

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810130

研究課題名(和文)湿式法によるp型TFTの創製

研究課題名(英文)Fabrication of p-type thin film transistor by molecular precursor method

研究代表者

永井 裕己(NAGAI, HIROKI)

工学院大学・先進工学部・助教

研究者番号：20559942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化銅プレカーサー溶液を用いて、ケイ素/二酸化ケイ素基板上に薄膜形成し、その薄膜のトランジスタ特性を調べた。調製した溶液を基板に滴下し、スピコート法で塗布、乾燥後にAr気流中で熱処理して、酸化銅薄膜を形成した。昇温速度、熱処理時間などの熱処理条件を種々検討し、約30 nmの膜厚の酸化銅薄膜を形成した。トランジスタ特性を半導体パラメータアナライザで調べた。形成した膜は、ゲートバイアスが-10 Vのときに高いオン/オフ電流比(ON/OFF比)がとれ、トランジスタとして動作した。このように、化学的湿式法でp型TFTの形成を達成した。実用化に向けては、さらに高いオン/オフ電流比が必要である。

研究成果の概要(英文)：Cuprous oxide is widely been researched and applied as p-type TFT, solar cell, photocatalyst and so on. Recently, the pure cuprous oxide thin-films were fabricated by heat treating of precursor films involving Cu(II) complexes, through the molecular precursor method developed by us. In this study, the precursor solution including Cu(II) complex with ligand of EDTA and propylamine were prepared. The precursor films were fabricated by spin-coating the precursor solution onto silicon substrate and pre-heating at 70 °C in air for 10 min. The precursor films were heated at 450 °C for 30 min in argon. The XRD pattern of the resultant thin film is assignable to cuprous oxide, including slight amounts of CuO and Cu. It showed a low on-off current rate, the current (ID) increases by the gate bias (VG) decreasing. Moreover, ID showed the region changing from linear to saturation while continuously increased the VDS. These results indicate that the devices work as a p-type TFT.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：分子プレカーサー法 薄膜 トランジスタ p型半導体 金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

テレビや携帯電話は、薄くて軽い綺麗なディスプレイと共に進化し、その発展にはディスプレイを駆動する電子回路の薄膜トランジスタ (TFT) の寄与が大きい。現在、量産されている液晶パネルの多くで使用されている駆動素子は、図1に示すように半導体層にアモルファスシリコン(a-Si)を用いた TFT である。a-Si TFT はスイッチング特性に優れており、これにより駆動する液晶パネルの用途は、携帯電話やデジタルカメラなどの小型ディスプレイから 30 型を超える大型液晶テレビまで幅広い。一方、半導体層を a-Si から InGaZnO₄ (IGZO) に置き換えると、電子の移動度が約 20~50 倍程度も高くなることが 2004 年に発見された^[1]。これをきっかけに、酸化物半導体を利用する TFT が活発に研究されている。

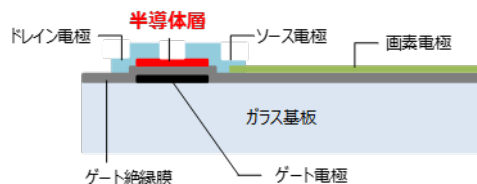


図1 一般的な TFT の構造

しかし、そのほとんどは n 型酸化物半導体を用いた TFT である。その理由は、金属酸化物の価電子帯が主に酸素の 2p 軌道で構成されており、p 型酸化物半導体の形成が困難なためである。また、p 型伝導が実現しても、ホールキャリアの電界効果移動度が小さいためトランジスタは動作できない。このため、安価な金属酸化物を用いて小型電子機器の CPU やメモリーに用いられる CMOS 回路 (n 型酸化物 TFT 半導体層と p 型酸化物 TFT 半導体層を相補的に配置した回路) の作成が困難である。CMOS 回路は、省電力で駆動する電子回路として重要であるものの、その駆動には $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の電界効果移動度が必要である。したがって、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上のホール移動度をもつ p 型酸化物薄膜の形成が必須である。これらの背景から 2008 年に物理的乾式法による p 型 Cu₂O を用いた TFT の作製が報告された^[2]。しかし、現在までに Cu₂O を含めて金属酸化物を用いた p 型 TFT の作製報告は数例に止まり、CMOS 回路を駆動できる p 型酸化物半導体層をもつ TFT 作製に至っていない。また本年、安価な薄膜作製法の湿式法による 1 例が報告されたものの、その薄膜のホール移動度は $0.001\text{-}0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低く、著者自らが言及しているようにホール移動度の改善が必須である^[3]。本申請者らは、研究室で独自に開発した化学

