

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14131

研究課題名（和文）ナノインクから作製した金属電極の仕事関数評価と金属-半導体のコンタクト制御

研究課題名（英文）Work function measurements of printed silver electrode for control of metal/semiconductor contact performance

研究代表者

斉藤 大志（Masashi, Saitoh）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：70611317

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ナノインクを基盤材料とし電子素子（ダイオード、配線など）を印刷により形成する技術、“印刷エレクトロニクス”が注目されている。印刷エレクトロニクスの電極形成用途では、電極と半導体間における電気的接触の評価が重要であるが、ナノインクを焼成し電極形成する際の残存有機物や界面形成は電気的接触に大きな影響を与える。本研究では、銀ナノインクを用いてシリコン基板上に銀電極を形成したショットキーバリアダイオードを作製した。そして、作製した電極の特性や焼成条件がダイオードの電気特性に与える影響について、電流-電圧計測や界面の電子顕微鏡観察、さらにケルビンプローブ力顕微鏡を用いた計測により明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、印刷エレクトロニクスを用いてダイオードを作製し、その特性評価を行う中で、ナノインクから作製した金属電極の仕事関数がバルク金属と異なる値を有していることを明らかにした点にある。また、産業界で注目されている印刷エレクトロニクス技術の実用化に向けて、印刷エレクトロニクスで作製したデバイスの評価方法を確立した点は、材料メーカーと装置関連メーカー、研究機関も交えた連携を加速させ、印刷エレクトロニクスを基盤技術とした新たな研究展開につながる点で社会体意義がある。

研究成果の概要（英文）：Understanding and engineering of the junctions formed at the contact interface between metallic electrodes and semiconductor materials are key elements in modern electronic devices. Recently, as one of alternative to traditional technology, the printed electronics has been emerged for making the practical devices using conductive inks. However, despite much effort over the decades, the junctions formed at the contact between a printed electrode and a semiconductor remains a crucial challenge. In this study, the fabrication of the Schottky barrier diode with the silver nanoparticulate electrode was demonstrated, where the silver electrode was formed through the printing of the silver nanoink on p-type silicon. For understanding of the interface between silver electrode and p-type silicon, I-V measurements, SEM and Kelvin probe force microscopy measurements were demonstrated to investigate the possible mechanism of the increment of the Schottky barrier height in the diodes.

研究分野：機能性材料科学

キーワード：銀ナノ粒子 ナノインク 印刷エレクトロニクス ショットキーバリアダイオード 仕事関数 ケルビンプローブ力顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 本研究課題の背景

仕事関数は、物質から1個の電子を取り出し、無限遠方まで引き離すのに必要な最小のエネルギーと定義され、物質固有の値である。仕事関数の値を用いて、様々な金属-半導体デバイスは設計・作製されている。このようなデバイスでは、金属-半導体間での電子のやりとりによってその特性が決まるが、金属-半導体間の電氣的コンタクトを制御する方法としては、半導体へのドーピングやバッファ層の導入などによって半導体のフェルミ準位を調整する手法が主流であった。しかし、従来の方法は、調整幅が小さい上に、禁制帯幅の広い半導体には対応できず、次世代パワー半導体を用いたデバイス創製に向け、金属-半導体間の電氣的コンタクトを制御するための新しい手法が求められている。

