

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06263

研究課題名(和文)塗布型ZnO微粒子層による半導体薄膜用基板材料の飛躍的な広範化のための検討

研究課題名(英文)Dramatic spread of substrate materials for semiconducting layer formation by spraying ZnO nanoparticles

研究代表者

吉田 俊幸 (Yoshida, Toshiyuki)

島根大学・学術研究院理工学系・講師

研究者番号：50335551

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)：ZnOナノ粒子層を石英基板上に形成し、半導体層としての特性を評価した。粒子層はZnOナノ粒子分散液をスプレー法および蒸発乾燥法を用いて形成した。これら二つの手法を比較しながら、表面構造、シート抵抗、移動度などを評価し、ZnO粒子の粒径依存性や、伝導型依存性などを示した。得られたZnOナノ粒子層のキャリア伝導は、一般的なドリフト・拡散モデルでは説明できない振る舞いも示し、粒子表面の欠陥を介したホッピング伝導を示唆する結果も得た。また粒子層の低抵抗化のためにZnO粒子へのGa原子の熱拡散型ドーピングも試み、劇的な低抵抗化(M- or G-0hm/sq台 sub-k-0hm/sq)を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物半導体の微粒子層を、スプレー法または蒸発乾燥法により形成した。粒子層は、高性能なエピタキシャル膜と比べると性能は劣るが、低コスト化や大面積化が容易で、何より下地基板を選ばないというメリットがある。本研究ではZnOナノ粒子層をチャネルとする薄膜トランジスタ(TFT)を形成することを目的としており、粒径や伝導型などの違いや、キャリア伝導機構について評価を進めている。またTFT性能向上において、現状最も影響を与えている低抵抗化についても一定の成果を得た。これらの成果は、電子デバイス/回路形成における下地基板の選択肢を飛躍的に広げることに貢献する。

研究成果の概要(英文)：ZnO nanoparticle layers were formed on quartz substrates and evaluated their characteristics as semiconducting layers. The particle layer was formed by spraying method and evaporation drying method using ZnO nanoparticle dispersion liquid. By comparing these two methods, we evaluated the surface structure, sheet resistance, mobility, etc., and showed the ZnO particles' particle size dependence and conductivity type dependence. The carrier conduction in the obtained ZnO nanoparticle layers also showed a behavior that could not be explained by a general drift-diffusion model, and the results suggesting hopping conduction via defects on the particle surface were obtained. We also attempted thermal diffusion doping of Ga atoms into ZnO particles in order to lower the resistance of the particle layer, and dramatic reduction of the sheet-resistance (M- or G-0hm/sq level sub-k-0hm/sq) could be achieved.

研究分野：半導体工学

キーワード：ZnOナノ粒子 スプレー法 粒子層 塗布型トランジスター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子を層状に形成し、透明導電膜や薄膜トランジスタ (TFT) チャネル層として応用する研究が続けられてきた。多くはゾルゲル法による化学的プロセスを経て得られる粒子層であるが、その場合、粒子層のメリットである低コスト化や大面積化といった優位性が損なわれる、問題があった。一方、スプレーや蒸発乾燥法といった単純な粒子層形成法を用いることで上述の優位性を保ちつつ、さらに基板選択性を大幅に向上させられる。

材料面では、粒子プロセスは大気中や水中で行われることが多いため、酸化物材料が主流である。酸化亜鉛 (ZnO) はコストや安全性などの点で広く研究対象となっているが、 n 型伝導化しやすく p 型伝導化がしにくい材料としても有名である。当研究室ではガス中蒸発法により大気中の窒素原子をアクセプターとして取り込み、 p 型化を示すナノ粒子の生成に成功している。これらを用いることで、これまで n 型および p 型両方の伝導型を示す ZnO ナノ粒子層をスプレー法により形成し、それらを用いたオール ZnO ナノ粒子の pn 接合や、 n -チャネルおよび p -チャネル TFT の動作を実証してきた。得られた TFT 特性における一番の問題点は、大きすぎる寄生抵抗値である。これは主に ZnO ナノ粒子層そのものの抵抗値に依るものであり、シート抵抗値で $M\Omega/sq \sim G\Omega/sq$ 台もあるため、TFT 特性向上のためには粒子層の低抵抗化が必須である。

