

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870448

研究課題名(和文) ZnO系ナノ粒子を用いた塗布型トランジスタ実現のための基礎的検討

研究課題名(英文) Basic investigation aiming for realization of thin film transistors using sprayed ZnO nano-particle layers

研究代表者

吉田 俊幸 (Yoshida, Toshiyuki)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：50335551

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)：ガス中蒸発法で作製したZnOナノ粒子をガラス基板上に塗布し、n型およびp型のZnO薄膜の形成に成功した。またこの塗布膜のみを用いてpn接合ダイオードや、n-チャンネルおよびp-チャンネル薄膜トランジスタ(TFT)を作製した。これは世界で初めての試みである。

これにより、従来の集積回路技術を活かしたまま、より幅広い基板材料や表面形状など、粒子層が形成可能なあらゆる場所へ電子回路を作り込めることを示した。また今回用いた粒子層の形成法は、滴下法、スプレー法、沈殿堆積乾燥法である。これらは設備投資や製造コストが極めて低い手法であり、全国に多数ある中小企業も参画できる技術である。

研究成果の概要(英文)：The n-type and the p-type ZnO layers were successfully obtained using ZnO nano-particles (NPs) synthesized using the arc-discharge-mediated gas evaporation. And, we achieved the world's first pn diodes and p-channel and n-channel thin film transistors (TFTs) using only ZnO NPs. By using these techniques, it was shown that the integrated circuits (ICs) with the conventional gate logic rules can be formed on the various kinds of substrates; i.e. the various materials and/or surface morphologies. In this study, the drop casting, the spraying and the liquid-phase precipitation deposition methods were tried. These methods have a possibility to achieve the extremely low capital investment and low process cost, which can make many small and medium-sized enterprises participating in this field.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：ZnOナノ粒子 塗布法 p型伝導 TFT

1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者が所属する研究グループでは、最近、世界で初めて導電性を制御した窒素ドープ酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子を得、これをガラス基板上に「塗布する」という極めて簡便かつ低コストな手法により、高輝度な近紫外線 LED を実現した。この同じナノ粒子層をトランジスタ作製技術へ応用することは、ナノ粒子 LED を自己発光型アクティブ・マトリックス・ディスプレイへと発展させ、ディスプレイ産業における常識を覆すプロセスの簡便さと低コスト性を実現する可能性へと繋がる。また同時に、脱レアメタルおよび低環境負荷にも貢献することが期待できる。

(2) ZnO 系半導体材料の分野では、プロセス上、酸素欠損により n 型化してしまい、 p 型伝導層を得ることが難しいという問題がある。当研究グループが開発した ZnO ナノ粒子を用いることで p 型伝導層を得られることを示すことは、学術的にも、また今後のデバイス応用にも、極めて重要な成果となる。

2. 研究の目的

(1) 当研究室で開発したガス中蒸発法を用いた窒素ドープ ZnO ナノ粒子の生成において、生成条件と窒素濃度の関係を調べ、窒素濃度と、粒子層化した際の伝導特性 (伝導型、キャリア濃度、移動度など) との相関を調べる。

(2) ZnO ナノ粒子を用いた pn 接合構造の形成とその特性評価を行う。

(3) ZnO ナノ粒子をチャネルとする n 型および p 型の薄膜トランジスタ (TFT) を試作する。

3. 研究の方法

(1) ZnO ナノ粒子は当研究グループで開発したガス中蒸発法により生成する。チャンパー内の圧力やアーク電流を制御することで粒子中の窒素濃度を制御できる。ここでは窒素ドープ量を高める条件と、窒素ドープを極力抑える条件の 2 種類を選んだ。

(2) 粒子層の形成には、 ZnO ナノ粒子の分散液 (粒径 200-300 nm) を作製し、滴下法、スプレー法、沈殿堆積乾燥法の 3 つの方法により、ガラス基板上へ ZnO ナノ粒子層を形成した。滴下法では、マイクロピペットを用いて 5 μ l の分散液を数 10 ~ 100 回、加熱した (500) ガラス基板上へ滴下することで、~ 数 μ m の粒子層を形成した。スプレー法では、一般的な工芸用のエアブラシにより、30 ml の分散液を 500 回に分けて噴霧し、約 20 μ m