#### (2) 本研究課題の動機

昨今、印刷エレクトロニクスと呼ばれる技術が注目されている。印刷エレクトロニクスは、金属ナノインクを用いて配線形成、電極形成、接合を行う技術で、様々な研究開発が進められている。この印刷エレクトロニクスにおいても、金属-半導体間の電氣的コンタクトは重要な課題である。例えば、金属と半導体の電氣的コンタクトにはショットキー接触とオーミック接触があり、理想的には金属の仕事関数と半導体のフェルミ準位によって決まる。これまで、半導体側の改良によって電氣的コンタクトを制御する試みは行われてきた。しかし、「金属電極の仕事関数は金属種によって決まる」ため、電極側の改良による金属-半導体界面のコンタクト制御はほとんど行われてこなかった。その一方、金属ナノ粒子がバルク金属と異なる仕事関数を有することが知られている。そこで本研究課題では、金属-半導体界面に意図的にナノ粒子を配置させることで、金属-半導体間の電氣的コンタクトを制御することが可能なのではないかと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、金属ナノ粒子の仕事関数がバルク金属の値よりも大きいという性質を活用し、金属電極の仕事関数を制御するための手法を確立することである。これまで金属電極の仕事関数を制御する取り組みは行われてきたが、従来型の手法は金属電極表面の組成制御が主であり、この方法では仕事関数を大きく変化させることはできなかった。本研究課題では、金属ナノインクを用いて金属電極を作製することで、仕事関数を大きく変える手法の開発に取り組む。金属電極の仕事関数が制御できれば、金属-半導体コンタクトのエネルギー損失を抑制できるため、低電圧駆動が求められるデバイスの回路形成において有効な技術となる。また、印刷法を用いた電極形成が可能なることから、IoTセンサーやペーパーエレクトロニクスといった次世代、次々世代のデバイスにおいても有効な手法であると考えられる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 銀ナノインクの作製と電極形成

まず、銀ナノ粒子の合成と銀ナノインクの作製に取り組んだ。次に、作製した銀ナノインクを用い印刷方式によってp型シリコン基板上へ電極パターンを作成し焼結(300℃)によって電極形成した。形成プロセスの概念図を図1に示す。合成した銀ナノ粒子や、銀ナノインクから作製した電極は、電子顕微鏡(TEM、SEM)を用いた評価を行った。また、作製した電極の電氣的特性の評価を並行して行い、電極形成条件の最適化について検討した。

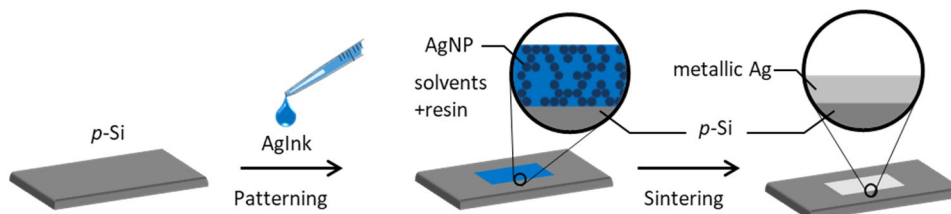


図1. 銀ナノインクを用いた印刷方式による電極パターン作成と電極形成の概念図

#### (2) 銀/p型シリコン界面の電氣的コンタクトの評価

電極形成と並行して銀/p型シリコン界面の電氣的接触の評価に取り組んだ。具体的には、p型シリコン基板上に銀電極を形成することでダイオードを作製した。その電流-電圧特性とSEMなどによる電極表面や金属/半導体界面の形態観察および成分分析を行った。

#### (3) 銀電極の仕事関数の評価と制御

印刷法で作製した銀電極の仕事関数評価に取り組んだ。さらに、電極形成条件の違いが銀電極の仕事関数にどのような効果があるか検証した。仕事関数の評価にはケルビンプローブ力顕微鏡を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 研究の主な成果

##### 銀ナノ粒子の合成と銀ナノインクの作製

銀ナノ粒子は、既存の報告を参考に合成した(図2a)。銀錯体を表面被覆分子であるアミンと混合し、1-オクタデセン中で加熱することで銀ナノ粒子を得た。TEM 観察(図2b)より、銀ナノ粒子の直径はほぼ均一であった(平均直径:8.7 nm)。次に、遊星混合装置を使用して、銀ナノ粒子を有機溶剤と増粘剤であるエトセルと混合することで銀ナノインクを得た(図2a)。図2cに作製した銀ナノインクの熱重量分析結果を示す。熱重量変化より、銀ナノインクの重量は加熱によって2段階で減少していることが分かる。最初の86の重量減少(-47.8 wt%)は、溶媒の蒸発に対応し、次の247の重量減少(-17.9 wt%)は、エトセルと銀ナノ粒子の表面被覆分子の熱分解によるものと考えられる。最終的な重量減少値より、銀ナノインク中の銀含有量は34.3 wt%であると決定した。さらに、示差熱分析では262-276に発熱ピークが見られた。これは銀ナノ粒子間での融着に由来しており、銀ナノ粒子から金属銀への変化が260付近で生じることを示している