2. 研究の目的

本研究では、 n 型および p 型 ZnO ナノ粒子層を形成し、その電気的特性を明らかとすることで、特にシート抵抗値の低減化の工夫に重点を置く。粒子層の形成法として、これまで行ってきたスプレー法に加え、蒸発乾燥法も比較検討する。また ZnO ナノ粒子への Ga ドープを試み、 n - ZnO ナノ粒子層の低抵抗化と TFT 特性の向上を目指す。

3. 研究の方法

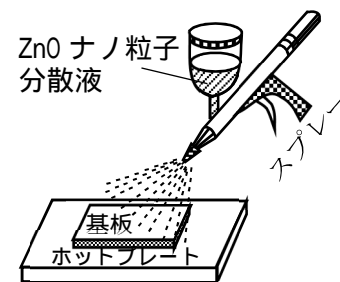
ZnO ナノ粒子は、物理気相生成法 (Physical Vapor Synthesis: PVS) で作られた市販の粒子と、研究室でのガス中蒸発法 (Arc-discharge-mediated Gas-evaporation) で作られた粒子を用いた。特に後者の手法は、チャンパー圧やアーク電流値を制御することで ZnO 粒子中の窒素 (N) 原子量を変えることができ、 n 型化および p 型化できる。今回 n 型化の条件は 610 Torr, 20 A, p 型化の条件は 150 Torr, 50 A とした。

得られた粒子は超純水中に超音波ホモジナイザーで分散させ、遠心分離により所定のメジアン径の粒径分布となる分散液を作製した。代表的な条件は、 ZnO 粒子 0.2 g, 超純水 10 g を混ぜ、150 W, 3 分の条件で超音波ホモジナイザーにより分散し、3000 G, 1 分の条件で遠心分離を行い、上澄みを採取するという条件であり、およそ 100~200 nm のメジアン径の ZnO ナノ粒子分散液を得た。

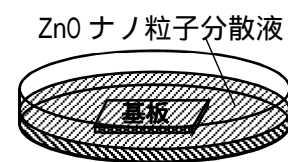
スプレーは汎用品のエアブラシ (模型塗装などにも用いられる) を用い、ホットプレートで加熱された石英基板上に塗布した (図 1(a))。代表的な塗布条件は、ホットプレート温度 500 °C, 分散液 30 mL, 塗布時間は 5 秒間隔で約 15 分である。蒸発乾燥法は、分散液中に石英基板を沈め、40 °C 程度に加熱しながら清浄空气中で放置することで乾燥させ、基板上に粒子層を形成する方法である (図 1(b))。代表的な条件は、10 mL の分散液を 20 mL ビーカーへ入れ、石英基板を沈め、40 °C で約 48 時間乾燥するという条件である。

ZnO 粒子への Ga ドープは、 ZnO 粒子と Ga_2O_3 粒子を混合し、種々のガス雰囲気中で熱処理をして Ga 原子を ZnO 中に拡散させることで行った。代表的な条件は ZnO 粒子 0.2 g と Ga_2O_3 粒子 0.06 g とを混ぜ、開放大気中で 800 °C, 1 時間の熱処理を行い、遠心分離により残った Ga_2O_3 粒子と大きな ZnO 粒子を取り除くという条件である。得られた Ga-ドープ ZnO ナノ粒子は上記と同じ条件で分散液とし、スプレー法により石英基板上に塗布した。

評価には、高精度電流計による 2 端子測定, Van der Paw 法による 4 端子ホール効果測定, 交流磁場型温度可変ホール効果測定 (@JAIST), X 線回折 (XRD), X 線光電子分光 (XPS) (@北海道大学 RCIQE), 顕微鏡 (SEM, AFM/DFM) を用いた。