の粒子層を得た。ガラス基板の温度は、 p 型伝導を目指す窒素ドープ粒子層では 250 , n 型伝導を目指す粒子層では 500 とした。一方、沈殿堆積乾燥法では、大気中または減圧環境下で分散液中にガラス基板を浸漬し、自然乾燥により粒子層を形成した。

(3) 構造評価には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM)、光学特性評価にはフォトルミネッセンス (PL) 測定、化学的組成評価には X 線光電子分光 (XPS) 測定 (@北海道大学)、表面ポテンシャル評価にはケルビンプローブ (KFM) 測定、窒素原子濃度評価には熱伝導度検出法 (TCD, @島根県産業技術センター)、移動度の評価にはホール効果測定を行った。以上、注釈のない装置および評価法は島根大学の施設を利用した。

4. 研究成果

(1) SEM 観察により、滴下法、スプレー法、沈殿堆積乾燥法を用いることで、ガラス基板上へ ZnO ナノ粒子層が形成されたことを確認した。

(2) 滴下法により形成した n - ZnO ナノ粒子層に熱プレス (300 , 900kg/cm²) を施すことで、粒子層のシート抵抗は 10^{12} Ω 台から 10^8 Ω 台にまで低減することができ、また移動度は 0.2 cm²/Vs から 3.7 cm²/Vs まで増加させることができた。XPS 測定、KFM 測定、PL 測定などによる評価結果から、熱プレスにより粒子層表面近傍の表面ポテンシャルが低減することや、各粒子表面の欠陥が減少すること (粒子表面の OH 基の酸素原子が O 空孔を補償したと考えている) を確認した。これらの粒子層をチャネルとする TFT を試作したところ、熱プレス前の粒子層では極めて貧弱なトランジスタ特性しか得られなかったが、熱プレスを行った粒子層では、ドレイン電流に明確なゲート制御性が現れ、大幅な改善が確認できた。しかし、トランジスタとしての性能はまだ低い結果となった。

(3) スプレー法により形成した ZnO ナノ粒子層では、SEM 観察より、滴下法と比べて比較的に密な膜が出来ることが分かった。滴下法では、ある程度まとまった量の分散液が一気に沸騰・蒸発することを繰り返すため、膜中に空孔が生じてしまうが、スプレー法では霧状の分散液が基板表面で蒸発して ZnO ナノ粒子層を形成していくため、このような結果となったと思われる。またこれにより、滴下法では熱プレスによりシート抵抗の大幅な改善が確認されたが、スプレー法ではそこまで顕著な変化は見られなかった。しかし抵抗値は、滴下法後に熱プレスを施した膜に匹敵する値を示したため、より簡便で品質の高い ZnO ナノ粒子層を得られることが分かった。

(4) ガス中蒸発法において、粒子中の窒素濃度が高い条件と低い条件でそれぞれ ZnO ナノ粒子を作製し、スプレー法によりガラス基板に塗布することで、それぞれ p 型と n 型の伝導特性を示す ZnO ナノ粒子層を、再現性良く形成できることを示した。ホール効果測定より、移動度とキャリア濃度はそれぞれ、p 型粒子層ではおよそ $5.0 \sim 7.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $2.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, n 型粒子層ではおよそ $0.18 \sim 0.74 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $7.0 \times 10^{15} \sim 5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となった。また、ガス中蒸発法の条件を変化させることで、得られる ZnO ナノ粒子中の窒素濃度を変えたところ、窒素濃度とキャリア濃度には相応の相関があることを確認した。これより、当研究室で作製された ZnO ナノ粒子には確かに窒素原子がドーピングされており、またアクセプターとして機能していることを確認した。

(6) スプレー法により、n 型粒子層上に p 型粒子層を形成し、ZnO ナノ粒子のみで pn 接合ダイオードを試作し、整流性を確認した。オールナノ粒子の ZnO で pn 接合の動作を確認したのは世界で初めてのことであり、しかしリーク電流が大きいことや、順方向電流の立ち上がり電圧が小さいことなど、解明すべき点は残っている。