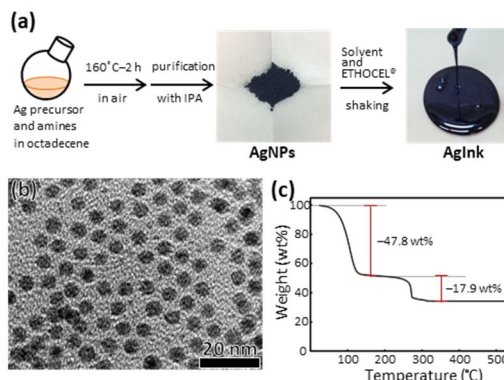


図2. 銀ナノ粒子と銀ナノインクの作製 (a) 銀ナノ粒子の合成と銀ナノインクの作製工程、(b)銀ナノ粒子のTEM像、(c)銀ナノインクの熱重量分析

##### ショットキーバリアダイオードの作製とその電流-電圧特性

熱重量分析の結果より、銀ナノインクを用いた電極形成は300で行うこととした。電極の膜厚とシート抵抗値から見積もった銀電極の比抵抗率は、 $2.0 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ であった。これは、金属銀の比抵抗率( $1.6 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ )よりも1桁高い値であるが、電極として十分低い電気抵抗を有していることが確かめられた。次に、銀ナノインクを用いてp型シリコン基板上にスキージ法でパターニングし、300で焼成して銀電極を形成した(設計サイズ: $0.15 \times 0.15 \text{ cm}^2$ )。このような半導体基板上に金属電極を形成したデバイスはショットキーバリアダイオード(SBD)と呼ばれる。図3aにSBDの電流-電圧測定(I-V測定)の概念図を示す。作製した銀電極のp型シリコンを挟んで反対側にアルミニウムのオーミック電極を真空蒸着により作製した。図3bに焼成時間(5、7.5、10、15、30分)を変えて作製したSBDのI-V測定の結果と銀電極の顕微鏡写真を示す。銀電極の顕微鏡写真より、銀電極の焼成による形状変化はないことが分かる。また、I-V測定より、順方向電流が指数関数的に増加している一方、逆方向電流の変化は順方向電流に比べて非常に僅かであった。これは、SBDに典型的な挙動であり、印刷方式でも良好なSBDが形成可能であることを実証できたといえる。作製したSBDの印加電圧3Vにおける整流比(順方向電流と逆方向電流の比)は焼成時間とともに増加し最大で $1.60 \times 10^3$ となった。これは真空蒸着で作製したSBDの整流比( $2.04 \times 10^2$ )よりも高く、このような高い整流比が得られた要因を明らかにするために熱電子放出モデルに基づく解析を行った。解析の結果、印刷方式で作製したSBDのショットキーバリア高さが理論値よりも高いことが要因であると分かり、作製した電極の特性によってショットキーバリア高さが変調を受けていると考えられる。

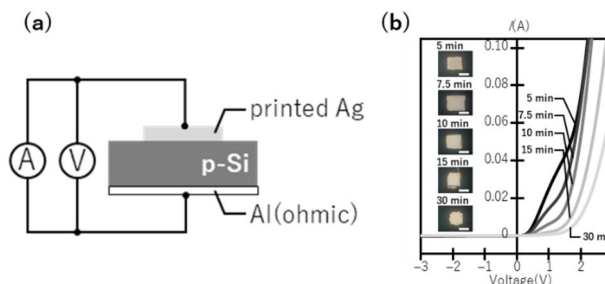


図3. 作製したショットキーバリアダイオードの電流-電圧測定 (a)測定のセットアップ、(b)焼成時間(5-30分)に伴うI-V特性の変化(図中の写真は銀電極スケールバー:1mm)