(a) スプレー法



蒸発 乾燥

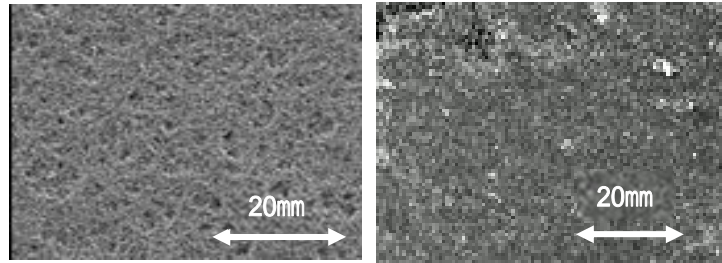
(b) 沈殿乾燥法

図 1 ZnO 微粒子層形成法

4. 研究成果

(1) 表面構造観察

SEM 観測 (図 2) を行ったところ, スプレー法および蒸発乾燥法により, 共に石英基板上に ZnO ナノ粒子層が形成可能なことが分かった。表面形状はスプレー法の方が均一であるが, 蒸発乾燥法は部分的に見るとスプレー法より平坦な箇所もあり, 条件の修正によって平坦なエリアを増やす可能性があることが分かった。



(a) スプレー法

(b) 蒸発乾燥法

図 2 SEM 画像

AFM/DFM 観測からも, 観測エリア全体 (30 μm) の表面のラフネスはスプレー法で 210 nm, 蒸発乾燥法で 230 nm となったが, 平坦なエリアに絞って評価することで, スプレー法では 120 ~ 180 nm のラフネスであるが, 蒸発乾燥法では 100 nm 以下の場所も多く見られた。また観測された粒子のサイズは, スプレー法ではメジアン径とほぼ同等であったが, 蒸発乾燥法では 100 nm 以下の粒子が目立った。これは, スプレー法ではあらゆるサイズの粒子が同時に吹き付けられるのに対して, 蒸発乾燥法では沈降速度の速い大きいサイズの粒子が最初に降り積もり, 残った小さな粒子が最後に堆積するためと思われる。

(2) スプレー法の条件最適化 (スプレー間隔)

今回の補助金で導入した熱画像カメラ (Thermo GEAR G120EX, 日本アビオニクス (株) 製) により, スプレー時の試料表面温度の変化を測定した (図 3)。その結果, ホットプレートの設定温度 500 (n-ZnO 粒子層形成条件) および 250 (p-ZnO) に対して, 実際の表面温度はそれぞれ 370 と 170 であることが分かった。また, スプレーの噴霧によって低下した温度が完全に回復するには共に約 30 秒かかることが分かった。これにより, スプレー法の条件最適化を進めることができた。

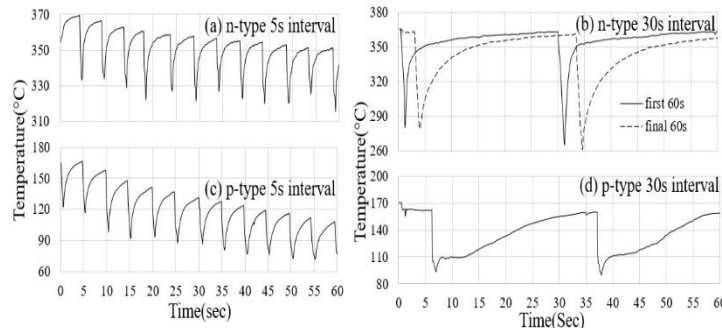


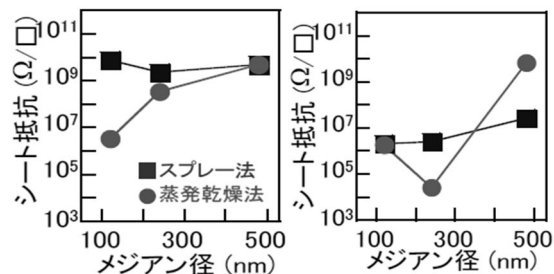
図 3 スプレー粒の試料表面温度の変化

(3) ZnO ナノ粒子層の電気特性評価

ZnO 粒子に対してピーズミル法を施し, また遠心分離の条件を変えることで, メジアン径が 120 nm, 240 nm, 480 nm の n 型と p 型の分散液を作製し, 石英基板上にスプレー法と蒸発乾燥法により粒子層を形成した。