(7) Si/SiO₂ 基板上に p 型または n 型 ZnO ナノ粒子層を形成し、さらにソース/ドレイン電極を形成することにより、バックゲート・デプレッション型の TFT を試作した。いずれも明瞭なゲート制御性を示し、さらにゲート電圧の極性より、キャリアの担い手が p 型粒子層を用いた TFT ではホール、n 型粒子層を用いた TFT では電子であることを確認した。ZnO ナノ粒子をチャネルに用いた TFT で、n-チャネル型および p-チャネル型のトランジスタを作り分けた例は世界で初めての試みであり、大変注目すべき結果である。

(8) 沈殿蒸発乾燥法による ZnO ナノ粒子層の形成も試みた。現段階では詳細な検証が進んでいないが、滴下法やスプレー法を凌ぐ電気的特性を持つ ZnO ナノ粒子層を得られる可能性が示唆された。例えば SEM 観察からはより緻密な粒子層が得られることや、シート抵抗で数桁の低抵抗化が達成できる可能性を見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Toshiyuki Yoshida, Kazato Shinohara, Daiki Itohara, and Yasuhisa Fujita, "Effects of thermal pressing on ZnO

nanoparticle layers deposited by drop casting", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **14** (2016) pp.175-178, 査読有.

〔学会発表〕(計 10 件)

Daiki Itohara, Toshiyuki Yoshida, Yasuhisa Fujita, "Realization of thin-film-transistors with channel regions formed by sprayed n-type and p-type ZnO nano particle layers", 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama International Conference Center (Toyama), Japan, Nov.10-13 (2015)

糸原大貴, 篠原風人, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「塗布法による酸化亜鉛ナノ粒子層 pn 接合の作製と評価」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川) 2015/3/11-14.

篠原風人, 糸原大貴, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「滴下法により形成した ZnO ナノ粒子層の MES-FET 応用のための基礎的検討」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川) 2015/3/11-14.

糸原大貴, 篠原風人, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「エアブラシを用いた塗布法により作製した酸化亜鉛ナノ粒子層の電気伝導特性の評価」, 第 16 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム, 広島市立大学 (広島) 2014/11/15-16.

糸原大貴, 篠原風人, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「エアブラシを用いた塗布法による n 型および p 型酸化亜鉛ナノ粒子層の作製と評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 (札幌) 2014/9/17-20

篠原風人, 糸原大貴, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「ZnO ナノ粒子を用いたトランジスタ作製技術の基礎研究」, 2014 年度応用物理学会中国四国支部 若手半導体研究会, レインボープラザ (松江) 2014/7/27

篠原風人, 糸原大貴, 吉田俊幸, 藤田恭久, 「薄膜トランジスタ応用を目指した n 型酸化亜鉛ナノ粒子層の作製と評価」, 2014 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 島根大学 (松江) 2014/7/26

糸原大貴, 篠原風人, 吉田俊幸, 藤田

恭久,「エアブラシを用いた吹付け法による酸化亜鉛粒子層の作製と評価」, 2014 年度応用物理・物理系学会中四国支部合同学術講演会, 島根大学(松江) 2014/7/26

篠原風人, 糸原大貴, 吉田俊幸, 藤田恭久,「滴下法により形成した酸化亜鉛ナノ粒子層の電気的特性評価」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学 相模原キャンパス(神奈川) 2014/3/17-20.

篠原風人, 糸原大貴, 吉田俊幸, 藤田恭久,「塗布法による酸化亜鉛ナノ粒子層の作製」, 第 15 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム, 鳥取大学(鳥取) 2013/11/16-17.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 俊幸 (YOSHIDA, Toshiyuki)
島根大学・大学院総合理工学研究科・助教
研究者番号: 50335551

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

藤田 恭久 (FUJITA Yasuhisa)
篠原 風人 (SHINOHARA Kazato)
糸原 大貴 (ITOHARA Daiki)