##### 銀/p型シリコン界面のSEM観察

作製したSBDの特性を明らかにするために、銀/p型シリコン界面のSEM観察を行った。各焼成時間で作製した銀電極の表面SEM像を図4に示す。焼成時間5分の試料像(図4a)より、銀ナノ粒子は溶融および結合し、焼結によるネットワーク構造を形成していることが分かる。焼成時間7.5分(図4d)では、銀ナノ粒子の焼結がさらに進行し、100-200nmサイズの細孔が観察された。これは、銀ナノ粒子の表面被覆分子の燃焼によるガス放出に起因すると考えられる。その後、さらに焼成時間を延ばしても銀電極表面の形態に大きな変化は観察されなかった(図4g、j、m)。また、断面SEM像(図4b、e、h、k、n)からは、銀電極内部には表面と同様に細孔が存在する

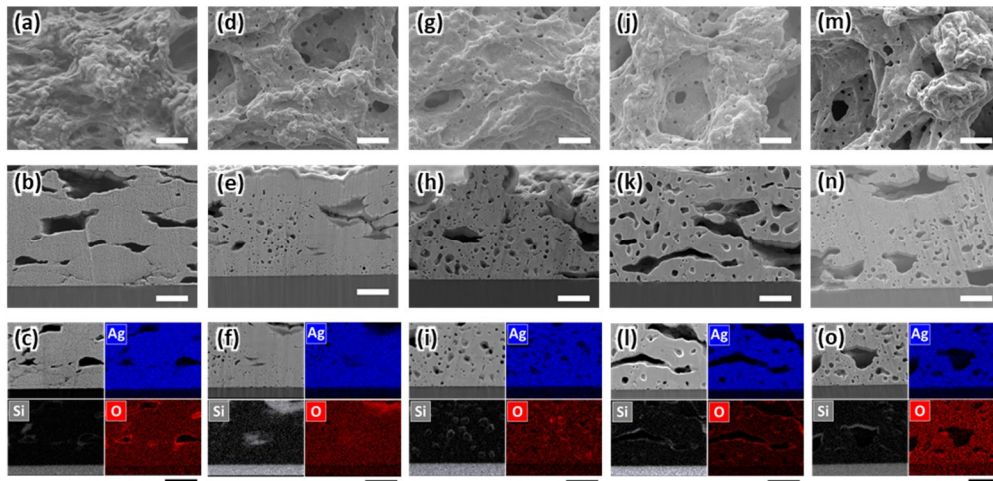


図4 .作製したショットバリアダイオードの銀電極および銀 / p 型シリコン界面の SEM 像 焼成時間 : (a-c)5 分、(d-f)7.5 分、(g-i)10 分 (j-l) 15 分、(m-o)30 分、(a、d、g、j、m)銀電極の表面 SEM 像、(b、e、h、k、n) 銀 / 型シリコン界面の断面 SEM 像、(c、f、i、l、o)EDX による元素マッピング (Ag、Si、O) スケールバー : 2  $\mu\text{m}$

ことが分かり、細孔の発生によって電子の移動が妨げられ、これが比抵抗率上昇の要因と考えられる。一方、界面近傍では銀電極は p 型シリコン基材と接続し、滑らかな銀/p 型シリコン界面を形成していることが分かった。また、断面の EDX 元素マッピング (図 4c、f、i、l、o) からは、銀/p 型シリコン界面における酸化物層や合金層の存在は確認できなかった。

#### 銀電極の KPFM 計測による仕事関数評価

印刷方式で作製した SBD の I-V 測定より、SBD のショットキーバリア高さが理論値よりも高いことが分かった。一般的な SBD のショットキーバリア高さは、金属電極の仕事関数と半導体のフェルミ準位から決まる。つまり、理想的な SBD を仮定した場合、p 型シリコンは一定のフェルミ準位を有しているため、電極の仕事関数が変化しているのではないかと考え検討を行った。具体的には、ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) を行い銀電極の仕事関数を見積もった。実験のセットアップを図 5a に示す。サンプルはピエゾステージ上に配置され、カンチレバーの先端に取り付けられたプローブ (PtSi) によってスキャンされる。プローブをサンプルに近づけ、サンプル表面に沿って走査することで、表面の凹凸像を取得する。同時に KPFM を用いて各測定点の表面電位像を取得することが可能である。試料は、図 5b に示すように、p 型シリコン基板上に形成した銀電極をカーボンテープに転写することで作製した。

