

透明・フレキシブルディスプレイの実現に向けた
イオン液体応用素子の研究

劉 洋

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科 情報機能素子科学研究室

指導教員 浦岡 行治 教授

2019年 3月 8日提出

略語一覧	3
第一章 緒言	4
1.1 はじめに	4
1.2 イオン液体	5
1.2.1 イオン液体の歴史と応用	5
1.2.2 イオン液体のタイプ	6
1.3 電気化学発光セル	7
1.3.1 背景	7
1.3.2 電気化学発光セルの駆動メカニズム	8
1.3.3 LEC の課題	10
1.4 ディスプレイ駆動素子	11
1.4.1 背景	11
1.4.2 EDLT の課題	12
1.5 本論文の構成	13
参考文献	14
第二章 電気化学発光セルの陰極電極が発光特性に与える影響	16
2.1 背景	16
2.2 LEC 作製プロセス	17
2.3 LEC 電気特性評価方法と LEC 電気特性	19
2.4 0 V-3 V-0 V スweep測定	19
2.5 1 V - 10 V 定電圧測定	23
2.6 3 V 定電圧測定	26
2.7 発光スペクトル測定	27
2.8 考察	28
参考文献	29
第三章 無機発光材料を LEC に混合したときの影響	30
3.1 背景 — 硫化亜鉛のハイブリッド発光	30
3.2 ZnS ナノ粒子の合成	31

3.3 ZnS ナノ粒子の評価.....	32
3.4 ZnS・SuperYellow ハイブリッドLECの作製プロセス.....	34
3.5 測定方法と結果.....	35
3.6 考察.....	38
3.7 まとめ.....	40
参考文献.....	41
第四章 FDTS 膜による非晶質 InGaZnO-EDLT 安定性の改善.....	42
4.1 背景.....	42
4.2 FDTS 膜の成膜方法及び評価.....	42
4.2.1 FDTS.....	42
4.2.2 IGZO と FDTS の成膜プロセス.....	43
4.3 EDLT の作製プロセス.....	45
4.4 EDLT の電気特性測定.....	48
4.4.1 EDLT 電気特性測定環境.....	48
4.4.2 EDLT 初期特性評価.....	49
4.4.3 EDLT サイクル測定.....	51
4.5 電圧無印加時の FDTS 膜の保護効果.....	53
4.5.1 サンプルの準備と実験方法.....	53
4.5.2 表面 XPS 分析.....	54
4.6 まとめ.....	58
参考文献.....	59
第五章 結論と今後の展望.....	60
5.1 本論文の総論.....	60
5.2 今後の課題と展望.....	62
研究業績.....	63
謝辞.....	64

略語一覧

AFM	原子力顕微鏡
CVD	化学的気相堆積
EB	電子ビーム
EDL	電気二重層
EDLT	電気二重層トランジスタ
EMIM-TFSI	1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチル スルホニル)イミド
FDTS	1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン
GB	グローブボックス
HOMO	最高被占軌道
IGZO	インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物
IL	イオン液体
IoT	物のインターネット
LEC	電気化学発光セル
LUMO	最低空軌道
OLED	有機発光ダイオード
P66614-TFSI	トリヘキシルテトラデシルホスホニウムビス(トリフルオ ロメチルスルホニル)アミド
PET	ポリエチレンテレフタレート
PL	蛍光発光
PE-CVD	プラズマ化学的気相堆積
QDs	量子ドット
RPM	回転毎分
SAM	自己組織化単分子膜
S.S.	サブスレッショルドスイング
TEM	透過電子顕微鏡
TFT	薄膜トランジスタ
XRD	X線回折法
XPS	X線光電子分光

第一章 緒言

1.1 はじめに

近年、益々活発にインターネットの普及と継続的な情報革命が進められ、また、ネットワーク機能をあらゆるモノに付加する Internet of things (IoT) 技術の発展により、いつでも、どこでも、情報を取得できるモバイル電子機器が進化してきており、人々の情報に対する需要は増え続けている。人間とスマートデバイスとの間のインターフェースとしてのディスプレイデバイスは、システム全体の中で最も重要な構成要素である。製造装置の低コスト化、大画面、薄型、軽量、フレキシブル、透明、高精細、高安定性および低い駆動電圧の達成など、ディスプレイデバイスへの要求性能もまた、年々増加している。特に IoT 社会においては、人体に直接設置できるフレキシブルで低消費電力な高性能ディスプレイデバイスを実現するために、技術者は新しいフラッグシップの研究および開発を推し進めている。

ディスプレイなどの表示装置は、大きく以下の2つに分けることができる。一つ目は表示部分の発光素子であり、二つ目は発光素子を制御する駆動素子である。発光部分では、色表示の画素をバックライト制御と自発光に大別することができる。しかし構造上の理由から、バックライト照明は柔軟性と透明性を両立することが非常に難しい。そのため、有機発光ダイオード(OLED: organic light emitting diode) ディ스플레이に代表されるように、IoT 社会に適応するフレキシブルディスプレイ実現に向けた自発光素子の開発が注目されている。一方で、自発光素子の駆動に必要な電流制御に対応するためには、従来の液晶パネルを駆動するためのアモルファスシリコン薄膜トランジスタ(TFT: thin-film transistor)では性能限界を迎えており、新しい高キャリア移動度を有した TFT の開発が特に重要である。新しい自発光画素装置と共に、表示装置において避けられない技術開発項目である。

本研究において、自発光素子として電気化学発光セル (LEC: light-emitting electrochemical cell) を取り挙げる。また発光素子を制御する素子として、電気二重層トランジスタ(EDLT: electron-double-layer transistor)を取り挙げる。LEC は、OLED と比較すると、より簡単な構造を有している。また、LEC には陰極、陽極両方に同じ金属を利用しても発光させることができ、素子設計の自由度が高く、

透明な素子を作製することも可能となる。LEC の動作には、発光性ポリマーのほか、電解質が必要であるが、現在では主に、金属錯体[1]、塩[2]、イオン液体 (IL: ionic liquid) [3]の三種の電解質が提案されている。その中で、C. Yang らの研究にもあるように、IL 電解質を含有する LEC の動作は比較的安定している[4]。そのため、IL を含有する LEC は、次世代透明・フレキシブルディスプレイデバイスに展開が期待できる素子と考えられる。

一方、発光制御素子として、現在、アモルファスシリコンより高い移動度を実現できる非晶質 InGaZnO に代表される酸化物半導体の TFT が注目されている。OLED の駆動素子としても利用され始めており、自己発光素子との親和性も高いが、酸化物半導体 TFT において、信頼性の高いゲート絶縁膜の成膜プロセス温度が 300°C 以上と依然高く、フレキシブル基板への展開を困難にしている。そこで、IL ゲート絶縁膜を用いた EDLT への展開が期待されている。常温でのゲート絶縁膜が成膜可能となり、更に、EDL を導入することから動作電圧が劇的に低下し、消費電力の低減においても効果が期待される。上記のように、透明・フレキシブルディスプレイの実現に向けて、IL 導入の効果は、発光素子およびその駆動素子の高性能化で期待できる。以下に IL の説明を加え、LEC、EDLT それぞれの背景を説明する。

1.2 イオン液体

1.2.1 イオン液体の歴史と応用

イオン液体には、液体として存在する塩であると定義され、イオンのみから成る液体である。一般的に 100°C 以下の融点を有する塩がイオン液体 (IL) と定義されているが、室温付近に融点を有するイオン液体が研究の中心となっている。(1)蒸気圧が低い、(2)熱安定性・電気化学的安定性が高い、(3)電気伝導性が高い、(4)ある種の物質をよく溶かすなど、ほかの化学物質にはない、独自の性質を持つため、イオン液体はすでに様々な分野で活用されている。実用化されたアプリケーションも非常に多岐にわたっている (図 1.1[5])。例えば、水の代わりに IL を金属空気電池の電解質に用いると、より長寿命な電池になる。IL は広い電位窓を持ち、より高いエネルギー密度が得られる[6]。また、非常に低い蒸気圧、高い耐熱性など特徴を

持つため、宇宙空間中の潤滑剤など特殊な環境下での利用も可能となる[7]。

半導体素子に関しては、すでに IL は、EDLT 構造中の絶縁膜として検討され、非常に低い動作電圧で半導体チャンネル側に高密度のキャリア注入が実現されている。また、IL を用いた LEC も幅広く研究され、極めてシンプルな構造での発光素子作製が可能となっている。

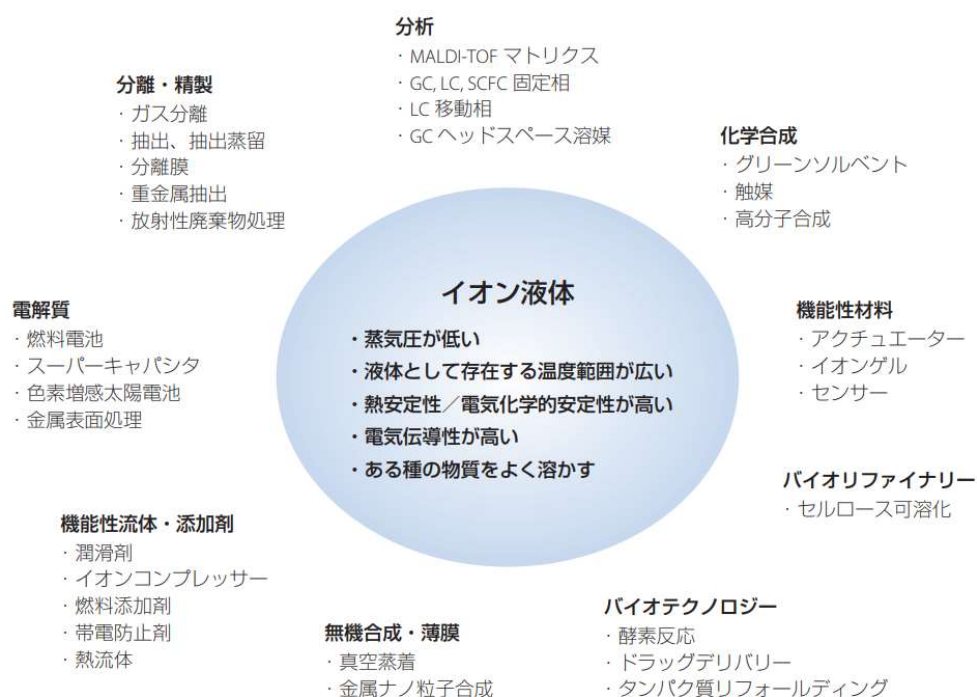
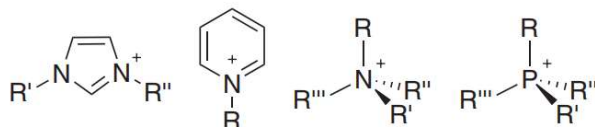


図 1.1 イオン液体の特徴と応用アプリケーション例[5]

1.2.2 イオン液体のタイプ

塩と同様、イオン液体もプラスイオン(カチオン)とマイナスイオン(アニオン)から構成されている。図 1.2 に代表するカチオンとアニオンを示している[5]。一般的に、水や有機溶媒との混和性は、カチオン種の側鎖長とアニオン種に依存することが知られている。カチオンとアニオンの構造や組み合わせにより自由に分子を設計することができ、目的によりさまざまな物性を持つことができる。

カチオン(有機カチオン)



アニオン(有機または無機アニオン)

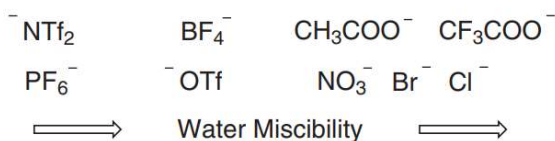


図 1.2 イオン液体の代表的なカチオンとアニオンの例[5]

1.3 電気化学発光セル

1.3.1 背景

OLED デバイスは 20 年以上にわたって研究されてきた [8]。しかしながら、OLED デバイスは依然コストが高く、素子サイズの制限および複雑な作製プロセスが課題である。一方、1995 年、Pei 博士（カリフォルニア大学サンタバーバラ校）によって、新たな自発光デバイスとして LEC が開発された [9]。OLED と比較して、LEC デバイスは簡単なプロセスで作製できるため、低コスト化 [10, 11]、フレキシブル性、高い量子効率、などの利点を持っている。また、発光メカニズムから電極材料の制限が少なく、その結果、大画面製造が容易になり、広く注目されている。

図 1.3 は、典型的な LEC 構造と OLED 構造の概要図である。LEC は、透明陽極、ポリマー層および金属陰極の 3 つの基本層で構成されている。一方、OLED は、正孔輸送層、電子輸送層、発光材料層、正孔阻止層および電子輸送層の 5 層構造である。即ち、LEC は、低い製造コストおよび高いデバイスサイズ適応性を有することが期待できることを示している。

1.3.2 電気化学発光セルの駆動メカニズム

LEC の駆動メカニズムはまだ不明な点も多く、現在、2つの説を提案されている。すなわち電気化学モデルと電磁気モデルがある。図 1.4(a)に電気化学モデルの概略図を示す。ポリマーの半導体特性と酸化還元特性の両方を使用している。ある電圧が印加されると、電子および正孔が発光性ポリマーに注入され、P 型ドープ領域が陽極の一方の側に形成され、また、N 型ドープ領域が陰極に近い側に形成される。P 型ドープ領域および N 型ドープ領域がある程度形成された後、P-I-N 接合が形成され、そして、正孔と電子が再結合し、発光性ポリマー中で発光する。このメカニズムは多くの実験で検証されており、多くの LEC に関する研究は、このメカニズムをサポートしている [9, 10]。