的湿式法の分子プレカーサー法によって、報告例の無かった p 型 Cu₂O 薄膜形成に成功し、先に報告した^[4]。分子プレカーサー法は、EDTA (エチレンジアミン-N, N, N', N', -四酢酸) などの汎用有機多座配位子をもつアニオン性錯体のアルキルアンモニウム塩を含むコーティング溶液を用いる。錯体がアルコール溶液中に単分散分子量で溶解しており、加水分解などの溶液反応は、長期的に起こらず、保存環境を制御しなくてもポットライフが長い。また、濃度調整による膜厚制御が容易などのいくつかの特徴を有する^[5]。さらに、錯体の分子設計は、溶液の性質だけでなく形成した酸化物薄膜の半導体特性にも大きく影響することを示してきた。

EDTA 配位子の Cu 錯体を含むプレカーサー膜を不活性ガス雰囲気中で熱処理して形成した薄膜は、PVD 法 (物理的乾式法) でも一般に形成困難な Cu や CuO を含まない Cu₂O 単一層であることを XRD や XPS で確認した。膜厚 50 nm の Cu₂O 薄膜は、高い透明性をもつ。特筆すべき点は、この Cu₂O 薄膜のホール移動度は $4.8 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ に達し、PVD 法で形成した Cu₂O 薄膜とほぼ同等の移動度を示すことである。この報告は、世界中の p 型酸化物 TFT の研究者から注目されており、化学、物理分野を問わず世界一流の学術誌 (*Chem. Soc. Rev.* (IF: 24.892) や *Appl. Phys. Lett.*) に次のように実名を含めて引用されている^[3, 6]。"For example, Nagai et al. has recently reported the synthesis of solution-processed p-type Cu₂O films with a Hall mobility of $4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by reacting a Cu(II) complex with ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetic acid and dibutylamine in ethanol. Although very promising, the applicability of this method in p-type TFTs has yet to be tested." また、上述の湿式法による TFT 作製に関する唯一の報告例においても、"To this end, Nagai et al. have recently developed a solution processing precursor based on Cu²⁺ complex with ethylenediamine-N, N, N', N'-tetraacetic acid and dibutylamine in ethanol and shown that the film is p-type Cu₂O with Hall mobility of $4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finally, improving the crystallinity of the Cu₂O films may also improve both the hole mobility as well as the on/off current ratio of the transistors." と引用されている。

以上のように、本申請者らが達成した分子プレカーサー法による Cu₂O 薄膜は分野を問わず世界中から注目されており、p 型酸化物 TFT 作製が期待されている。

2. 研究の目的

報告した Cu₂O 薄膜を用いて p 型酸化物 TFT の作製を試みる。また、分子プレカーサー溶液に含まれる配位子の設計がホール移動度にどのように影響するか調べるこ

が、高いホール移動度をもつ p 型酸化銅 TFT の形成に直結する。したがって、研究期間内においては、p 型酸化銅 TFT の作製と分子プレカーサー法による Cu_2O 薄膜形成メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

3. 1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cu-edta) の合成

500 mL ビーカーに純水 300 g を加え 75°C まで加熱した。そこに 11.7 g (40.0 mmol) の EDTA を攪拌しながら加え、白色懸濁溶液を得た。ここに 8.00 g (40.0 mmol) の酢酸銅(II) 一水和物を加え、 75°C を保ちながら 1 時間加熱攪拌し、青色透明溶液を得た。この溶液を室温まで放冷して、エバポレーターで約 40 g まで減圧濃縮し、結晶を析出させた。この結晶をろ紙 (ADVANTEC, No. 131) を用いて吸引ろ過し、純水で 3 回洗浄した。これをドラフト内で風乾することで 12.1 g の青色粉末 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$) を得た。

