、それ以前にも、水素を取り込んだプロセスで a-Si/Ge の欠陥が減ることは報告されていた。しかしながら、当時は水素が主な役割をもつかどうかについて長い議論があった。酸化物についても、H<sup>+</sup>注入によりアモルファス Cd-Ge-Oなどを伝導体化できることはわかっていた [3] が、電子ドナーとしての酸化物中の水素が本格的に注目されるようになったのは2000年以降である [4,5]。一方、12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に導入した水素が H<sup>+</sup>となり、紫外光照射により伝導体化することが2002年に実験的に確認され [5]、ZnOにおいては、O<sup>2-</sup>位置を置き換えた水素がドナーになることが2007年に理論的に予想され、酸化物半導体中では水素が H<sup>+</sup>と H<sup>-</sup>の状態を取り、いずれもドナー源となりうるということが認知された。以上の状況は、a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO) を代表とするアモルファス酸化物半導体でも類似点が多い。詳細は総説論文 [7] を参照されたいが、以下のような特徴がある。

- ・ a-IGZO 中の不純物水素は、H<sup>+</sup>と H<sup>-</sup>の両方の状態を取り、いずれもドナーとなりうる。O<sup>2-</sup>一つを2つの H<sup>-</sup>で置き換えることもエネルギー的には安定で、この場合はドナーにならない
- ・ a-Si:H 中の水素と同様、a-IGZO 中の一部の水素は欠陥を低減する。
- ・ a-Si:H 中の水素と同様、a-IGZO 中の一部の水素は半導体・TFT 特性の不安定性の原因となる
- ・ a-IGZO 製膜において、UHV スパッタリング装置によって不純物水素濃度を低減すると、最適酸素量は Ar に対して 3~5 桁も低減する。ただし、水素を減らしすぎた a-IGZO TFT は、(少なくとも現時点までは) 熱処理なしでは良好な動作はしない。

当日は、a-Si、結晶酸化物半導体、他の無機半導体中の水素との比較も含め、a-IGZO 中の水素の役割とふるまいについて総合的な報告をする。

[1] W.E. Spear, and P.G. LeComber, Solid State Comm. 17 (1975) 1193. [2] W. Paul, and D.A. Anderson, Solar Energy Mater 5 (1981) 229. [3] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 165. [4] C.G. Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012. [5] K. Hayashi et al., Nature (London) 419 (2002) 462. [6] A. Janotti and C.G. Walle, Nature Mater. 6 (2007) 44. [7] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya, Phys. Stat. Solidi A 216 (2019) 1800372.