図 5c - g は各焼成時間における試料表面の凹凸像を示している。焼成時間に伴う形態変化は、SEM 観察の結果とよく一致している。一方、焼成時間に伴って表面が平坦化する傾向がみられたが、表面粗さは 3.8 nm 以下にはならず、これは、銀ナノ粒子が銀/p 型シリコン界面に存在し電氣的コンタクトに参与している可能性を示唆している。また、図 5h-l は銀/p 型シリコン界面における銀電極の表面電位像を示している。焼成時間と共に表面電位の分布は均一化し、焼成時間 30 分の試料では、表面電位はどの測定点でもほぼ同じであった。次に、金 (仕事関数 : 5.10 eV) を参照試料とし、得られた表面電位から銀電極の仕事関数を見積もった。その結果、印刷方式で作製した銀電極の仕事関数は、真空蒸着で作製した電極の仕事関数よりも総じて大きいことが明らかとなった (5 分 : 4.49 eV、7.5 分 : 4.79 eV、10 分 : 4.71 eV、15 分 : 4.87 eV、30 分 : 4.93 eV、真空蒸着 : 4.68 eV)。このような理想的な銀電極の仕事関数からの違いは、銀ナノインクから作製した電極の特性であると考えられる。既存の研究より、銀ナノ粒子の仕事関数は金属銀の仕事関数よりも高いことが知られている。今回の結果で示された仕事関数の増加についても銀ナノ粒子が銀電極中に存在することが要因であることを示唆している。実際、銀電極の SEM 観察および凹凸像は、SBD の銀/p 型シリコン界面に銀ナノ粒子が存在することを示している。銀ナノ粒子の存在を考慮することで、銀/p 型シリコン界面における空乏層幅の変化から、ショットキーバリア高さの増加についても定性的な解釈が可能なのではないかと考えている。

#### (2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

印刷エレクトロニクス分野では、金属 / 半導体界面における導電特性や界面構造の評価は手つかずの課題となっていた。本研究課題では、印刷エレクトロニクスの手法で作製したダイオードの電気的特性を評価する手法の確立やデータ解析に関して一定の成果を上げることができた。これまでのナノインクを用いた先行研究は、金属電極形成 130 件に対し金属電極の仕事関数制