電磁気モデルは、2007 年に Slinker ら [12] や Pingree ら [13] によって報告された。陰極と発光性ポリマー層との間の接触面において 90% を超える電圧降下が生じることを見出した [12]。電気化学モデルではこの現象を説明できないが、電磁気モデルではこの現象を説明することができる。図 1.4(b) に電磁気モデルの概略図を示す。LEC に電圧が印加されていない時、陽極および陰極のエネルギーレベルは発光性ポリマー層の HOMO-LUMO エネルギーレベルと一致しないことが分かる。一定の電圧が印加された後、発光性ポリマー層中のイオンは、それぞれ陽極および陰極に向かって移動し、発光性ポリマー層の陽極および陰極との接触表面付近に正および負の内蔵電場が形成される。内蔵電界は電子および正孔の注入を誘発し、結果としてキャリアの再結合による発光を引き起こす。

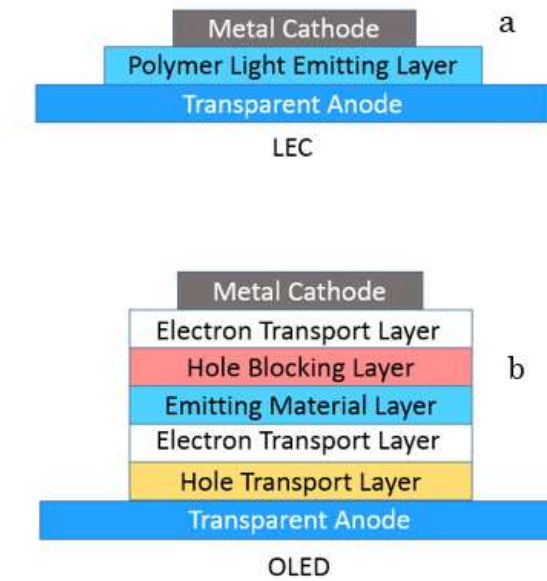


図 1.3 (a) LEC の構造と (b) 一般的な OLED の構造概要図

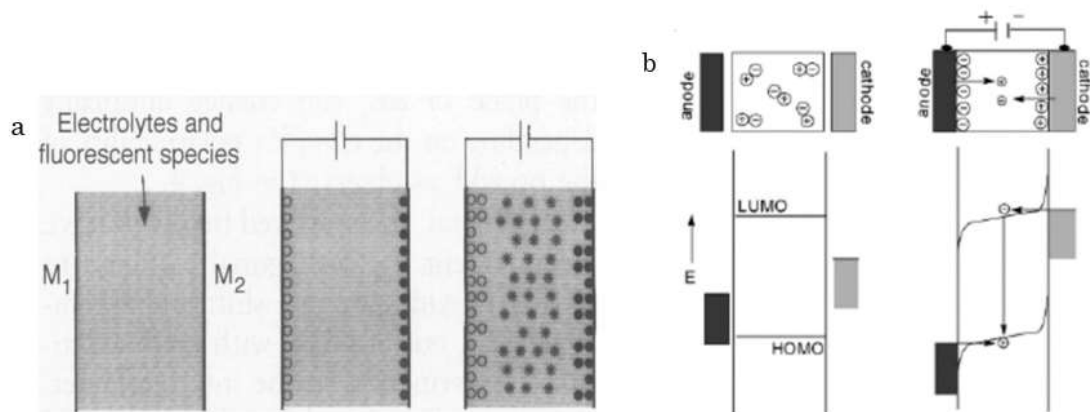


図 1.4 (a)電気化学モデル動作メカニズム[9]
(b)電磁気モデル動作メカニズム[12]

1.3.3 LEC の課題

LEC のメリットとして、陰極材料の仕事関数と発光材料の HOMO-LUMO エネルギー位置、陽極材料の仕事関数を揃えなくても、素子駆動が可能である点である。あるいは陰極、陽極を同じ材料でも発光させることができる。しかしながら、LEC の電磁気モデルでは、電子注入は依然として陰極と発光性ポリマー層との間の障壁を克服する必要があり、障壁の高さは電子注入効率に直接影響を与える。そのため、本研究では、4 種類の電極材料を用い、それぞれで LEC を作製し、電極材料が LEC の発光特性に与える影響を調べた。

また、最近の報告においても、LEC の寿命は OLED に比べるとまだ短く、応用展開までには様々な課題克服の必要がある。当研究室の先行研究成果として、LEC の発光材料に硫化亜鉛 (ZnS) 蛍光粒子を添加することで、大幅な寿命増加が見られた。しかし利用した ZnS 粒子の粒径が発光膜厚より大きなものであったことから、素子の発光不均一性と不安定性が課題となっていた。そこで、本研究では、均一でナノレベルの粒径を有した ZnS 粒子の合成を行い、LEC の発光層への導入、LEC の発光寿命及び発光均一性の改善に取り組んだ。

1.4 ディスプレイ駆動素子

1.4.1 背景

近年では、次世代ディスプレイとして透明フレキシブルディスプレイが提案され、注目を集めている。TFT の性能を大きく左右するチャンネル層にも透明で柔軟な材料が必要になり、一般的に使用されているシリコン(Si)材料に代わり、非晶質のインジウム、ガリウム、亜鉛酸化物(IGZO)に代表される透明酸化物半導体(TAOS: transparent amorphous oxide semiconductors)が注目されている[12, 13]。IGZOは、3 eV以上の広いバンドギャップを持ち、また室温での成膜も可能であることから、フレキシブル基板上に堆積可能といった特徴を持つ。

フレキシブルデバイスに対応する基板材料には、ポリエチレンテレフタレート(PET: polyethylene terephthalate)等のポリマー基板が使用されることが考えられているが、これらの基板は熱に対して厳しい制約がある。PET 基板を用いた半導体素子の作製には、200°C以下が望ましいと考えられている[14]。しかしながら、これまで様々な無機材料のゲート絶縁膜を用いたTFTの開発において、高い移動度や電圧ストレスに対する長時間の信頼性を確保するには、プラズマ援用化学的気相堆積(PE-CVD: plasma-enhanced chemical vapor deposition)法による酸化シリコン絶縁膜の堆積など300°C以上の高温プロセスが必要となってきた[15]。このため、フレキシブル基板上に高品質、高信頼性なゲート絶縁膜およびTFT素子との良好な界面を作製することは困難であるとされていた。

以上のような背景から、当研究室の先行研究では、室温プロセスで成膜できるILをTFTのゲート絶縁膜として利用することを提案し、その動作実証を行った[19]。チャンネル界面にEDLを形成し、EDLにより半導体チャンネル部に高密度のキャリア蓄積が可能となり、駆動電圧を大幅に抑制した。

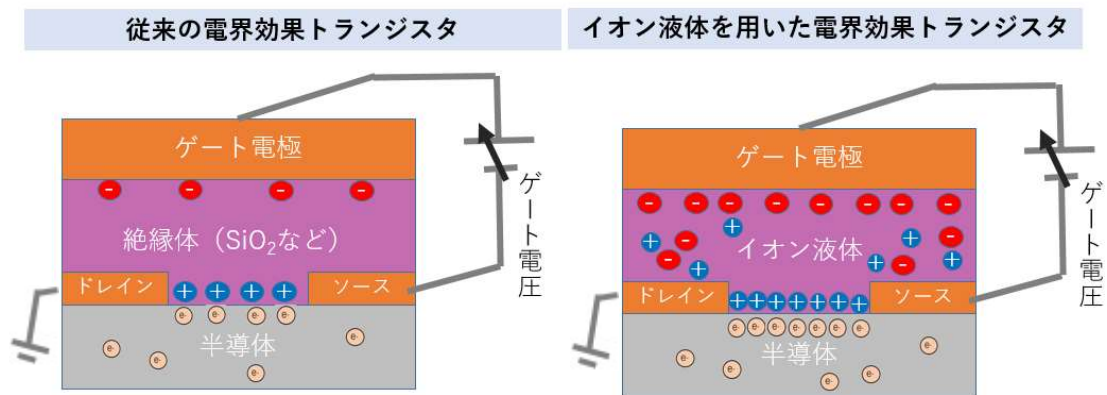


図 1.5 一般的な TFT の動作メカニズム (左)
と EDLT の動作メカニズム (右)

1.4.2 EDLT の課題

IL を用いた EDLT は、IL とチャンネル、IL とゲート電極の界面に、EDL を形成することにより、電界効果トランジスタとして機能する。EDL の厚さは極めて薄く、そのため僅かな電圧で高電界を発生させることが可能となり、チャンネル表面に高密度のキャリアを蓄積することが可能となる (図 1.5[17])。低い印加電圧で高密度の電荷を半導体に蓄積できるため、IL による高密度キャリア蓄積を利用した IL ゲート EDLT は、低電圧駆動・低 S.S. (subthreshold swing) 値といった優れたトランジスタ特性が期待できる [18、19]。IL をゲート絶縁膜とする IGZO-EDLT では、一般的に高い信頼性を示すとされる熱酸化シリコン絶縁膜を用いた素子の性能を大きく超え、駆動電圧が 40% 以下となるなど、低消費電力化も期待できる。

当研究室のこれまでの研究では、IGZO と IL を用いた EDLT は、長期間測定後、従来の熱酸化シリコン絶縁膜とは全く異なる劣化メカニズムを示すことが明らかとなっている [19]。これは、IL と IGZO の界面に発生した化学反応によるものと推測された。IGZO へのキャリア蓄積およびキャリア密度変化は、静電注入と化学反応によって生じると考えられる。そこで、これら 2 つの要因を分離するための手法を検討する必要がある。

具体的には、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン (FDTS) 膜を化学反応抑制膜として EDLT 構造の半導体とイオン液体の界面に導入した。IL と IGZO との間に FDTS 保護膜を堆積させることにより、化学反応による EDLT デバイスの劣化を抑制することを目指す。

1.5 本論文の構成

本論文は、第一章「序論」から第五章「結論と今後の展望」まで全5章で構成されている。各章の概要について以下で述べる。

第二章では、まず、LECの電極材料が素子特性に与える影響を調べるため、陰極電極材料を変えてLECを作製した。電気特性を測定し、得られた結果から電極材料の影響を考察した。

第三章ではLECの寿命と発光均一性を改善するため、ZnSナノ粒子を作製し、LECの発光層に導入することで、LECの長寿命化または高均一発光化の研究に取り組んだ。

第四章では、IGZO-EDLTの動作安定性を改善するため、FDTS膜を導入し、ILとチャンネル材料の化学反応防止膜の検討を行った。EDLTデバイスにおいて、電気特性測定中の変化を観察し、同じくFDTS膜からの劣化防止効果を確認した。

第五章は本論文に関する研究課題と得られた結果を総括し、将来展望を述べる。

参考文献

- [1] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. F. Nierengarten, Z. Zhou and R. Welter (2006). *Adv. Mater.*, 18(10), 1313-1316.
- [2] Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, (2007). *Adv. Mater.*, 19(3), 365-370.
- [3] J. H. Shin, S. Xiao, Å. Fransson, and L. Edman, (2005). *Appl. Phys. Lett.* 87(4), 043506.
- [4] *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (47), pp 12981-12988
- [5] Sigma-Aldrich, Aldrich ChemFiles, 2005, Vol.5, No.6
- [6] T. Hamilton. "Betting on a Metal-Air Battery Breakthrough". MIT Technology Review. November 5, 2009. Retrieved November 7, 2009.
- [7] I. Minami, H. Kamimura and S. Mori (2007), *J. Synth. Lubr.* 24 (3): 135-147,
- [8] C. W. Tang, S. A. VanSlyke. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987)
- [9] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang and A. J. Heeger. *Science*, 1995, 269: 1086-1088
- [10] H. J. Bolink, L. Cappelli, S. Cheylan, E. Coronado, R. D. Costa, Nora Lardiés, M. K. Nazeeruddin and E. Ortí. *J. Mater. Chem.*, 2007,17, 5032-5041
- [11] L. Edman. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 3878-3885
- [12] J D. Slinker, J A. DeFranco, M J. Jaquith, W R. Silveira, Y Zhong, J M. Moran-Mirabal, H G. Craighead, H D. Abruña, J A. Marohn, & G G. Malliaras. *Nature Materi.* 6, 894 - 899 (2007)
- [13] L S. C. Pingree, D B. Rodovsky , D C. Coffey , G P. Bartholomew , and D S. Ginger. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 (51), pp 15903-15910
- [14] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science* 300, 1269 (2003).
- [15] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* 432, 488 (2004).
- [16] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Science and Technology of Adv.*

- Mater. 11, 044305 (2010).
- [17] 電力中央研究所 小野新平 “エレクトロニクスの未来を担うを用いたトランジスタの開発”
- [18] H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa, Adv. Funct. Mater., 19, 1046 (2009).
- [19] M. N. Fujii, Y. Ishikawa, K. Miwa, H. Okada, Y. Uraoka, and S. Ono, Sci. Rep. 5, 18168 (2015)

第二章 電気化学発光セルの陰極電極が発光特性に与える影響

2.1 背景

電気化学発光セル (LEC) において、一般的には、電界印加してから発光層内に P-I-N 接合が形成されるため、LEC の動作には電極間の仕事関数差の制限はないと言われている [1]。しかしながら、電磁気モデルでは、電子注入は依然として陰極とポリマー層との間のエネルギー障壁を超える必要があるとされており [2]、障壁の高さは電子注入効率に直接影響を与える。この問題を明確にするために、本研究では、4 つの異なる金属陰極の LEC を作製し、デバイス性能を調べた。Mg、Ti、Ag、Au を陰極として選定した。それぞれの仕事関数は、3.6 eV (Mg)、4.1 eV (Ti)、4.3 eV (Ag) および 5.1 eV (Au) である。