3. 2 EDTA を配位子とする酸化銅プレカーサー溶液 (S_A) の調製

100 mL 三角フラスコに $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (F.W. = 371.79) を 5.02 g (13.5 mmol) 測り取り、そこにエタノールを 5 g 加えた。この溶液を攪拌しながら、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物質質量 1 に対してジブチルアミンの物質質量が 2 となるようにジブチルアミン 3.50 g (27.0 mmol) 加え、1 時間加熱還流することで、 $\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$ の青色透明な酸化銅薄膜形成用プレカーサー溶液 (S_A) を得た。また、 S_A をエタノールで希釈して、 $\text{Cu}^{2+} = 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$ の青色透明な酸化銅薄膜形成用プレカーサー溶液 (0.3 S_A) を得た。

3. 3 プロピルアミンを配位子とする酸化銅プレカーサー溶液 (S_B) の調製

100 mL 三角フラスコにギ酸銅四水和物 (F.W. = 225.64) を 2.1 g (9.30 mmol) 取り、そこにエタノール 5 g 加えた。この溶液を攪拌しながら、ギ酸銅四水和物の物質質量 1 に対し、プロピルアミンの物質質量が 4 になるようにプロピルアミンを 2.2 g (37.2 mmol) 加え、1 時間攪拌し、 $\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$ の青色透明な酸化銅薄膜形成用プレカーサー溶液 (S_B) を得た。

3. 4 S_A と S_B の混合溶液 (S_{AB8}) の調製

S_A と S_B を質量比 1 : 8 となるようにスクリーン管瓶に加え、10 分間超音波攪拌して、 $\text{Cu}^{2+} = 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$ の濃青色な酸化銅薄膜形成用プレカーサー溶液 (S_{AB8}) を得た。

3. 5 Si/SiO₂ 基板上への酸化銅薄膜の形成

S_A ($\text{Cu}^{2+} = 0.3 \text{ mmol g}^{-1}$) を Si/SiO₂ 基板上に、マイクロピペッターを用いて 50 μL 滴下し、スピコート法 (1st step: 500 rpm-5 sec, 2nd step: 2000 rpm-30 sec) で塗布した。これを、乾燥機 (70°C) に入れ、10 分間プレヒートした後、青色透明のプレカーサー膜を得た。この

プレカーサー膜を 1.0 L min^{-1} の Ar 気流中 450°C で 15 分間熱処理して、酸化銅薄膜 (Sample A) を得た。 S_{AB8} を上記と同条件で塗布、熱処理 (熱処理時間 35 分間) して、酸化銅薄膜 (Sample B) を得た。また、 S_{AB8} を上記と同条件で塗布、熱処理 (熱処理時間 30, 35, 38, 40 または 45 分間) して、それぞれの酸化銅薄膜 (Sample C, D, E, F, G) を得た。

4. 研究成果

4. 1 銅酸化物 TFT の形成とデバイス結果測定

Sample A, B の XRD パターン (図 2) は、Sample A が Cu_2O と Cu の混合相、Sample B が Cu_2O と CuO の混合相であることを示した。

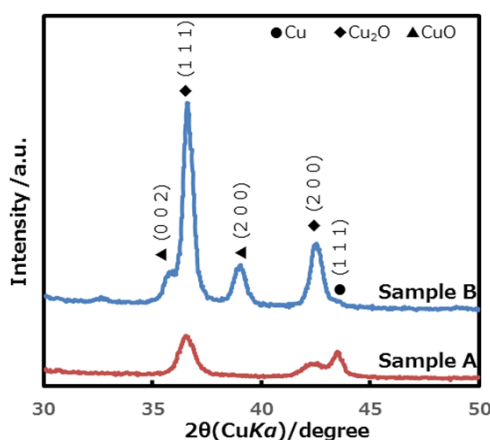


図 2 XRD patterns of Sample A and B

無アルカリガラス基板上に形成した場合、A は Cu_2O 単一相だった。したがって、 Cu_2O 薄膜の形成は、基板により熱処理条件の検討が必要であることがわかった。また、プロピルアミンを配位子とするプレカーサー溶液を混合した溶液を用いた場合、酸化が進むことがわかった。これは、プレカーサー溶液中の錯体で酸化反応を制御できることを示している。