シート抵抗の振る舞い

スプレー法により得られた粒子層のシート抵抗値 (図 4) は粒径にかかわらず, n 型では $10^6 \sim 10^7 \Omega/\text{sq}$ 台, p 型では $10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 台という極めて高い値を示した。一方, 蒸発乾燥法では, p 型では粒径が小さい方から $10^6, 10^8, 10^9 \Omega/\text{sq}$ 台, n 型では同じく $10^6, 10^4, 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 台となり, 粒径に依存した特性となった。スプレー法は霧状の分散液が高温の試料表面に到達してすぐに固着するのに対して, 蒸発乾燥法はゆっくりと沈殿・堆積するためスプレー法より密な膜となり, その傾向は粒径が小さいほど顕著となったことからこの様な差が生じ



(a) p 型 ZnO 粒子層

(b) n 型 ZnO 粒子層

図 4 シート抵抗

たとえられる。

移動度の振る舞い

スプレー法および蒸発乾燥法, n型およびp型のいずれにおいても, メジアン径 240 nm の分散液を用いて得られた粒子層の移動度は比較的小さい値で安定しているが, メジアン径 120 nm の場合は移動度の値は 240 nm の時と同程度から数倍まで大きくばらつく結果となった(図5)。一般的に, 粒径が小さくなれば粒子の表面が占める割合も増えて欠陥による移動度の低下が現れるが, 今回は逆の結果となった。また移動度の温度依存性を調べたところ, 温度の上昇に伴って移動度

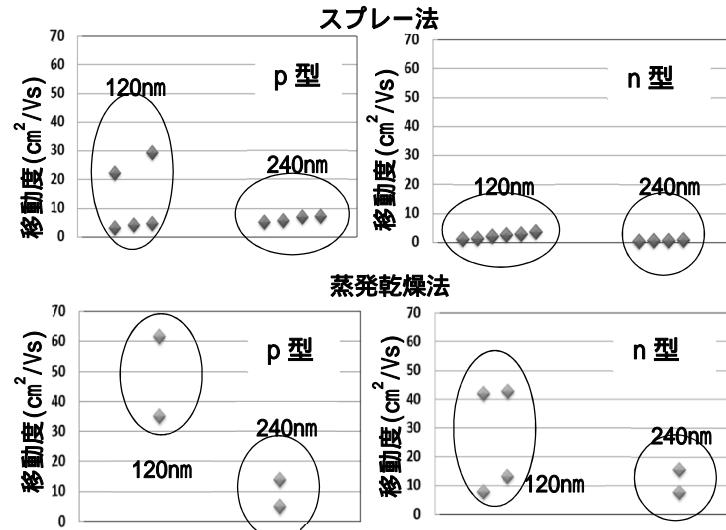


図5 移動度

が低下するという一般的な振る舞いではなく, 複雑な依存性を示した。以上から, ZnO ナノ粒子層のキャリア伝導は通常のドリフト・拡散による伝導ではない可能性が示された。欠陥を介したホッピング伝導の振る舞いに似たところがあり, 今後検討を進める。

(4) 低抵抗化の取り組み

ZnO 粒子への Ga 原子のドーピングを試みた。これは, 粒子層を形成してから表面にだけドーピングするのではなく, ZnO 粒子そのものに Ga 原子を導入する試みである。方法は「3. 研究の方法」で述べたとおり, ZnO 粒子と Ga₂O₃ 粒子を混ぜて熱処理することで Ga 原子を ZnO 粒子へ拡散するものである。熱処理雰囲気は, 開放大気, 純窒素, 純酸素, 乾燥空気, 湿潤空気を試した。温度は 600 ~ 1000 °C, 時間は 1 時間とした。図 6 に示すとおり, まず ZnO 粒子だけを大気や窒素雰囲気で熱処理しても低抵抗化には効果が無いことを確認した。さらに, ZnO/Ga₂O₃ を混合しただけでも高抵抗のままであることも確認した。続いて熱処理の温度依存であるが, 800 °C 以上の温度で劇的な低抵抗化が生じ, 開放大気中の熱処理で 225 Ω/sq まで低減した。桁数で言うと 7 桁以上の低抵抗化となった。一方, 窒素雰囲気では低抵抗化は見られるが 10⁶ Ω/sq 台止まりで, 酸素雰囲気ではほとんど低抵抗化は見られなかった。また乾燥空気でも低抵抗化は見られず, 純水を用いたパブリングで得られた湿潤大気を用いた場合は, 開放大気と同程度の低抵抗化を示した。窒素と水分の存在が鍵と思われるが, 詳細は検討中である。XRD および XPS 測定より, Ga 原子の ZnO 中への拡散と残留 Ga₂O₃ 粒子の除去を確認している。