本検討では、まず、3 つの結果が想定される。第一に、より低い仕事関数による金属陰極ではキャリア注入効率が改善し、LEC の応答スピードが向上する。第二に、金属陰極とポリマー活性層との間の仕事関数のわずかな差が、LEC のターンオン電圧を低下させる可能性がある。第三に、定電圧測定においては、電流が徐々に増加するが、注入効率の変化により最大電流に達する時間が異なると思われる。Mg 陰極は、検討に用いた金属の中では仕事関数が最も低い金属となるため、キャリア注入効率が高くなり、Mg 陰極を使用した LEC の最大電流到達時間は、Ti、Ag、および Au 陰極時よりも早くなると予想される。

これら 3 つの仮説を検証するために、3 種の測定評価法を実施した。まず、LEC の応答速度を測定するために、0 V - 3V - 0 V のスイープ測定を行った。次に、LEC のオン電圧と耐電圧を測定するために、300 sec の定電圧測定 (印加電圧: 1 V ~ 10 V) を行った。最後に、LEC の劣化特性と寿命を評価するために、10000 sec の 3 V 定電圧測定を行った。

2.2 LEC 作製プロセス

LEC の発光層は、2 種類の材料、PDY132-SuperYellow 発光性ポリマー (Merck KGaA) と Trihexyltetradecylphosphonium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide (P66614-TFSI) [3, 4] イオン液体で構成されている。それぞれの化学構造を図 2.1 に示す。溶液の合成は露点 -40°C の窒素環境グローブボックス中で行い、クロロベンゼン溶媒中で、SuperYellow と P66614-TFSI を質量比 5 : 1 の比率で一時間以上混合した。パターンニングした錫ドープ酸化インジウム (ITO) 基板を表 2.1 のプロセスに沿って洗浄し、同じ窒素グローブボックス中でスピコーティング法によりポリマー膜を成膜した。スピコーティング条件は、0-500 RPM : 30 秒、500 RPM : 30 秒、3000 RPM : 1 秒である。スピコーティング後、ホットプレートで 90°C 、30 分間アニールした。

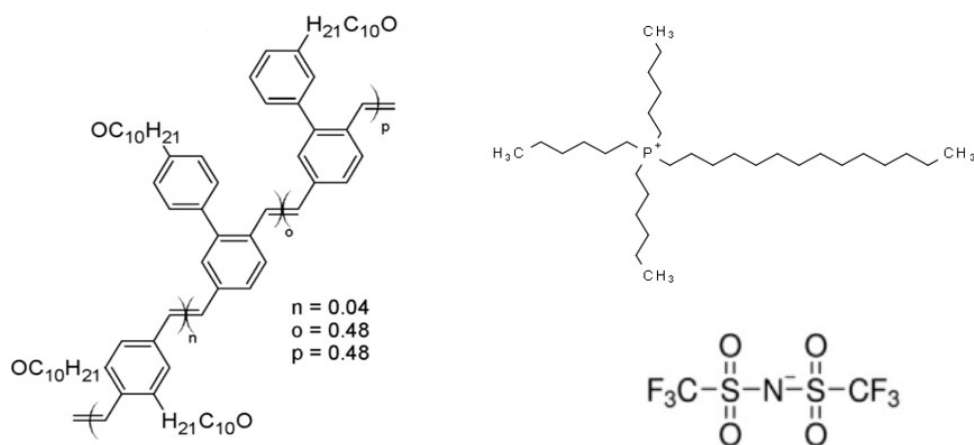


図 2.1 SuperYellow 発光ポリマー構造 (左)、イオン液体 P66614-TFSI 構造 (右)

表 2.1 ITO 基板洗浄プロセスフロー

順番	洗浄プロセス	処理時間
1	アセトン 超音波洗浄	5 分間
2	セミコンクリン 5 6 超音波洗浄	10 分間
3	超純水 超音波洗浄	5 分間
4	超純水 超音波洗浄	5 分間
5	イソプロパノール 予洗	
6	イソプロパノール 超音波洗浄	10 分間
7	イソプロパノール 蒸気洗浄	3 分間
8	常温 UV オゾン処理	30 分間

不要なポリマーを除去したのち、陰極電極は電子ビーム（EB）蒸着法を用いて、8 KV の加速電圧と以下の電流、Mg: 2 mA, Ti: 45 mA, Ag: 20 mA, Au: 160 mA を製膜条件として利用することで、同じ成膜速度 (0.35nm/sec) に調整した。それぞれ、メタルマスクを通して基板表面に膜厚 50 nm の電極を形成した。その後、続けて 100 nm の Ag 保護層を堆積した。全体的なプロセスフローを図 2.2 に示す。

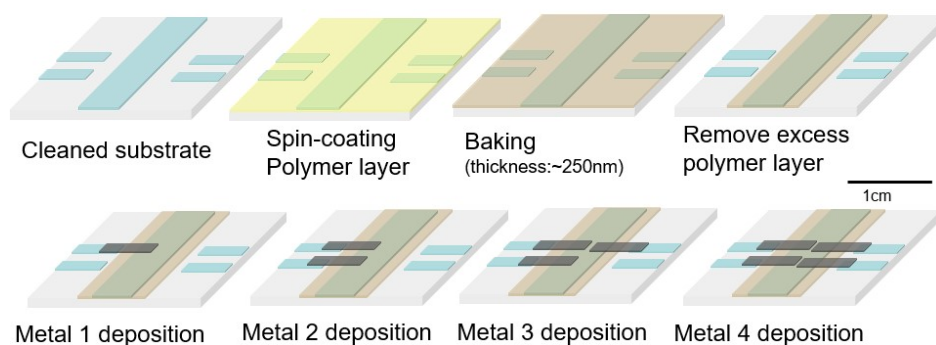


図 2.2 LEC 作製プロセスフロー

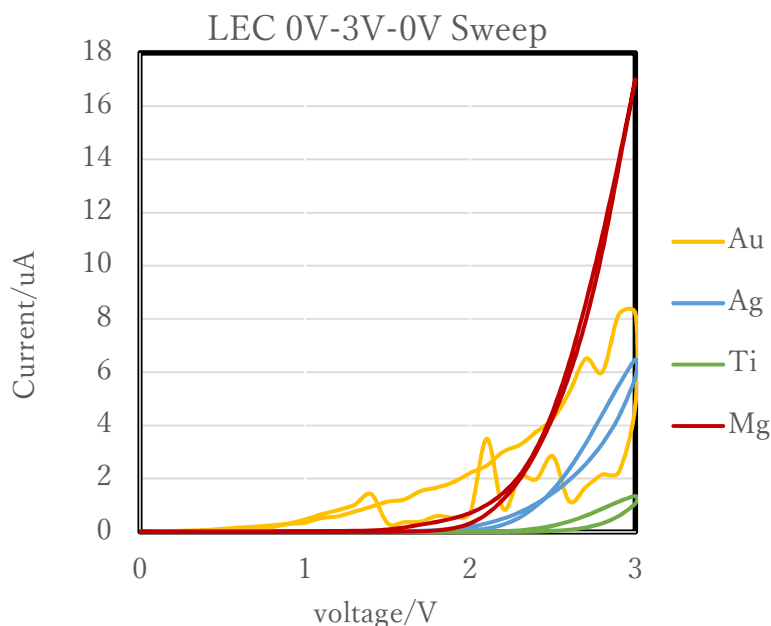
2.3 LEC 電気特性評価方法と LEC 電気特性

本節では、LEC 発光特性の陰極依存性について、4 つの金属陰極を比較し評価す

る。キャリア注入効率の変化による動作電流の変化とヒステリシスの変化、あるいは LEC 動作電圧の変化などを検討した。LEC は大気中の酸素と水分に非常に敏感であり、大気中水分、酸素などによる劣化を防ぐため、全測定を 0.01 Pa 以下の真空環境で測定した。

2.4 0 V-3 V-0 V スweep測定

LEC の動作電圧、電流効率またはヒステリシスの確認するため、スweep測定を行った。測定した結果を図 2.3 に示す。陽極側に 0 V-3 V-0 V、10 秒ごとに 0.1 V ステップでスweep電圧を変化させて印加した。図 2.3 に示すように、Au 電極を用いた LEC は不安定な特性を示した。要因として、EB 蒸着堆積中の蒸発金属による試料温度の上昇が考えられる。EB 法では、EB は加速電流の印加により金属ターゲットに当たる。金属ターゲットは高いエネルギーを得るため、蒸着された金属膜の



温度も継続的に上昇し、基板表面にもその影響を与える。これにより、発光性ポリマーにもダメージを与えた可能性がある。Au 電極の場合、160 mA と高い電流を印加しているため、発光性ポリマー層が劣化したことが考えられる。一方、より低い

図 2.3 0 V-3 V-0 V スweep測定結果

電子ビーム加速電流を用いて製膜した Ag, Ti, Mg 電極による LEC では、電流特性の不安定化は見られなかった。また、仕事関数が最も低い Mg (3.6 eV) 電極による LEC では、より高い動作電流を示した。

図 2.3 において、それぞれの LEC で、順方向 (0 ⇒ 3 V) 電流と逆方向 (3 V ⇒ 0 V) の違い、つまり、ヒステリシス特性が確認された。ヒステリシス特性は、LEC 発光メカニズムによって引き起こされたと考えられる。ヒステリシスをより明確に評価するため、スイープ測定 of 2.5 V から 3 V の計測結果を拡大した図をそれぞれ図 2.4 に示す。それぞれの LEC 特性について、逆方向時の電流値が順方向時より上回っている。LEC が動作する際の電荷移動が、一般的な OLED 機構より遅いためと思われる。それぞれの LEC のヒステリシスを確認するため、変化率(Change Rate)を以下式 (2.1) で計算した結果を表 2.2 にまとめた。

$$\text{Change Rate} = \frac{|I_{\text{Reverse}} - I_{\text{Forward}}|}{I_{\text{Forward}}} \quad (2.1)$$

表 2.2 から、Mg 陰極 LEC の変化率は 0.045 と最も低く、順方向及び逆方向スイープ時の電流差が少なく、注入効率が良好であることが分かる。第二は Ag 陰極 LEC であり、変化率は 0.22 であった。Ti と Au が陰極の LEC は比較的高い変化率を示し、それぞれ 2.397 と 2.014 であった。ここで、仕事関数が比較的小さい Ti の応答性が悪かった。詳細な理由は不明であるが、EB 蒸着堆積中に導入されたダメージ、並びに Ti と発光性ポリマーとの間の何等かの反応が考えられ、今後更に検討していく必要がある。

Mg 陰極 LEC は Ag 陰極 LEC と比較して順方向電流と逆方向電流との間でより小さいヒステリシス特性を示したことで、より低い仕事関数を有する金属を用いることでヒステリシス特性が小さい LEC が作製でき、応答速度の改善も期待できることが示された。

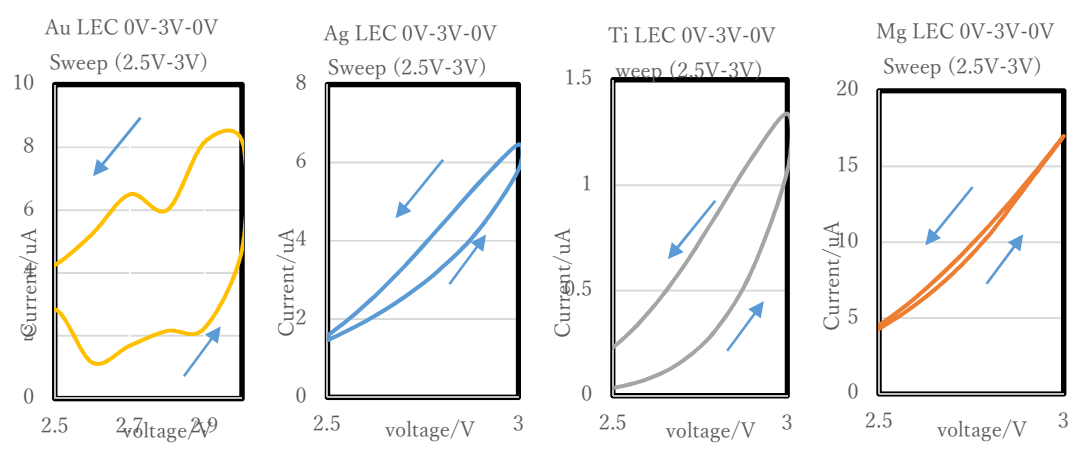


図 2.4 2.5 V - 3 V に拡大した 0 V - 3 V - 0 V スイープ測定結果

表 2.2 0 V - 3 V - 0 V スイープ測定中の LEC の変化率 (2.5 V - 3 V)