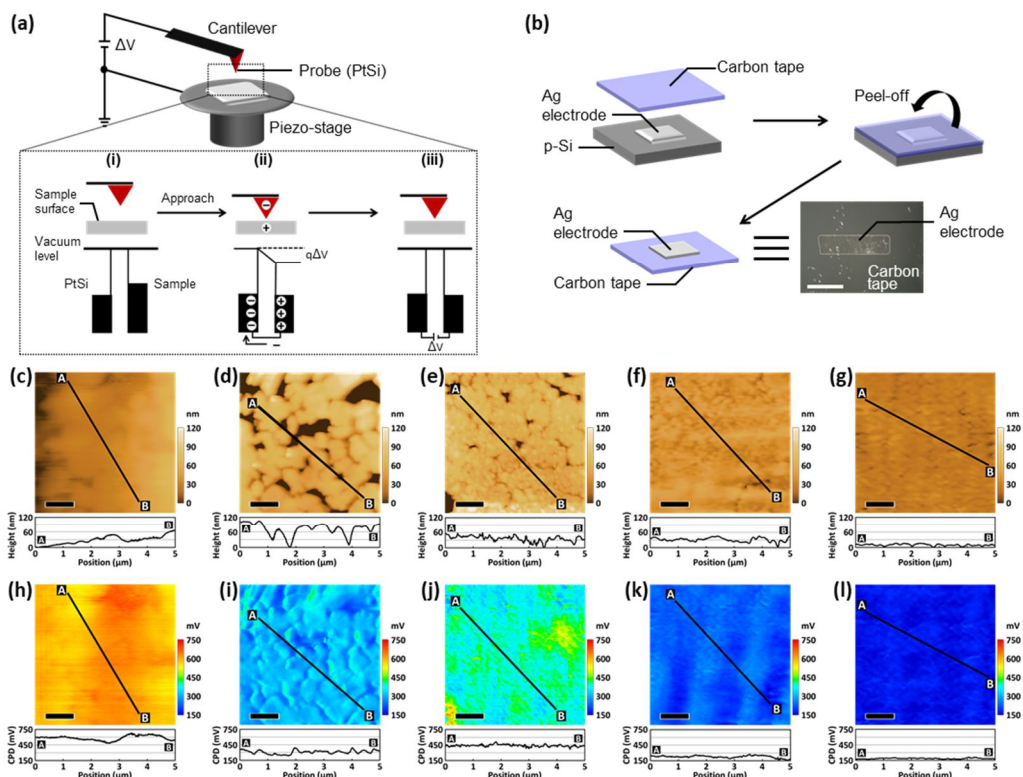


図5．銀電極のKPFM (a) KPFMによる表面電位の計測:(i) 試料表面へプローブを近づける、(ii) プローブと試料表面間の電位差( $q \cdot V$ )に起因する静電気力を検出する、(iii) 静電気力を解消するように印加する外部電圧を調整する、(b) KPFM測定用試料の作製方法( 図中写真の点線は、カーボンテープに転写された銀電極を表す スケールバー: 1 mm ) 銀電極の(c-g)凹凸像および(h-l)表面電位像( スケールバー: 1  $\mu\text{m}$  ) 焼成時間: (c, h) 5分、(d, i) 7.5分、(e, j) 10分、(f, k) 15分、(g, l) 30分、図中の黒線は凹凸および表面電位プロファイルの計測範囲を表す

御0件であり( 報文数、SciFinder 調べ) 本研究成果は未だ達成されていない金属電極界面の制御に関する先駆的研究と位置づけることができる。さらに、本研究成果によって、現在、困難とされている禁制帯幅の広い半導体( 例えば、GaN や SiC ) 上への印刷エレクトロニクスによる電極形成や、そのコンタクト制御や評価への道筋をつけることができた。

### ( 3 ) 今後の展望

本研究課題では、半導体基材としてシリコンを用いた実証実験のみに注力して行った。本研究課題で用いた試料作製法や評価法の汎用性を検証するために、他の半導体基材を用いた実証実験を行う必要があると考えている。一方、金属/半導体界面のコンタクト制御を試みる中で、金属/半導体界面にナノ粒子層を挿入することで、作製したダイオードの整流特性が大幅に向上するなどの新たな知見も得られた。静電容量測定などを組み合わせながら、その要因についても今後検討していきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 0件）

1. 著者名 斉藤大志、柏木行康、玉井聡行	4. 巻 58
2. 論文標題 Agナノインクを用いて作製したAg/Siショットキー接触：焼成条件が電気特性に及ぼす影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 75-78
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 斉藤大志、柏木行康、玉井聡行	4. 巻 93
2. 論文標題 静的光散乱法によるナノスケール構造解析 - ナノ材料の“大きさ”や“形”を評価する	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 329-334
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 斉藤大志、柏木行康、玉井聡行	4. 巻 57
2. 論文標題 Agナノインクを用いたSiウエハ上への電極形成：Ag/Siショットキー接触の評価	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 第28回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集	6. 最初と最後の頁 371-374
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11486/mes.28.0_371	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 斉藤大志、玉井聡行
2. 発表標題 Agナノインクより作製したAg/Siショットキーバリアダイオード：焼成条件がダイオード特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 斉藤大志, 柏木行康, 玉井聡行
2. 発表標題 Agナノインクを用いて作製したAg/Siショットキー接触: 焼成条件が電気特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第29回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斉藤大志, 柏木行康, 玉井聡行
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子におけるラマンスペクトルの時間変動解析
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斉藤大志, 玉井聡行
2. 発表標題 Time-series Analysis of Raman Spectra for Deducing the Adsorption Geometry of Poly(vinylpyrrolidone) Capping on Silver Nanoparticle
3. 学会等名 沖縄コロイド2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斉藤大志, 柏木行康, 玉井聡行
2. 発表標題 Agナノインクを用いたSiウエハ上への電極形成: Ag/Siショットキー接触の評価
3. 学会等名 第28回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斉藤大志、柏木行康、玉井聡行
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子のラマン分光分析
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斉藤大志、柏木行康、玉井聡行
2. 発表標題 ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子分散液のレオロジー特性
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------