

論文の内容の要旨

論文題目：電気化学的界面を用いた新規半導体デバイスの開発

氏名：佐藤洋平

電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) は、半導体の電気伝導度を制御するデバイスであり、電子回路の基本素子として、ありとあらゆる電子機器に利用される最も重要な素子である。近年、この電界効果トランジスタの一種として電気二重層トランジスタが開発された。このデバイスは、イオン伝導体である電解液と半導体などの電子伝導体の間の電気化学的な界面に生じる電気二重層を FET の絶縁層として利用する。電気二重層の静電容量は非常に大きいため、数 V の電圧で、最大で表面 1 格子あたり 1 個程度、体積あたりで格子あたり 0.1 個程度もの電子数を制御できる。外部電圧によって電子濃度を大きく変調できることを生かし、機能性酸化物や金属薄膜を用いることで、超伝導や強磁性など様々な電子物性の制御が実現されている。しかし、これらデバイスは液体を用いるため従来の半導体プロセスと相性が悪いという問題がある。これに対し、酸化物半導体などの無機半導体に対し固体絶縁膜を用いることで真空プロセスが可能な全固体デバイスが開発されている。ただし、これらの研究では「物性が変化した」「スイッチングが起き on/off 比がどれくらいか」を報告する段階にとどまっており、動作周波数や動作機構に関する研究はほとんどされていないのが現状である。

また電気二重層トランジスタが FET と大きく異なる点として、デバイス破壊の仕方がある。FET はゲート絶縁膜が絶縁破壊すると膜中に欠陥が生じるなどの物理・化学的な変化がおき、絶縁層として働かなくなる。それに対し、電気二重層トランジスタは過電圧によっ

て電解液と半導体界面で電気化学反応が起き、ファラデー電流が流れるようになる。この時、半導体表面が化学反応で破壊されると、有機半導体や SrTiO₃ のように表面が金属化する、あるいは絶縁体化するなどの恒久的な変化が起き、デバイスとして使えない状態になる。一方、FeSe や ZnO などでは化学反応により表面で電気化学エッチングが起きるものの、エッチング後の新しい表面も半導体としての性質を持ち続けるため、電気二重層トランジスタとしての動作が可能である。また、電解液のイオンが凍結するギリギリの低温付近では原子1層ずつに近い非常に遅い(制御性の高い)エッチングが実現できると報告されている。そのため、特に原子1層ずつのエッチングを半導体の物性制御にうまく生かすことができれば、新しい機能性をもつ電気二重層トランジスタが実現できると考えた。

以上の背景に立ち、本研究では電気二重層トランジスタの機能性向上のために、

1. 全固体デバイスの実現、および固体デバイスのキャリアの蓄積機構の解明、微細化による動作速度向上
2. 界面での電気化学反応を利用したトランジスタ特性の向上と半導体の物性制御を目的として研究を行った。

電気二重層トランジスタを高速化するためには、まず第一に電解液の中のカチオンやアニオンが変化したときにデバイスの特性がどのように変化するかを調べる必要がある。そこで、デバイス特性が良くわかっている SrTiO₃ 単結晶表面をチャンネルとする電気二重層トランジスタについて、さまざまな有機電解液とイオン液体を用いて電気二重層トランジスタを作製し、デバイス特性の電解質依存性を調べた。その結果として半導体界面に吸着するイオン種、さらにイオンの配列の不均一性によって SrTiO₃ チャンネルの電子移動度が変化することがわかった。

続いて、全固体電気二重層トランジスタとして、SrTiO₃ にセラミックスのリチウムイオン伝導体である a-Li₃PO₄ を積層させた薄膜トランジスタの構造を持つ電気二重層トランジスタを開発した。室温～低温輸送特性からキャリアの蓄積機構やデバイス破壊機構を調べるとともに、ゲートの形状をさまざまに変えながら室温のスイッチング特性を調べた。この結果、良好なトランジスタ動作が確認された。また HfO₂ 膜や H イオン伝導体の多孔質絶縁膜などの従来の固体絶縁膜よりも一桁程度大きな静電容量を持つことが判明し、10¹⁴/cm² もの高濃度の静電的なキャリア蓄積を実現した。また、微細化によりスイッチング特性が改善し、100Hz 程度でのスイッチングが実現した。微細加工によるチャンネル長の減少に伴うスイッチング動作の向上が観測された。

電気化学エッチングを用いた新しいデバイス開発は、黒リンという層状半導体を用いた。黒リンは非常に高い移動度を持ち、バンド計算や光電子分光などの真空中の測定では 1～5

原子層にまで薄層化することで直接遷移型のバンドギャップが 0.3 eV から 2 eV にまで増大することが知られている。しかし、化学的に不安定な性質のために大気中で劣化しやすく、極薄膜でのデバイスの実現が困難であるとされていた。そこで、この材料に電気化学エッチングを行うことで黒リンの膜厚を制御し、数原子層の厚さにまで加工することにした。その結果、その厚さでのトランジスタ動作を実現し、たしかにデバイス特性が向上することを初めて示すことができた。さらに、バンドギャップの大きさをデバイス特性から直接得ることができ、膜厚変化によるバンドギャップの変調を初めて実現した。

このように、電気二重層トランジスタにとって学術上および応用上重要な諸課題に対して、それぞれ知見を得ることに成功した。さらに、電界効果によるキャリアドープを超えて半導体物性そのものを変調するという新しい機能性の開拓を行った。本研究は SrTiO_3 や黒リン半導体を舞台として行ったが、これらの成果は他の酸化物半導体や、シリセンなどの二次元半導体にも有効であると考えられる。従来のトランジスタには無い制御性を可能とする電気二重層トランジスタにおいて、On/Off 比などのトランジスタ特性の向上や、固体化、高速化、電気化学的な物性制御という、機能性の向上にむけた指針を残した。