	Au cathode LEC ($\phi_m=5.1$ eV)			Ag cathode LEC ($\phi_m=4.3$ eV)		
Voltage	Forward	Reverse	Change Rate	Forward	Reverse	Change Rate
2.5 V	2.84 μ A	4.26 μ A	0.499	1.46 μ A	1.58 μ A	0.082
2.6 V	1.14 μ A	5.26 μ A	3.595	1.95 μ A	2.37 μ A	0.216
2.7 V	1.69 μ A	6.51 μ A	2.854	2.55 μ A	3.34 μ A	0.306
2.8 V	2.16 μ A	6.01 μ A	1.788	3.32 μ A	4.42 μ A	0.331
2.9 V	2.25 μ A	8.18 μ A	2.629	4.33 μ A	5.52 μ A	0.273
3.0 V	4.77 μ A	8.20 μ A	0.720	5.83 μ A	6.47 μ A	0.110
Average Change Rate	2.014			0.220		
	Ti cathode LEC ($\phi_m=4.1$ eV)			Mg cathode LEC ($\phi_m=3.6$ eV)		
Voltage	Forward	Reverse	Change Rate	Forward	Reverse	Change Rate
2.5 V	0.04 μ A	0.23 μ A	5.086	4.52 μ A	4.29 μ A	0.051
2.6 V	0.08 μ A	0.39 μ A	3.828	6.37 μ A	5.91 μ A	0.072
2.7 V	0.17 μ A	0.61 μ A	2.659	8.60 μ A	7.94 μ A	0.078
2.8 V	0.32 μ A	0.87 μ A	1.677	11.14 μ A	10.53 μ A	0.054
2.9 V	0.60 μ A	1.13 μ A	0.884	13.96 μ A	13.74 μ A	0.016
3.0 V	1.07 μ A	1.34 μ A	0.248	17.00 μ A	16.98 μ A	0.001
Average Change Rate	2.397			0.045		

2.5 1 V – 10 V 定電圧測定

定電圧測定では、同じ LEC に対していくつかの定電圧 (1 V、2 V、3 V、4 V、5 V、6 V、8 V、10 V) を順次印加した。図 2.5 に、4 つの異なる陰極金属による LEC の 1 V–10 V の定電圧測定結果を示す。

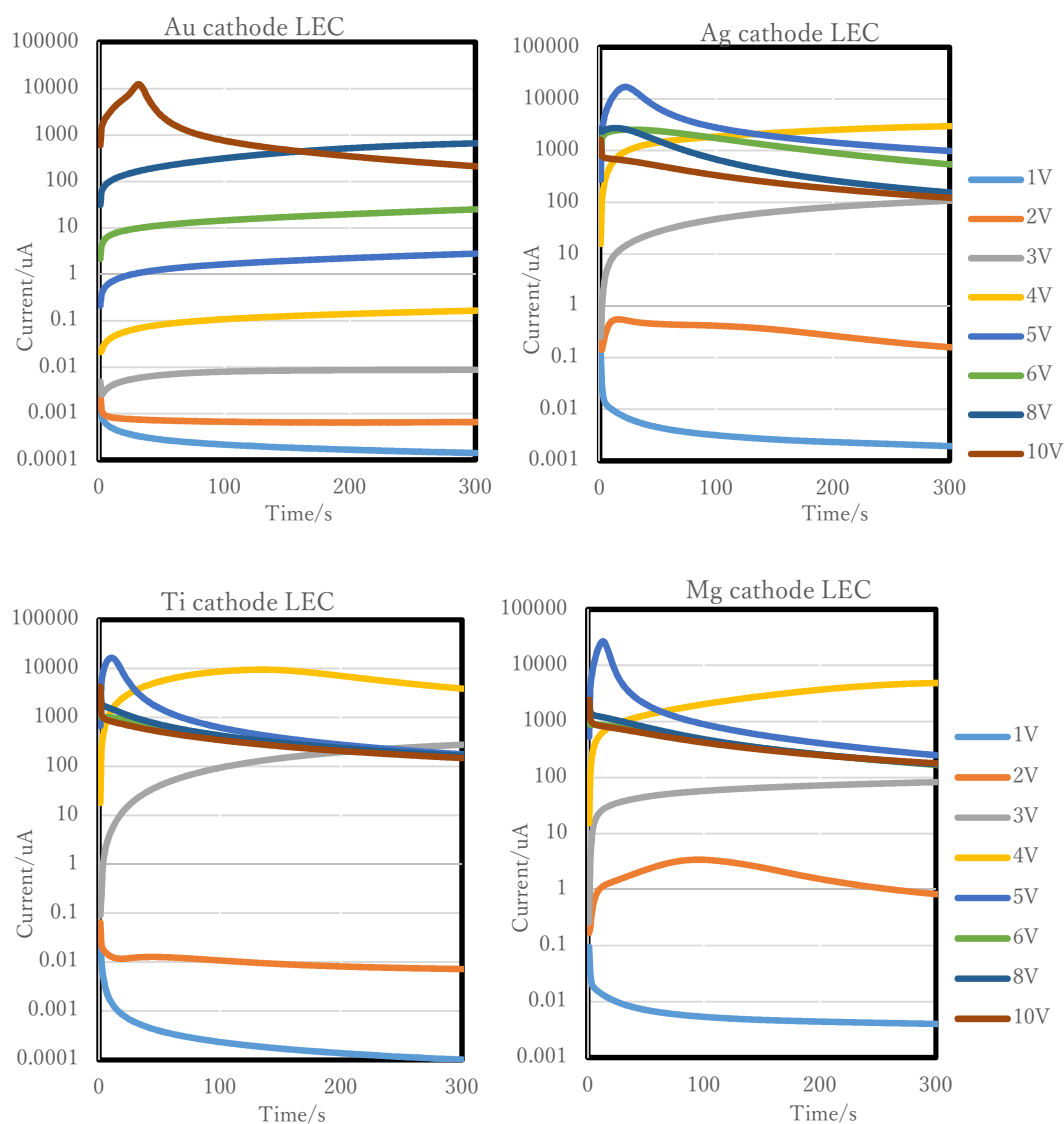


図 2.5 Ag 陰極 LEC (左上)、Au 陰極 LEC (右上)、Ti 陰極 LEC (左下)、Mg 陰極 LEC (右下) の定電圧測定結果

これらの結果から、以下3つのモードが見られることがわかる。

- キャパシタンスモード（低電圧領域）
- 動作モード
- 劣化モード（高電圧領域）

まず、図 2.5 の低電圧領域に注目すると、陰極と陽極との間の電位差が一定の電圧より低いと、発光性ポリマー層中のキャリア輸送が十分されず、LEC 構造はキャパシタンスのような状態となり、注入されたキャリアは発光性ポリマー層両側に蓄積され、注入された電流も減り続ける挙動を示す。陰極と陽極との間の電位差がある電圧よりも高い場合、発光性ポリマー層中を輸送したキャリアは再結合するが、この状態では徐々に発光領域の拡大が起こる。印加電圧が更に上昇し続けると、電流増加速度も増加し、最大電流値を示した後、劣化を示す。更に電圧が上昇すると、電流の増加挙動は見られず、単調な電流減少が見られる。

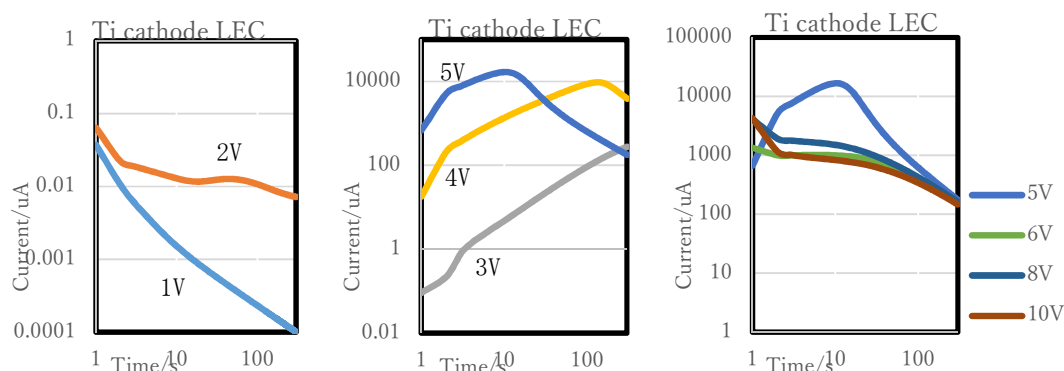


図 2.6 Ti 陰極 LEC の 1 V～10 V 定電圧測定結果（対数表示）

1 V - 2 V (左)、3 V - 5 V (中央)、5 - 10 V (右)

Ti 陰極 LEC を例として、Ti 陰極 LEC の 1 V-10 V の定電圧測定図を図 2.6 に示す。1 V-2 V でキャパシタンスモード、3 V-5 V で動作モード、5 V-10 V で劣化モードを示している。

図 2.5 の 4 つの図を比較すると、Ag、Ti、Mg が陰極の LEC で、ほぼ同様な動作モードを示し、キャパシタンスモードはそれぞれ、1 V (Mg 陰極 LEC)、1 V - 2 V (Ti、Ag 陰極 LEC) となった。2 V 付近では動作モードとなるが、5 V 以上になると劣化モードを示した。図 2.5 では、Mg 陰極 LEC は短いターンオン時間を持ち、ま

た高い動作電流を示し、他金属の陰極 LEC より良い性能を示した。Au 陰極の場合では、動作モードが 3 V – 8 V であり、他の場合よりも広い範囲を有することが確認された。ただし、より高い仕事関数を持つ電極を用いた場合、電子を注入するためには、より大きな電位を印加しなければならないことも判明した。

各 LEC タイプから通常動作モードと定電流モード間の境界条件となる代表的な印加電圧を選び、劣化開始電圧とした。Ag、Ti、Mg が陰極の LEC の劣化開始電圧は、それぞれ 5 V、Au 陰極 LEC の劣化開始電圧は 10 V であった。劣化開始電圧の比較図を図 2.7 に示す。この図において、Mg 陰極 LEC は最も高い最大動作電流を示した。Ti 陰極 LEC の最大電流値は Ag 陰極 LEC のそれとほぼ同じであったが、最大電流に到達するまでの時間は若干早まった。Au 陰極 LEC は最も低い最大動作電流となり、また最大電流に達す時間は最も遅かった。この結果は、仕事関数の順序にほぼ従っており、低い仕事関数による陰極金属が、LEC におけるキャリア注入効率やターンオン速度を改善するのに役立つことを示唆している。

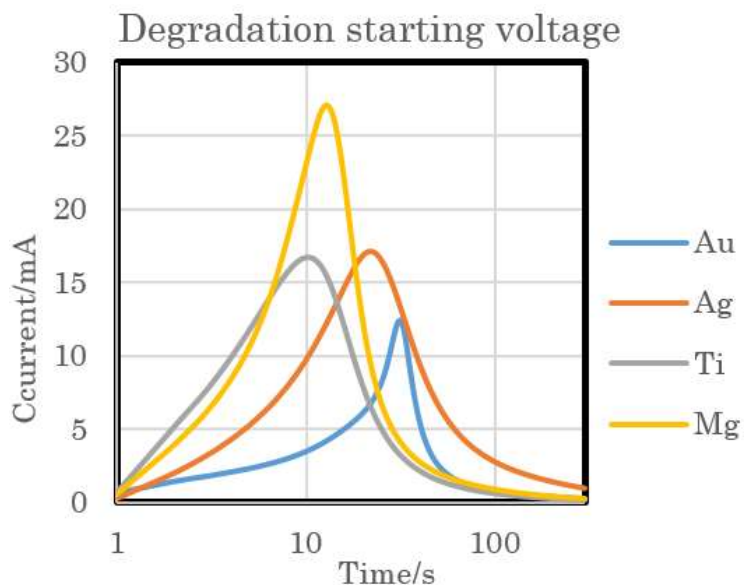


図 2.7 劣化開始電圧の比較図

2.6 3 V 定電圧測定

これまでの結果より、4種の陰極による LEC の検討において、Ti 陰極 LEC は、電極堆積中に発光性ポリマー層との反応の可能性があり、電極の安定性確保が困難であった。また Au 陰極 LEC の場合は、電極堆積中（EB 蒸着法）に高い加速電流を与える必要があるため、より発光性ポリマー層にダメージを与え、LEC 特性にも影響を与えたと思われる。そのため、比較的安定性を示した Mg 陰極 LEC と Ag 陰極 LEC に 3 V の定電圧をかけ、LEC 定電圧測定を行った。図 2.8 に定電圧測定結果を示す。Ag 陰極 LEC の動作電流が最大値に至るには凡そ 360 秒掛かった。一方、Mg 陰極 LEC は、最大電流に到達するには大幅に短縮され 60 秒となった。また、動作電流最大値時における LEC の発光輝度も測定した。Ag 陰極 LEC では、電流最大値時、 23.8cd/m^2 の輝度を観測した。一方、Mg 陰極 LEC では、電流最大値時、 29.6cd/m^2 の輝度を観測した。これらの結果から、より低い仕事関数の陰極金属は、LEC のターンオン速度を加速し、より早く最大電流値に至り、また、同じ電圧駆動でより高い輝度で発光することが明らかとなった。

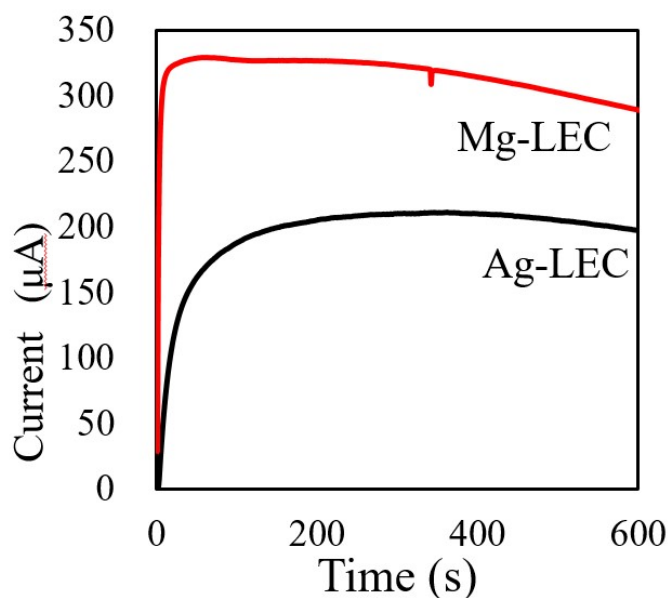


図 2.8 Mg 陰極 LEC と Ag 陰極 LEC の 3 V 定電圧測定結果

2.7 発光スペクトル測定

本検討に用いた LEC は発光特性の劣化が早く、4 つの LEC の発光スペクトルを同様な状態で測定するのは困難であった。本実験では、2.5 節で測定した劣化開始電圧 (Mg、Ag、Ti 陰極 LEC は 5 V、Au 陰極 LEC は 10 V) で 100 秒印加した後、発光安定化した後の発光スペクトルを測定した。図 2.9 に、4 つの各陰極による LEC の発光スペクトルを示す。4 つ全ての LEC で、発光波長ピークが 550 nm であった。つまり、発光波長は、陰極金属の仕事関数に影響しないことを示している。