形成したこれらの薄膜は、諏訪東京理科大学渡邊教授に送付し、ソースドレイン電極の形成と TFT デバイス性能の測定を依頼した。測定結果を図 3 に示す。

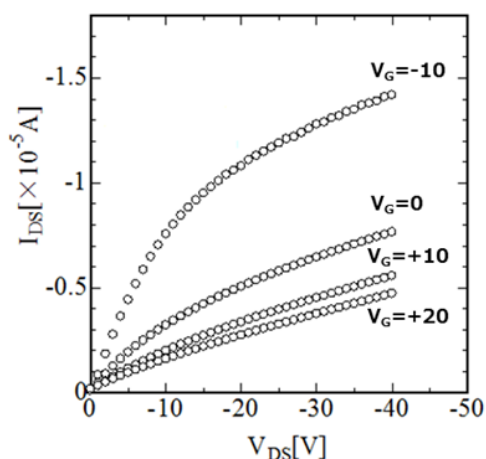


図 3 I_{DS} - V_{DS} 特性結果

Sample A は TFT として動作しなかった。一方で、Sample B は、 V_G の出力電圧によって V_{DS} と I_{DS} の依存関係が変化した。その TFT 特性は、高いドレインソース電流を示した。

4. 2 Si/SiO₂ 基板上への Cu₂O 単一相薄膜の形成と電気的特性の評価

Sample C-G の XRD パターンを図 4 に示す。薄膜の結晶構造は熱処理時間によって少しずつ酸化されることがわかった。

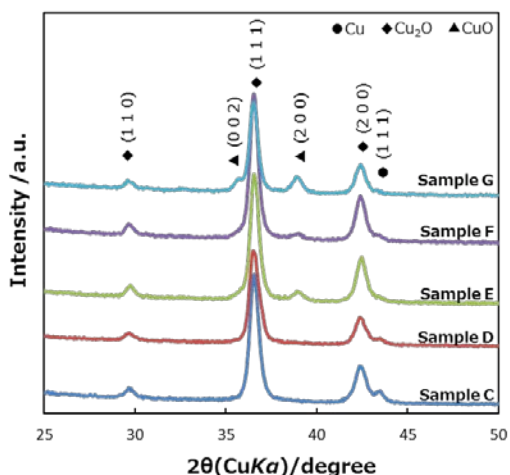


図 3 各熱処理時間での薄膜 XRD パターン

また、表 1 にこれらの薄膜の電気的特性測定結果を示す。

表 1 各熱処理時間による薄膜のホール測定結果

	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G
Heat treatment	30 min	35 min	38 min	40 min	45 min
Structure	Cu ₂ O + Cu	Cu ₂ O + Cu	Cu ₂ O + CuO	Cu ₂ O + CuO	Cu ₂ O + CuO
carrier mobility (cm ² /Vs)	1.45	20.7	14.3	7.3	10
carrier density (cm ⁻³)	5.3×10 ¹⁶	3.9×10 ¹⁵	3.0×10 ¹⁵	4.0×10 ¹⁵	7.0×10 ¹⁵