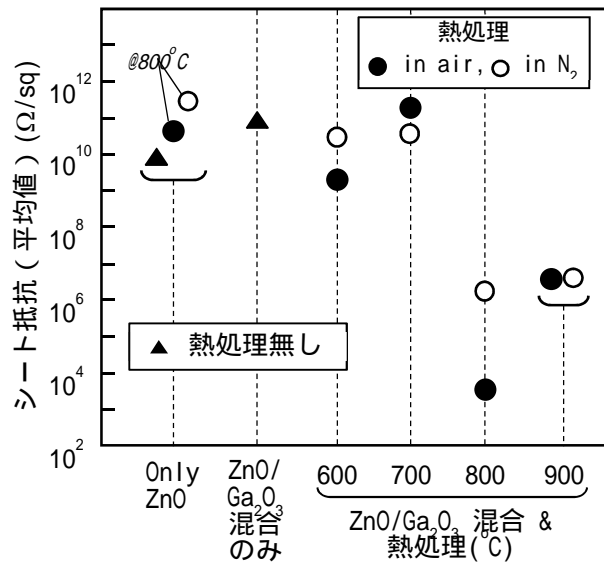


図6 Ga ドープによる低抵抗化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshida Toshiyuki, Maruful Islam Md, Fujita Yasuhisa	4. 巻 18
2. 論文標題 Trial of Ga-doping on ZnO Nanoparticles by Thermal Treatment with Ga ₂ O ₃ Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 12~17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2020.12	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 吉田俊幸, Islam Md Maruful, 藤田恭久
2. 発表標題 ZnOナノ粒子層伝導特性の向上 ~Gaドーブの試み~
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田俊幸, Islam Md Maruful, 藤田恭久
2. 発表標題 ZnOナノ粒子層の低抵抗化のための熱拡散型Gaドーブにおける熱処理雰囲気の影響
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sho Kasui, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita
2. 発表標題 Formation of P- and N-type Conductive ZnO Nanoparticle Layers Using Spraying and Evaporation Drying Methods
3. 学会等名 29th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 賀須井渉, 吉田俊幸, 藤田恭久
2. 発表標題 スプレー法および蒸発乾燥法による酸化亜鉛ナノ粒子層の形成と電気伝導特性の評価
3. 学会等名 ナノ学会 第15回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 賀須井渉, 吉田俊幸, 藤田恭久
2. 発表標題 スプレー法および蒸発乾燥法により形成された酸化亜鉛ナノ粒子層の電気伝導特性評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Md Maruful Islam, Shou Kasui, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita
2. 発表標題 Examination of Spraying Conditions for ZnO Nanoparticle Layer Formation Processes
3. 学会等名 Examination of Spraying Conditions for ZnO Nanoparticle Layer Formation Processes”, 第19回IEEE広島支部学生シンポジウム (HISS 19th)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Islam Md Maruful, Atsuya Tabuchi, Toshiyuki Yoshida, and Yasuhisa Fujita
2. 発表標題 Trial of the Ga doping to the Sprayed ZnO Nano-Particle Layers by mixing and annealing with Ga2O3
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 賀須井渉、糸原大貴、吉田俊幸、藤田恭久
2. 発表標題 スプレー法および蒸発乾燥法による酸化亜鉛ナノ粒子層の形成と評価
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sho Kasui, Daiki Itohara, Toshiyuki Yoshida, and Yasuhisa Fujita
2. 発表標題 P-Channel and N-Channel Transistor Operations on Sprayed and Deposited ZnO Nanoparticle Layers
3. 学会等名 The 9th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials (IWZnO2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 吉田俊幸, Islam Md Maruful, 藤田恭久
2. 発表標題 ZnOナノ粒子への熱拡散型Gaドーピングにおける熱処理雰囲気の影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Md Maruful Islam, Yoshida Toshiyuki, Fujita Yasuhisa
2. 発表標題 Study on the thermal-diffusion-type Ga-doping in ZnO nanoparticles aiming for TFT channel application
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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
研究 分担 者	藤田 恭久 (Fujita Yasuhisa) (10314618)	島根大学・学術研究院理工学系・教授 (15201)	