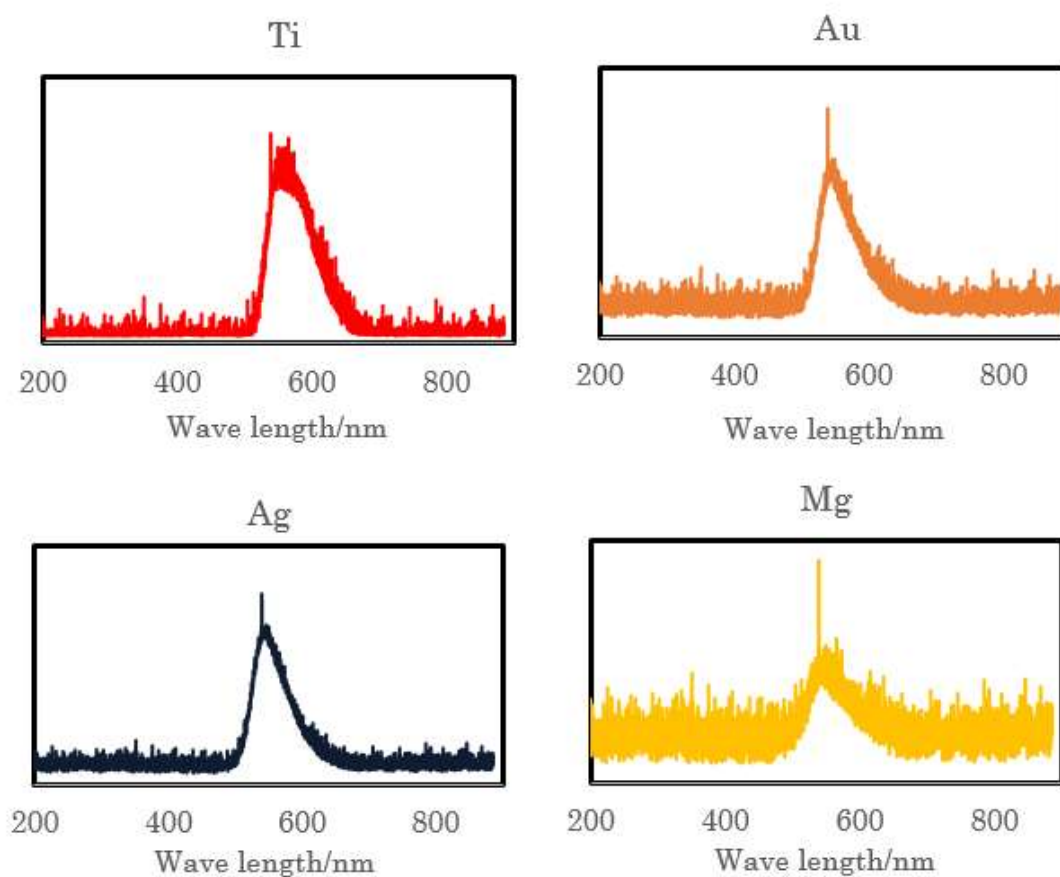


図 2.9 発光スペクトル測定結果

2.8 考察

本研究では、Mg、Ti、Ag、Auによる陰極を用いたLECを作製した。異なる動作挙動が観測され、いくつかの効果を見出した。低い仕事関数の金属にすることで、0 V - 3 V - 0 Vのスweep測定中の充電および放電のヒステリシスが少なくなり、LECの応答速度を向上させることができる。また、ターンオン電圧をある程度減少させることができる。更に、陰極側キャリア注入効率向上することができる。ただし、低い仕事関数を有する陰極電極を用いたLECは、より短い素子寿命となることも確認された。発光スペクトルは、すべてのLECで同じ波長ピークを示した。

LECの駆動メカニズムとして一般的な電気化学モデルでは、LEC中の電解質のため、LECの両電極から電圧を印加する時、発光性ポリマー層と電極の界面には電子二重層を形成し、キャリアの注入が行われる。つまり、電極と発光性ポリマーの仕事関数差にあまり影響されずに、キャリアの注入が進行する。しかし、本研究の結果は、陰極の仕事関数差がLECのターンオン時間、最大電流値、発光輝度など、発光諸特性に大きな影響を与えたことを示している。つまり、本研究の結果は、電極とポリマー間には障壁が存在するとしている電磁気モデル[9]をサポートするものと考えられる。より低い仕事関数を持つ陰極電極は、電極とポリマー間の障壁を低くし、電子注入をより容易にすることができる。

今回の結果から、低い仕事関数の陰極電極を有するLECを動作させる時に高い電流が流れてしまったため、LECの劣化が加速してしまった。今後、動作電流を制御することで、低い仕事関数の陰極電極を有するLECの安定性向上も期待できる。

2.9 まとめ

本章では、イオン液体と発光性ポリマーを用いたLECを作製し、LECの陰極金属材料を比較し、高仕事関数から低仕事関数のAu、Ti、AgおよびMg陰極を用いてLECの発光特性評価を行った。仕事関数の小さい陰極を持つLECでは、電子注入効率が改善され、ヒステリシスも小さくなった。しかしながら、より高い電子注入効率のために、発光材料が受ける電氣的ストレスが増大し、素子寿命を短くすることが確認された。

参考文献

- [1] J. Gao, J. Dane. *Appl. Phys. Lett.* 83, 3027 (2003)
- [2] J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruña, J. A. Marohn, and G. G. Malliaras. *Nature Materials* 6, 894 - 899 (2007)
- [3] B. Dilasari, Y. Jung, J. Sohn, S. Kim, Kyungjung Kwon. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 1482 - 1495
- [4] Z. Wang, L. Fu, H. Xu, Y. Shang, L. Zhang and J. Zhang. *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 1057-1063
- [5] Pei Q, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J. *Science*, 1995, 269: 1086-1088

第三章 無機発光材料を LEC に混合したときの影響

3.1 背景 — 硫化亜鉛のハイブリッド発光

LEC は一般に市販されている OLED と比較すると、素子寿命は極めて短く、実験室レベルでの寿命もまだ千時間レベルである [1, 2]。応用展開には、様々な課題克服が必要である。当研究室で進められた先行研究において、LEC の発光材料に硫化亜鉛 (ZnS) 蛍光粒子を添加することで、印加電圧が 10 V に達しても、比較的長く (数分程度) 発光輝度が一定に保たれることが判明した (図 3. 1)。一方、ZnS 粒子のない LEC では短時間で劣化を示した。つまり、ZnS 粒子を LEC に添加することで、LEC の長寿命化が図られたと考えられる。また、ZnS もエレクトロルミネッセンス材料として利用されていることから、同時に発光波長に変化が与えられると考えられる。しかしながら、これら実験では、ZnS 粒子の粒径がマイクロメートルレベルであり、LEC の発光ポリマー層の厚さは 250 nm しかないため、素子の発光不均一性と不安定性を引き起こしていた (図 3. 1 内の発光像参照)。そこで、発光不均一性と安定性を改善するため、ナノメートルレベルの ZnS 粉末を合成し、ZnS ナノ粒子による LEC 特性の影響を検討した。塗布前の発光ポリマー溶液に ZnS ナノ粒子を分散させ、ZnS ナノ粒子の比率を調整することで、LEC の発光特性変化を検証することができる。

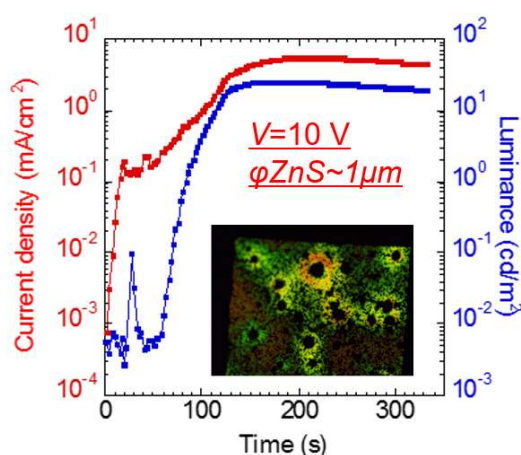


図 3. 1 ZnS 粒子を発光性ポリマーに導入した LEC の発光特性

3.2 ZnS ナノ粒子の合成

固相合成[3]を用いて ZnS ナノ粒子を合成した。大気中で酢酸亜鉛とチオアセトアミド（図 3.2 に示す構造）をセラミック乳鉢に入れ、80 RPM の回転速度で 10 時間粉碎し、図 3.3 の温度プロファイルに沿って、窒素雰囲気中で焼成した。式 3.1 に示す反応式で ZnS 粒子は合成される。焼成後の ZnS 粒子は凝集し大きな塊状になっており、そのまま発光性ポリマーに混合するのは困難である。粒子を分離するために、セラミック乳鉢 80 RPM で 72 時間、連続粉碎して、より均一な ZnS 粉末を得た。

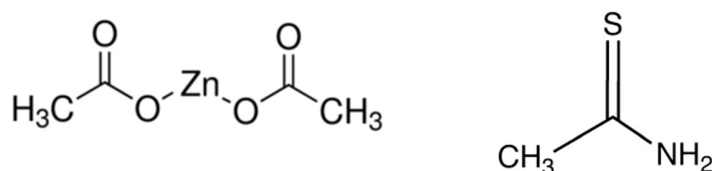


図 3.2 酢酸亜鉛（左）とチオアセトアミド（右）の化学構造

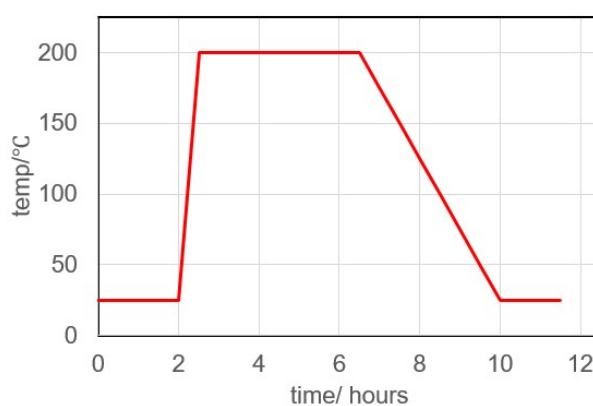
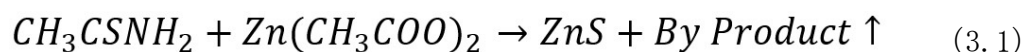


図 3.3 ZnS 固相合成焼成プロセスの温度変化



3.3 ZnS ナノ粒子の評価

ZnS 粒子の結晶構造を確認するために、X 線回折構造解析 (XRD: X-ray diffraction、RINT-TTRIII/NM、リガク社)、粒径および表面状態を観察するために透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope、JEM-3100FEF、JEOL 社)、また ZnS ナノ粒子の蛍光発光特性を観察するために紫外線励起発光 (FP-6300、日本分光社) スペクトル分析した。得られた試料について粉末 XRD 測定[4]した結果を図 3.4 に示す。データベースとの比較により Cubic 型 ZnS 粒子と同定された。

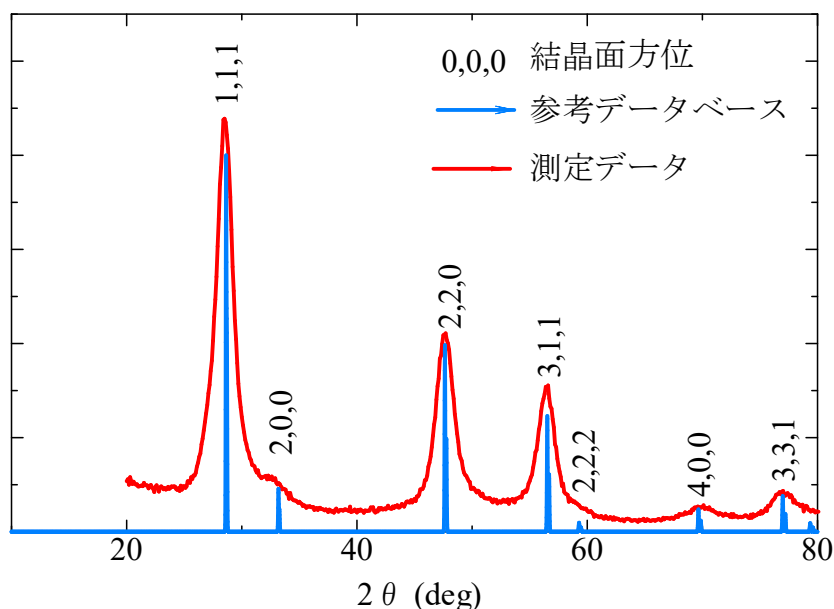


図 3.4 固相合成した ZnS 粉末の XRD 分析結果

TEM を用いて ZnS 粒子を観察した。ZnS 粒子と水で懸濁液を調製し、それを TEM 試験用のカーボン支持膜付きの銅グリッド上に滴下し、自然乾燥させ、ZnS 粒子をグリッドの表面に付着させた。TEM 観察結果を図 3.5 に示す。数時間の粉碎後、粒子はまだ凝集していたが、直径約 10 nm のナノ粒子が観測された。依然、粒子の凝集体は見られているが、凝縮体の直径は 150 nm 以下となっていた。更に、高倍率観察において、ZnS 粒子の明瞭な結晶縞を見ることができた。これは、固相合成の方法によって合成された ZnS ナノ粒子が良好な結晶性を有し、粒子サイズが固相合成によるものでも比較的均一であることを示す。