これらの薄膜の TFT デバイス性能を測定した。その結果を図 5 に示す。

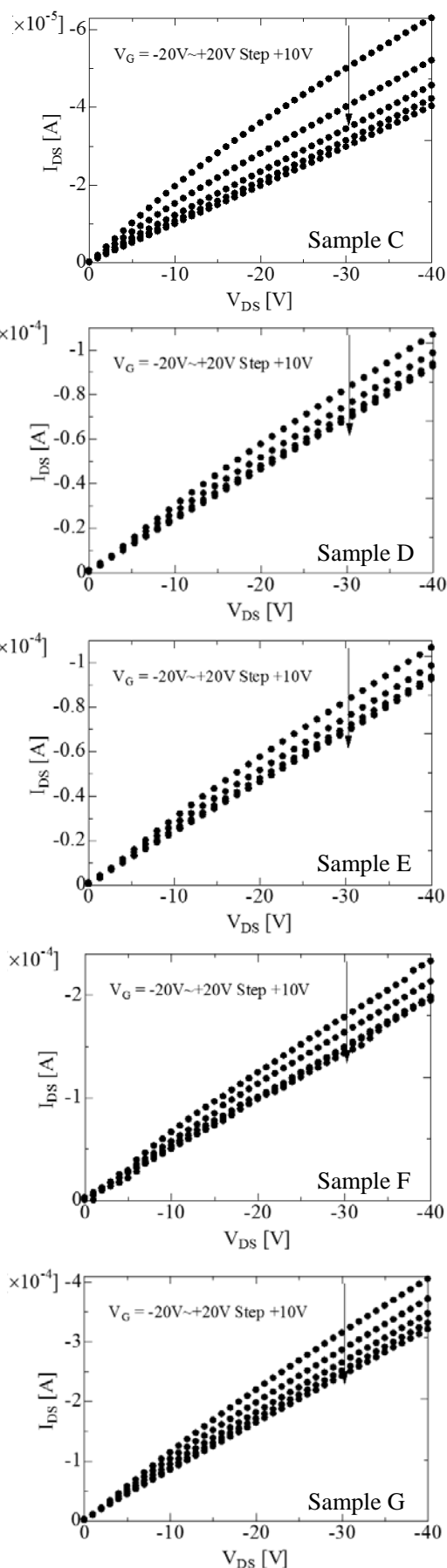


図 5 I_{DS} - V_{DS} 特性結果

TFT のデバイス性能測定結果より, キャリア密度や移動度に関係なく, Cu_2O 単一相の薄膜形成が TFT の特性を示すことに重要であることがわかった。また, 分子プレカーサー法で形成した Cu_2O を用いた TFT は, *p*-type TFT として作動する可能性を示した。今後は, 再現性の高い Cu_2O 単一相薄膜形成を検討する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) Daichi Taka, Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Ja-Soon Jang, Mitsunobu Sato and Tohru Honda, Fabrication of Ag dispersed ZnO films by molecular precursor method and application in GaInN blue LED, Phys. Status Solidi (a), vol. 214, issue 3, p.1600598, 2016 年 11 月 21 日
- (2) Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Takayuki Nakano, Mitsunobu Sato, Embedding of copper into submicrometer trenches in a silicon substrate using the molecular precursor solutions with copper nano-powder, Materials Letters, vol.182, pp.206-209, 2016 年 11 月 1 日
- (3) Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Yoshihisa Takahashi, Mitsunobu Sato, Photovoltaic lithium-ion battery fabricated by molecular precursor method, Functional Materials Letters, vol.9, no.3, art. ID 1650046, pp.1-4, 2016 年 6 月 16 日
- (4) Hiroki Nagai, Shohei Mita, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato, Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions, Materials Letters, vol.141, pp.235-237, 2015 年 2 月 15 日

[学会発表] (計 18 件)

- (1) Tomohiro Yamaguchi, Tatsuya Kobayashi, K. Tanuma, Hiroki Nagai, Takeyoshi Onuma, Mitsunobu Sato and Tohru Honda, Study on mist CVD growth of In_2O_3 , 2016 International Symposium on Novel and Sustainable Technology (2016 ISNST), Session A, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan, 6-7 October 2016
- (2) Hiroki Nagai, Hsiang-Jung Wu, and Mitsunobu Sato, Novel route to cuprous oxide thin films fabrication on glass substrate using molecular precursor, 2016 International Symposium on Novel and Sustainable Technology (2016 ISNST), Session A, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan, 6-7 October 2016
- (3) Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Takayuki

Nakano, Mitsunobu Sato, Embedding of copper into submicrometer trenches using the molecular precursor method, the 5th Advanced Functional Materials and Devices, 3B, Suzhou Industrial Park, Suzhou, China, 12-14 August 2016

- (4) Tatsuya Suzuki, Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato, The electrical properties of *p*-type LiCoO_2 thin films fabricated by molecular precursor method, Fifth International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM5), 01A, Kingsmills Hotel, Inverness, Scotland, UK, 10-14 July 2016
- (5) Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, and Mitsunobu Sato, Fabrication of Photovoltaic lithium ion battery using the molecular precursor method, Fifth International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM5), 01A, 5, Kingsmills Hotel, Inverness, Scotland, UK, 10-14 July 2016
- (6) Hiroki Nagai, Yoshihisa Takahashi, Tatsuya Suzuki and Mitsunobu Sato, Effects of active materials for the cathode of photovoltaic lithium-ion battery, Energy, Materials and Nanotechnology (EMN) Meeting on Photocatalysis, A, New York New York Hotel & Casino, Las Vegas, NV, USA, 21-24 November 2015
- (7) Daichi Taka, Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, Fundamental study on local surface plasmons in Ag-nanocrystallites ZnO films toward future applications in nitride-based LEDs, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), PC03, Kogakuin University, Hachioji, Tokyo, Japan, 1-2 November 2015
- (8) Ryosuke Goto, Keisuke Tanuma, Takumi Hatakeyama, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Mitsunobu Sato, Tohru Honda, Discussion of ZnO based film by mist CVD method using molecular precursor solution, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), PC29, Kogakuin University, Hachioji, Tokyo, Japan, 1-2 November 2015
- (9) Yoshihisa Takahashi, Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Mitsunobu Sato, Fabrication of photovoltaic lithium-ion battery with various cathodes, The 14th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-14), PB23, Kogakuin University, Hachioji, Tokyo, Japan, 1-2 November 2015
- (10) Hiroki Nagai, Tatsuya Suzuki, Takayuki Nakano, Mitsunobu Sato, Embedding of Copper into Trench of Si substrate using Molecular Precursor Method, 2015 International Symposium on Nano Science