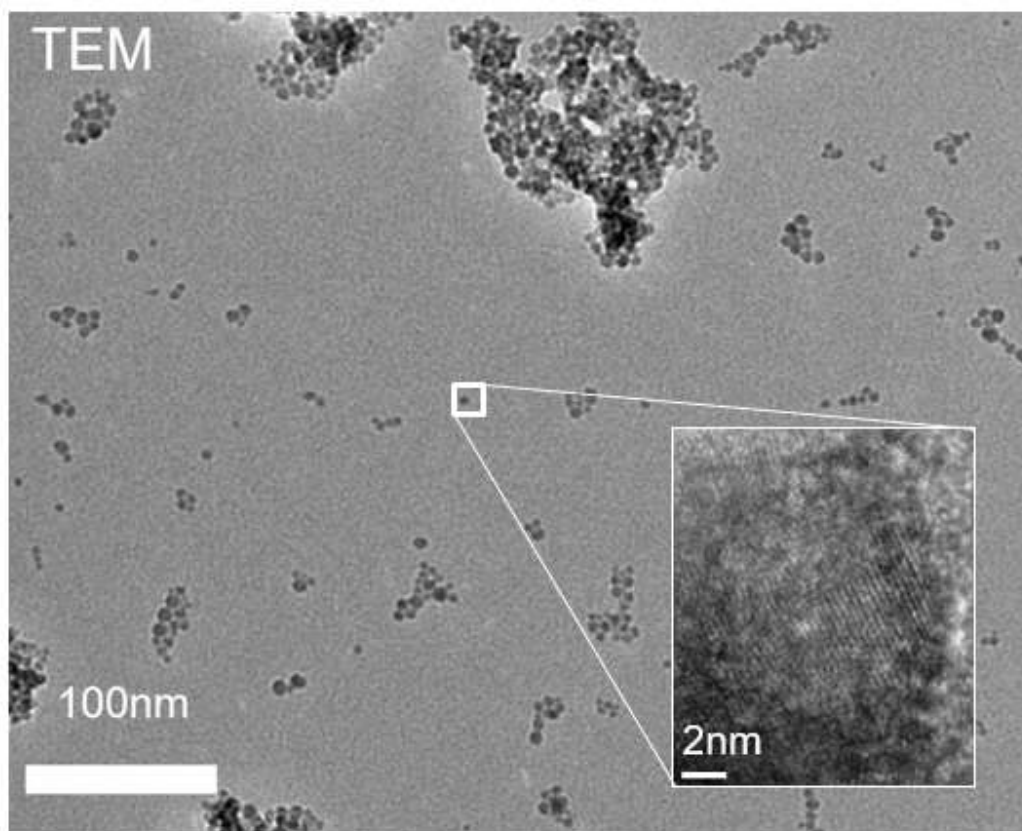


図 3.5 固相合成した ZnS 粒子の TEM 観察写真

図 3.6 に粉末紫外線励起発光測定結果を示す。220 nm - 360 nm 波長の紫外線を ZnS 粒子に照射し、ZnS 粒子の紫外線吸収特性を測定した。ZnS 粒子で最も吸収する紫外線の波長は 330 nm であった。330 nm の紫外線光を、ZnS 粒子に照射し、ZnS 粒子の蛍光発光スペクトルを測定しところ、蛍光発光ピーク波長は 400 nm であった。

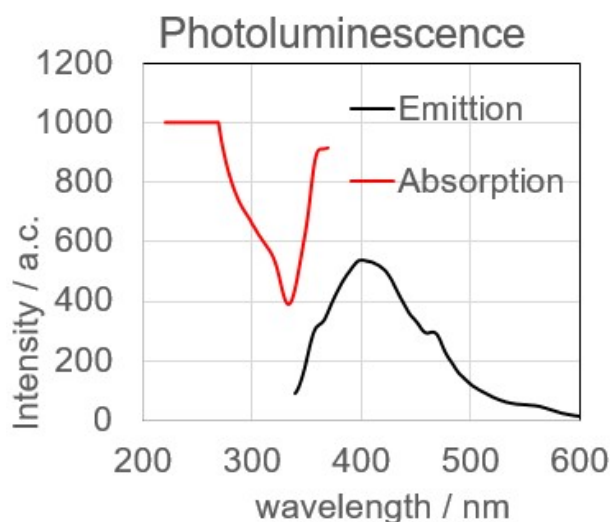


図 3.6 固相合成した ZnS 粒子の紫外線励起発光の吸収と発光スペクトル

以上測定結果により、固相合成した ZnS 粒子は、ナノメートルレベルの粒径に制御された Cubic 結晶タイプであった。また、蛍光発光特性は ZnS の特徴を有したスペクトルであることが示された[5]。本手法で合成した ZnS 粒子と発光性ポリマーである SuperYellow と混合して、ZnS/SuperYellow 混合 LEC を作製する。

3.4 ZnS・SuperYellow ハイブリッド LEC の作製プロセス

2.2 節と同じ PDY132 蛍光ポリマーと P66614-TFSI イオン液体[6, 7]を使用して、2.2 節と同じ作製環境を使用した。3.2 節のプロセスで ZnS 粒子を作製し、トルエンに分散させ懸濁液を作った。SuperYellow ポリマー溶液、P66614-TFSI イオン液体溶液、ZnS 懸濁液をポリマー：イオン液体：ZnS 粒子の質量比=10：2：1、10：2：0.11 と 10：2：0（ZnS を含まない比較試料）となるように、窒素雰囲気グローブボックス中で混合し、三種類の溶液を作製した。次いで、表 2.1 のプロセスによって洗浄した ITO 基板の上に、スピンのコーティング法でポリマー層を成膜した。スピンのコーティング条件は 0-500 RPM：30 秒、500 RPM：30 秒、3000 RPM：1 秒である。スピンのコーティング後、ホットプレートで 90°C、30 分間アニールした。最後に、150 nm の Ag 電極を EB 蒸着法により堆積した。

3.5 測定方法と結果

この実験では、LEC への ZnS ナノ粒子の添加により、ZnS との共発光による長寿命化、高輝度化、そして発光波長の変化の可能性が期待される。そのため、長時間定電流測定と発光スペクトル測定を行い、また長寿命化評価として、1000 秒間発光した後写真を撮影した。

図 3.7 に 1000 秒発光後の LEC の発光写真を示す。この写真から、ZnS を含まない LEC は、発光均一性が最も悪く、ZnS 含有量の増加と共に発光均一性が改善することが分かった。図 3.8 は、ZnS ナノ粒子を含む、または含まない LEC の時間/電圧曲線および時間/輝度曲線を示している。印加した電流は $250 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ である。ZnS ナノ粒子を添加した場合、LEC は同じ動作電流下だと、より高い動作電圧を必要とした。電圧の高さは、ZnS ナノ粒子の比率が増加するにつれて増加し、一方、ZnS を含まない LEC は、より高い輝度を有し、また安定に発光した。ZnS を含む LEC は、徐々に輝度が低下し、劣化の速度は ZnS を含まない LEC より早く、想定していた実験結果と異なる結果が確認された。

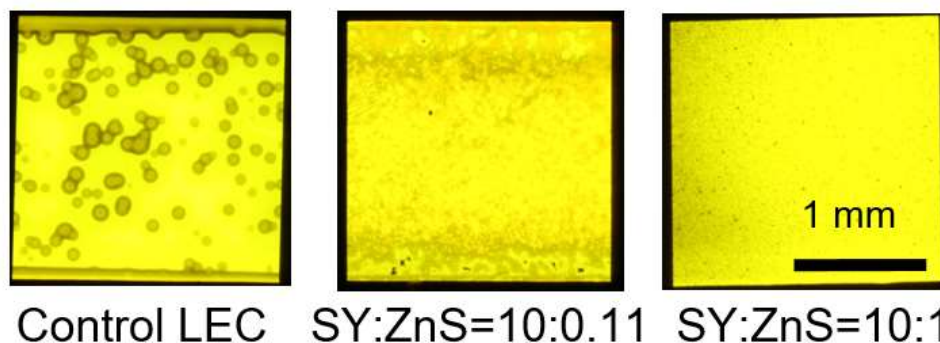


図 3.7 異なる ZnS ナノ粒子比率による LEC 発光時の写真

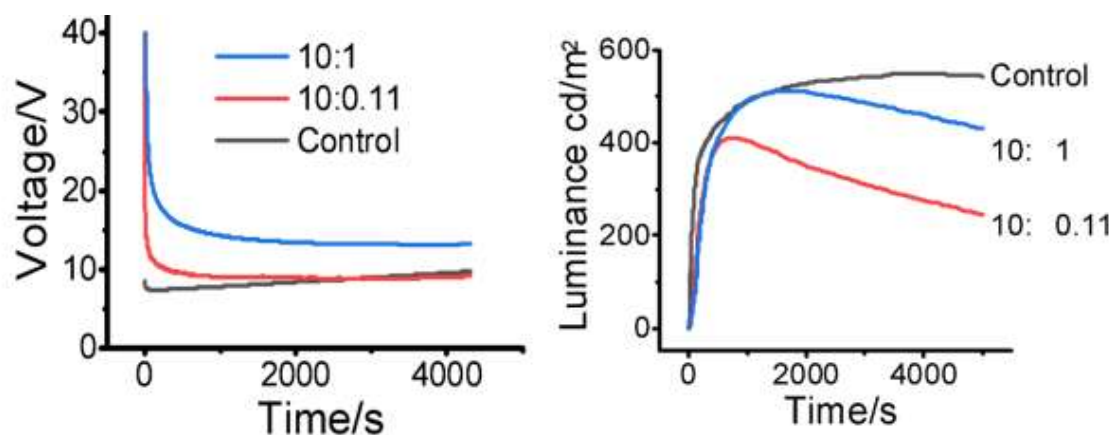


図 3.8 LEC 定電流測定時の電圧変化（左）と発光輝度変化（右）

この現象を確認するために、発光性ポリマー層の膜厚測定および原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) 評価を行った。同じ発光ポリマー溶液を使用し、同じプロセスでガラス基板上に LEC ポリマー層を成膜した。段差を設けるため、製膜したポリマー表面に引っかき傷を付けた。膜厚測定の結果、ポリマー層は ZnS ナノ粒子の添加後に明らかに増加し、不均一性も増加していた (図 3.9)。ZnS フリー発光性ポリマー層の膜厚は約 250 nm であり、ZnS 含有発光性ポリマー層の膜厚は 400 nm を超え、ZnS の割合が大きくなるにつれて膜厚は厚くなった。発光性ポリマー層の表面を AFM で観察したところ、ZnS を含まない発光性ポリマー層は非常に良好な平坦性を有し、その表面粗さ Ra はわずか 0.52 nm であった (図 3.10)。しかし、ZnS ナノ粒子導入により Ra は増加し、10%ZnS ナノ粒子を含有する発光性ポリマー層の Ra は 7.58 nm まで増加した。

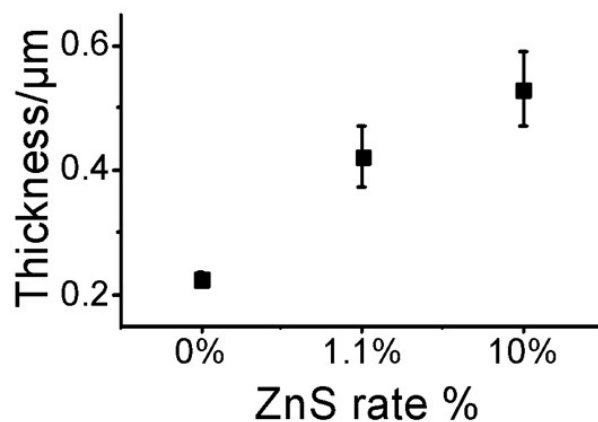


図 3.9 ZnS 粒子混合した LEC の発光層厚さ変化

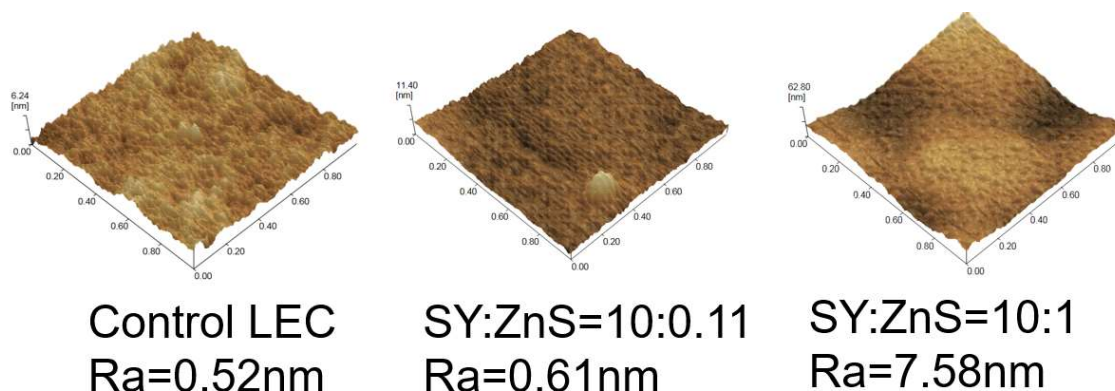


図 3.10 ZnS 粒子混合した LEC の発光層表面 AFM 測定による粗さの変化

また、ZnS 粒子を導入した LEC 発光スペクトルの測定を行った、5 V の定電圧を LEC に印加し発光させ、スペクトルメータで発光スペクトルを測定した。図 3.11 には ZnS 粒子を含有する LEC (SY:ZnS=10:0.11) と ZnS 粒子を含有しない LEC の発光スペクトルである。本結果より、本手法で作製した ZnS 粒子を LEC に導入しても、発光スペクトルは変化しないことが判明した。

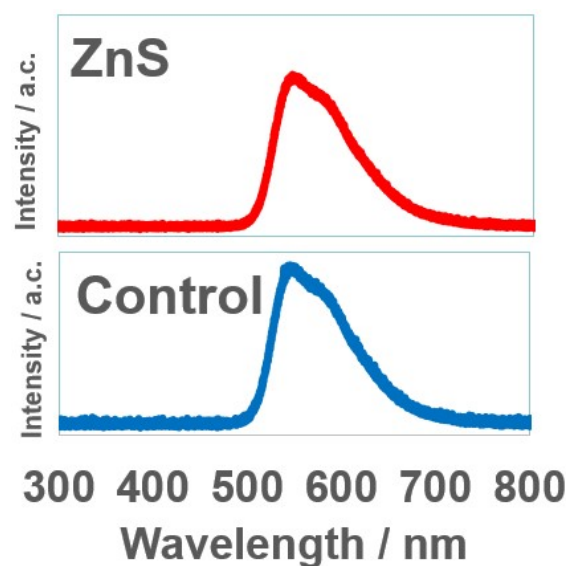


図 3.11 ZnS 粒子を含有する LEC (上) と ZnS 粒子を含有しない LEC (下) の発光スペクトル測定結果

3.6 考察

ZnS ナノ粒子混合により、LEC の発光効率および寿命が改善すると予想されたが、本検討では目標達成には至らなかったが、発光均一性が著しく改善した。長時間の機械的粉砕により ZnS ナノ粒子の表面が損傷を受け、LEC の発光性ポリマー層に ZnS 粒子を添加すると発光性ポリマー層中のキャリアが ZnS ナノ粒子表面の損傷部分で失活し、発光効率が低下したと考えられる。同時に、ナノ粒子の添加により、ポリマー溶液の粘度が上昇し、その結果、同じパラメータを用いたスピンドコーティングにより得られる膜厚は、ZnS を添加しない LEC と比較して増大し、キャリアを移動させるためにより高い電圧を必要としたと思われる。キャリアが発光性ポリマー層中で再結合して発光するが、ZnS ナノ粒子を導入した試料は、より高い電圧が印加されているため、LEC 内での内蔵電界が増加し、劣化を促進させたと考えられる。

LEC の動作中に、陰極電極とポリマー層間に電気化学反応が発生し、陰極電極とポリマー層の接触が不良となり、発光領域中にブラックスポットが生じ、LEC の発光不均一化を招くことが知られている [8, 9]。本研究の手法で合成した ZnS 粒子は高純度合成法を経っていないので、ZnS 粒子は導電性を持つと考えられる。この ZnS

粒子を LEC に導入すると、LEC 動作中は ZnS 粒子が電極として機能することで、マルチジャンクションが発生し[10, 11]、ブラックスポットが発生した部分においても ZnS 粒子を渡って電荷注入され、発光均一性が向上したものと思われる(図 3.12)。

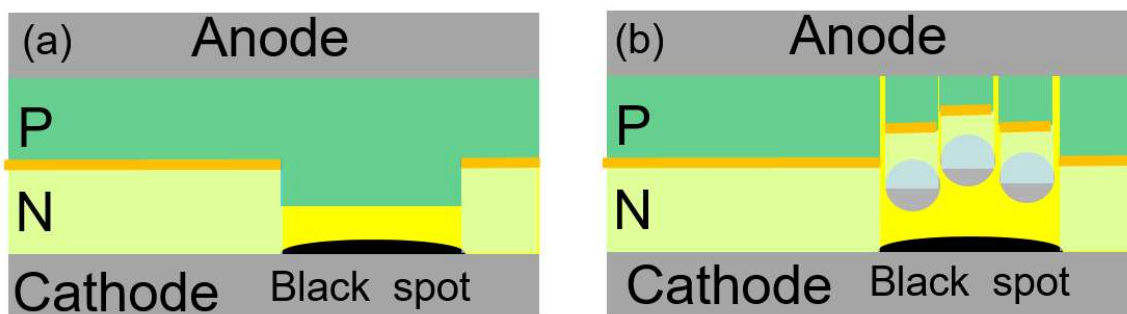


図 3.12 (a)LEC 動作時のブラックスポット、及び (b)ナノ粒子導入によるマルチジャンクション形成の模式図

ここで、ZnS 粒子は長時間の粉砕処理を経ていることから、表面にダメージを受けている。この ZnS 粒子を LEC に導入すると、LEC 発光時にキャリアを発光性ポリマー層に注入する際、ZnS 表面で失活し、LEC の発光効率を低下させたことも考えられる。本解決法としては、ZnS 粒子表面に被膜を有する量子ドット型を使用し、キャリアの失活を防止することで、ZnS 粒子が混入した LEC の発光効率を向上することが挙げられる。

3.7 まとめ

本章では、イオン液体と発光性ポリマーを用いた LEC において、ZnS ナノ粒子の添加による LEC の発光特性の改善を試みた。

固相合成法により作製した ZnS 粒子を LEC の発光性ポリマーに混合した。蛍光体と有機発光材料が同時に発光して有機材料の発光による損傷を抑制することができると考えた。しかしながら、ZnS 粒子料を用いた LEC 素子の素子寿命や発光輝度は低下し、ZnS 粒子自体からの発光は観察されなかった。合成された ZnS 粒子の表面欠損および粒子の凝集のために、キャリアが ZnS 粒子表面で失活し、ZnS 粒子が発光効率を低下させたと考えられる。一方、ZnS 粒子を添加すると、素子作製時の発光体溶液の粘度が上昇し、LEC における発光ポリマー層の膜厚が厚くなったことで定電流試験における動作電圧が上昇し、LEC の劣化が促進された。しかし、ZnS 粒子の導入により、LEC 発光均一性が向上した。LEC 発光時に、マルチジャンクション化することで、LEC 発光均一性を低減するブラックスポットが抑制されたためと考えられる。

ZnS 粒子を添加することによる LEC の長寿命化および高効率化は達成されなかったが、ZnS 粒子を添加することによって LEC の発光の均一性が改善されることがわかった。今後、ナノ粒子の表面不活性化処理や、別のナノ粒子形成手法により長寿命化・高効率化検討が必要である。

参考文献

- [1] Y. Shao, G. C. Bazan and A. J. Heeger (2007). *Advanced Materials*, 19(3), 365-370.
- [2] J. Mindemark, S. Tang, J. Wang, N. Kaihovirta, D. Brandell and L. Edman (2016). *Chemistry of Materials*, 28(8), 2618-2623.
- [3] L.P. Wang, G.Y. Hong. *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 695-701
- [4] A. Kassim, S. Nagalingam, H. S. Min and N. Karrim (2010). *Arabian Journal of Chemistry*, 3(4), 243-249.
- [5] Y. Wang, L. Zhang, C. Liang, G. Wang and X. Peng (2002). *Chemical Physics Letters*, 357(3-4), 314-318.
- [6] B. Dilasari, Y. Jung, J. Sohn, S. Kim, K. Kwon, *Int. J. Electrochem. Sci*, 11 (2016) 1482 - 1495
- [7] Z. Wang, L. Fu, H. Xu, Y. Shang, L. Zhang and J. Zhang. *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 1057-1063
- [8] J. S. Kim, P/ K. Ho, C. E. Murphy, N. Baynes and R. H. Friend (2002). *Advanced Materials*, 14(3), 206-209.
- [9] F. AlTal and J. Gao (2015). *Organic Electronics*, 18, 1-7.
- [10] C. Tracy and J. Gao (2006). *Journal of applied physics*, 100(10), 104503.
- [11] S. Chen, G. Wantz, L. Bouffier and J. Gao. (2016) *ChemElectroChem*, 3(3), 392-398.

第四章 FDTS 膜による非晶質 InGaZnO-EDLT 安定性の改善

4.1 背景

当研究室の先行研究では、非晶質 InGaZnO (IGZO) チャンネルを用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) は、長期間測定の後、従来の熱酸化絶縁膜とは全く異なる劣化メカニズムが見られた[1]。これは、イオン液体 (IL) と IGZO の界面で発生した化学反応と静電注入によるものと思われる。これら2つの要因を区別するために、本研究では、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン (FDTS) を化学反応抑制膜として EDLT 構造のチャンネル半導体部とイオン液体の界面に導入した。

本研究では、IGZO を EDLT の半導体チャンネルと EMIM-TFSI イオン液体を絶縁層として使用し、EDLT 構造における IGZO と EMIM-TFSI イオン液体の間の反応を調べ、イオン液体と IGZO との間に FDTS 保護層を挿入することにより、化学反応による EDLT デバイスの劣化を抑制することを目的とする。

4.2 FDTS 膜の成膜方法及び評価

4.2.1 FDTS

本研究では、保護膜材料として FDTS を使った。化学式を図 4.1 に示す。FDTS は自己組織化単分子膜 (SAM) として多くの分野で使用されている [2]。FDTS は、化学気相堆積 (CVD) 方法で非常に緻密で薄い SAM フィルムを堆積できる。しかしながら、多くの FDTS-SAM 報告例は、FDTS 中のシランと結合するために基板側に OH を設ける必要があることを示しているが[3-5]、IGZO 表面上では、SAM を形成するのに十分な OH がない。UV オゾンなどの表面処理で大量の OH 結合を生成させる可能性はあるが[6]、これらの表面処理方法は IGZO の表面導電性に影響を与える可能性がある[7]。そのため、CVD 法を用い、UV オゾン処理等をしない IGZO 表面に直接堆積させることにした。FDTS 堆積後の IGZO 表面の接触角を測定して、FDTS が IGZO

上に堆積したかどうかを評価した。

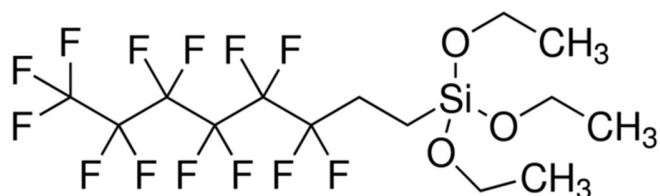


図 4.1 FDTS の化学構造図

4.2.2 IGZO と FDTS の成膜プロセス

p⁺-Si 基板の上に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて IGZO 薄膜を堆積した。堆積条件は表 4.1 の通りである。スパッタリング装置はロードロックチャンバーを備え、成膜用メインチャンバーの真空度は 10⁻⁵ Pa まで到達する。サイズは、ターゲット、サンプルステージともに直径 2 インチである。成膜時のガス流量はマスフローにより制御し、酸素・アルゴンの各ガスラインから混合してチャンバー内に導入する。成膜時圧力は、ガスを導入後、メインチャンバーのバタフライバルブを調節することで設定する。

表 4.1 IGZO 薄膜の作製条件

ターゲット 組成比	酸素 流量比	投入電力	成膜圧力
In: Ga: Zn : O ~ 2: 2: 1 : 7	O ₂ /(Ar+O ₂) =4.5%	100 W	0.6 Pa

この方法で堆積した IGZO の上に、以下の方法で FDTS 膜を堆積した。

1. IGZO-Si 基板作製

上記のプロセスにより Si 基板上に IGZO 膜を成膜する

2. FDTS 膜の成膜準備

小容器に FDTS 原液 40 μ L をピペットで入れる。

大容器に上記小容器を入れ、小容器の脇に IGZO-Si 基板を入れ、大容器に蓋をする。

3. FDTS 膜の成膜

120°C の対流オーブンに入れて 2 h 加熱する。

その後、堆積膜の接触角をそれぞれ 10 回の測定を行う。

接触角測定時の写真を図 4.2 に、接触角の平均値を表 4.2 に示す。FDTS が堆積されていない IGZO の表面では、測定された接触角は約 60° であった。一方、FDTS が堆積された IGZO 表面の接触角は約 105° に上昇し、表面疎水性が大幅に上昇された。この接触角の上昇は、FDTS のシリカ部が IGZO 表面と結合し、FDTS のフッ素チェーンが外へ向き、多くのフッ素原子が表面疎水性を向上させたと考えられる。しかしながら、この方法を用いて IGZO の表面に形成された FDTS 膜は、製膜原理上 IGZO 表面と良好な密着性を示さないため、厳密には SAM と呼ぶことはできず、本研究では FDTS 膜と呼ぶ。