- and Technology (2015 ISNST), Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan, 30-31 October 2015
- (11) Toru Honda, Hiroki Nagai, Shuhei Fujioka, Ryosuke Goto, Takeyosi Onuma, Tomohiro Yamaguchi and Mitsunobu Sato, Fabrication of (Ga, In)₂O_{3-x} films on GaN-based LED structures by molecular precursor method for near-UV transparent electrodes, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (12) Takeyoshi Onuma, Takashi Shibukawa, Daichi Taka, Kosuke Serizawa, Eriko Adachi, Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Ja-So Jang, Mitsunobu Sato, and Toru Honda, Study on spontaneous emission in nitride-based LEDs with Ag-nanocrystallites ZnO films fabricated by molecular precursor method, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (13) Hiroki Nagai, Tomohiro Yamaguchi, Takeyoshi Onuma, Ichiro Takano, Toru Honda, Mitsunobu Sato, Fabrication of copper thin films using the molecular precursor method, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (14) Tomohiro Yamaguchi, Keisuke Tanuma, Hiroki Nagai, Takeyoshi Onuma, Toru Honda, Mitsunobu Sato, Growth of group-III oxides by mist chemical vapor deposition and discussion on their growth mechanisms, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (15) Ryo Sano, Hiroki Nagai, Mitsunobu Sato, Thin film fabrication of tandem-structured Cu and titania by using molecular precursors, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (16) Tatsuya Suzuki, Reiji Kobayashi, Hiroki Nagai, Tohru Honda, Mitsunobu Sato, Fabrication of a p-type cuprous oxide thin film in air by the molecular precursor method, The 22nd International SPACC (the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry) symposium, University of Namibia, Windhoek, Namibia, 13-17 August 2015
- (17) Hiroki Nagai, Takayuki Nakano, Ichiro Takano, Tohru Honda, Mitsunobu Sato, Embedding of copper into trench of Si substrate by molecular precursor method, 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of Materials Research Society of Singapore (ICMAT2015), R: Novel Solution Processes for Advanced Functional Materials, Suntec Singapore, Singapore, 28 June - 3 July 2015
- (18) Keisuke Honma, Hiroki Nagai, Binggong Yan, Tohru Honda, Ichiro Takano, Li Lu, Mitsunobu Sato, Fabrication of copper-doped Li₄Ti₅O₁₂ thin films using the molecular precursor method, 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of Materials Research Society of Singapore (ICMAT2015), R: Novel Solution Processes for Advanced Functional Materials, Suntec Singapore, Singapore, 28 June - 3 July 2015
- [図書] (計 2 件)
- (1) Hiroki Nagai and Mitsunobu Sato, Molecular Precursor Method for Fabricating p-Type Cu₂O and Metallic Cu Thin Films, Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings (edited by Nikolay N. Nikitenkov), Chapter 1, pp.3-19, INTECH, 2017 年 3 月 8 日 (分担執筆 第 1 章)
- (2) Hiroki Nagai, Mitsunobu Sato, Highly Functionalized Lithium-Ion Battery, Alkali-ion Batteries (edited by Dongfang Yang), Chapter 6, pp.111-124, INTECH, 2016 年 6 月 1 日 (分担執筆 第 6 章)
6. 研究組織
- (1)研究代表者
永井 裕己 (NAGAI, Hiroki)
工学院大学・先進工学部・助教
研究者番号：20559942
- (2)研究分担者
佐藤 光史 (SATO, Mitsunobu)
工学院大学・先進工学部・教授
研究者番号：10154105
- (3)連携研究者
渡邊 康之 (WATANABE, Yasuyuki)
諏訪東京理科大学・工学部・教授
研究者番号：10339129