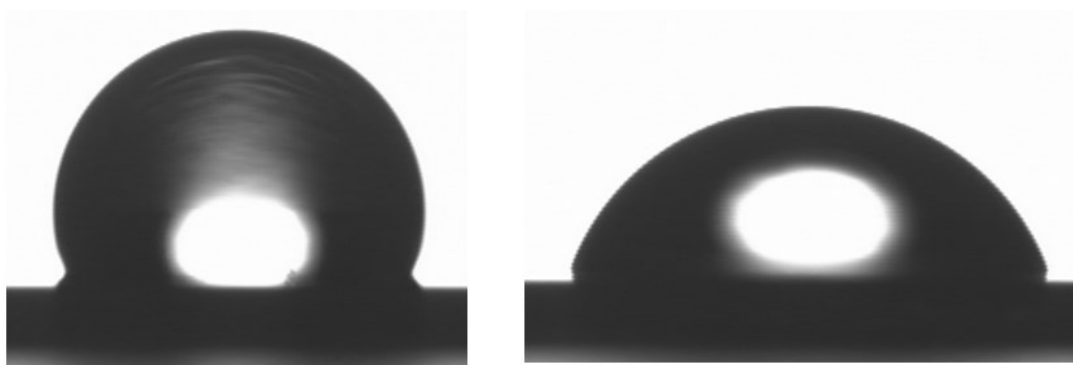


図 4.2 水滴を基板にドロップ際の接触角測定結果。

左側は FDTS 膜あり IGZO 表面の様子。右側は FDTS 膜なし IGZO 表面の様子。

表 4.2 接触角測定結果平均値

FDTs	AVG	SD
With	103.81°	0.679
W/O	57.36°	3.71

4.3 EDLT の作製プロセス

IL ゲートを用いてトップゲート、トップコンタクト IGZO TFT を作製した (図 4.3)。作製された TFT は、SiO₂ (膜厚：約 100 nm) ゲート絶縁体およびボトムゲートとなる高濃度ドーパされた p 型シリコン (抵抗率 < 0.01 Ω cm) ウエハ基板構造を有しており、トップコンタクト TFT として動作することもできる。IGZO チャンネル (膜厚：約 70 nm) は、室温で高周波 (RF) マグネトロンスパッタリングによって堆積させた。パターン形成は、Karl Suss MJB - 3 マスクアライナを用いて行われ、0.05 mol/L の塩酸で IGZO 膜はエッチングした。ソース、ドレイン、およびサイドゲート電極は、RF マグネトロンスパッタリングを用いて、Mo (膜厚：約 80 nm) / Pt (膜厚：約 20 nm) で堆積させ、リフトオフ法によりパターン形成を行った。その後、試料を大気条件 (N₂/O₂=4 : 1) で 300°C、2 時間アニールを行った。IL の滴下場所を制御する窓部を、マスクアライニングにより感光性シロキサン (Merck KGaA) [8]を用いて形成した。シロキサン硬化のため、純窒素中 (2 時間、250°C)、続いて純酸素中 (2 時間、300°C) でアニール処理を施した。プロセスフローを表 4.3 に示す。

次に、FDTS 膜を 4.2 節で示したプロセスで素子上に成膜した。作製した EDLT の構造を図 4.3 に示す。また、IGZO は熱に対し非常に敏感な材料であるので、FDTS 成膜プロセスでの 120°C の対流オープン、2 時間の熱処理が IGZO 膜に影響に至る可能性がある。そこで、FDTS を含まない IGZO-EDLT に対しても、FDTS 原液なしで 120°C の対流オープン、2 時間熱処理を行った。

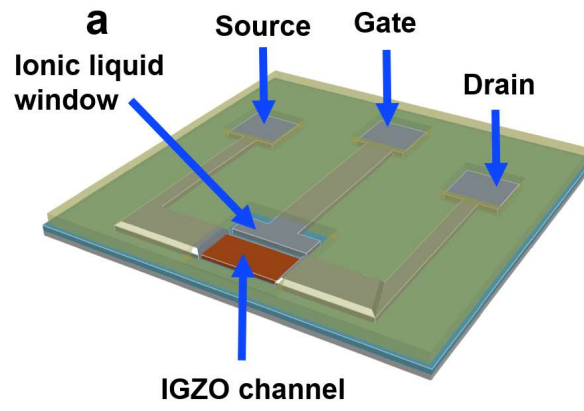
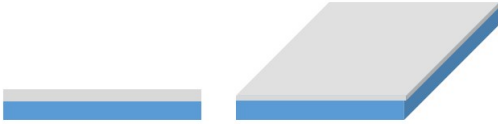
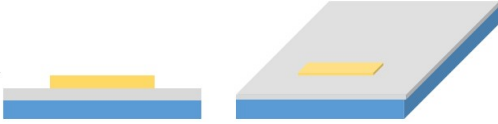
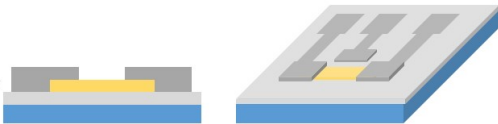
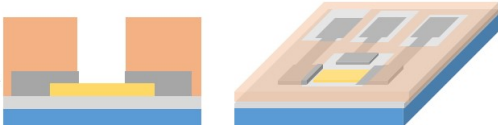


図 4.3 IGZO-EDLT の構造

表 4.3 IGZO-EDLT 作製プロセス

チャンネル処素子断面図	素子 3D構造図	処理プロセス
<p>100nm熱酸化SiO₂ P+++ Si基板</p> 		<p>基板洗浄 アセトン超音波洗浄 メタノール超音波洗浄 超純水洗浄 UVオゾン処理</p>
<p>70nm IGZOチャンネル 100nm熱酸化SiO₂ P+++ Si基板</p> 		<p>IGZOスパッター成膜 RFパワー 100W 成膜圧力 0.6Pa 酸素比率 4.5%</p> <p>チャンネルパタン形成 マスクアライニング HCl 0.05mol/L ウェットエッチング</p>
<p>80nm Mo+20nm Pt 70nm IGZOチャンネル 100nm熱酸化SiO₂ P+++ Si基板</p> 		<p>ソース、ドレーン、ゲート電極形成 リフトオフパタン形成 金属スパッター成膜 有機溶媒浸漬、不要な部分除く</p> <p>アニール 大気中300°C、2時間 自然冷却</p>
<p>500nm シロキサン 80nm Mo+20nm Pt 70nm IGZOチャンネル 100nm熱酸化SiO₂ P+++ Si基板</p> 		<p>シロキサンカバー膜成膜 光感シロキサンを塗付 マスクアライニングでパタンを付く 現像</p> <p>シロキサン硬化アニール 純窒素環境 250°C、2時間 純酸素環境 300°C、2時間 自然冷却</p>

4.4 EDLT の電気特性測定

4.4.1 EDLT 電気特性測定環境

小森や岡田らの研究によると、IGZO と IL の接触後、大気中の水分や酸素が影響することで化学反応速度が加速する[9、10]。そこで、大気環境中の酸素と水分の影響を極力排除するため、IL の滴下から EDLT の電気的特性までのプロセスは、すべて露点-80℃、酸素含有量 3 PPM 以下の高純度窒素グローブボックス (図 4.4) 内のフローバーシステムで行った。大気環境と比較のために該グローブボックス内の温度は 25℃とした。グローブボックス中の水分と酸素の含有量を空気中の水分と酸素の含有量と比較して表 4.4 に示す。

表 4.4 室温環境におき高純度窒素グローブボックスと大気中の酸素、水分含有量比較

	水分	酸素
大気中 (相対湿度 40%)	17000 PPM (1.7%)	230000 PPM (23%)
高純度窒素グローブボックス	0.54 PPM	3 PPM



図 4.4 高純度窒素グローブボックス装置写真 (左) とグローブボックス内のフローバーシステム (右)

4.4.2 EDLT 初期特性評価

グローブボックス内で、金線を使用して、指定の EDLT の IL 窓部に適量の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (EMIM-TFIS) (図 4.5) [11]を滴下した。図 4.6 に IL を EDLT 窓部に滴下した際の写真を示す。EDLT の伝達特性は、B1500A 半導体パラメータ (Keysight 製) を使用して評価した。測定では、FDTS 膜を含む EDLT と FDTS 膜を含まない EDLT のドレイン電極に 0.1 V の定電圧 (V_0) を印加し、ソース電極をアースに接続し、ゲート電極に電圧掃引速度 0.5 V/s で、 $V_g = -3 \text{ V} - 3 \text{ V}$ の電圧を印加し、ドレイン電流 (I_d) を測定した。図 4.7 に結果を示す。

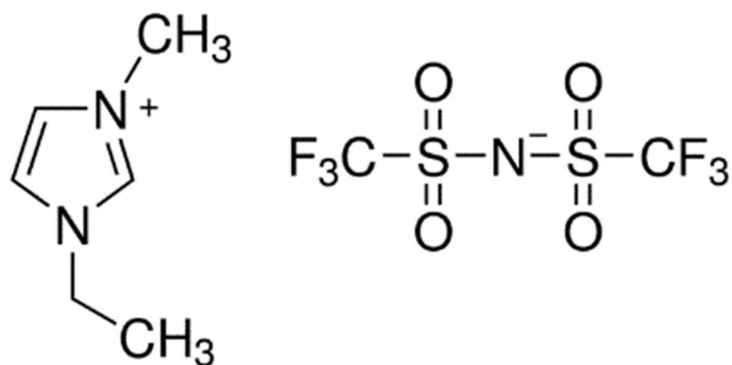


図 4.5 EMIM-TFSI イオン液体の化学構造

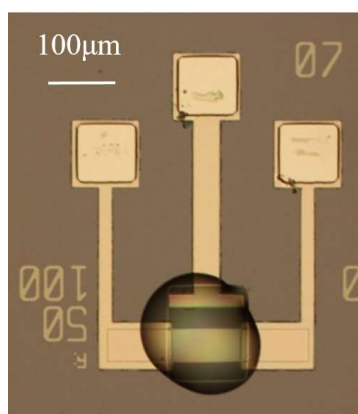


図 4.6 IL 滴下した EDLT の写真

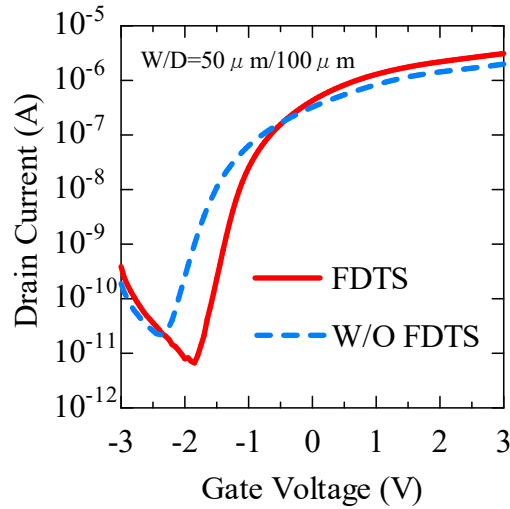


図 4.7 FDTS 膜を含有および含有しない EDLT の初期伝達特性結果

FDTS 膜を含有する EDLT と FDTS 膜を含有しない EDLT、双方ともに良好なスイッチング特性を示した。これは FDTS 膜の存在が EDL の形成に影響を及ぼさないことを示している。FDTS 膜を含有する EDLT と FDTS 膜を含有しない EDLT の伝達特性を比較すると、閾値電圧 (V_{th}) は、FDTS 膜を含有しない EDLT より FDTS 膜を含有する EDLT の方が高く、FDTS 膜を含有する EDLT は同じ試験条件下でより高い I_d を示すことが明らかとなった。

V_{th} より 4 V 高いゲート電圧 (V_g) での I_d をオン電流 (I_{on}) と定義した。サブスレッショルドスイング (S.S) 値は式 4.1 によって計算される。S.S がゼロより大きい範囲内で、かつ最小値を S.S として定義した。得られた結果を表 4.5 にまとめた。

$$S.S = \ln(10) \times \frac{dv_g}{d\ln(I_d)} \quad \text{式 4.1}$$

表 4.5 FDTS 膜を含有および含有しない EDLT の初期伝達特性

FDTS	I_{on}	S.S	V_{th}
With	2.67 μ A at $V_g=2.56$ V	171 mV/dec	-1.43 V
Without	1.46 μ A at $V_g=2.07$ V	241 mV/dec	-1.95 V

表 4.5 から、FDTS 膜を含有する EDLT は、より良い初期特性を持つことを確認できた。主に高いオン電流 ($2.67 \mu\text{A}$ 、対して FDTS 膜を含有しない EDLT は $1.46 \mu\text{A}$)、と低い S.S (171 mV/dec 、対して FDTS 膜を含有しない EDLT は 241 mV/dec) が確認された。つまり、初期特性評価時においても IGZO/IL 界面において何らかの反応が発生しており、一方、FDTS 膜は IGZO 表面を保護し、FDTS 膜を含有する IGZO-EDLT が良好な特性を示すことが確認できた。

4.4.3 EDLT サイクル測定

IGZO-IL 接触実験では長時間の接触後に IGZO の表面に変化が生じ[9, 10]、これが IGZO トランジスタの半導体チャネルとしての特性に影響を与えていることが考えられる。本研究では $-3 \text{ V} - 3 \text{ V} - -3 \text{ V}$ のサイクル測定により EDLT の伝達特性を評価し、FDTS 膜を含む EDLT の安定性を検討した。

実験方法は、FDTS 膜を含有する EDLT と FDTS 膜を含有しない EDLT のドレイン電極に 0.1 V の定電圧を印加し、ゲート電極の電圧を -3 V から 3 V 、更に -3 V に掃引した (電圧掃引速度: 0.5 V/s)。この試験を約 45 分間の間 49 回繰り返し、EDLT のヒステリシスを観察した。結果を図 4.8 に示す。

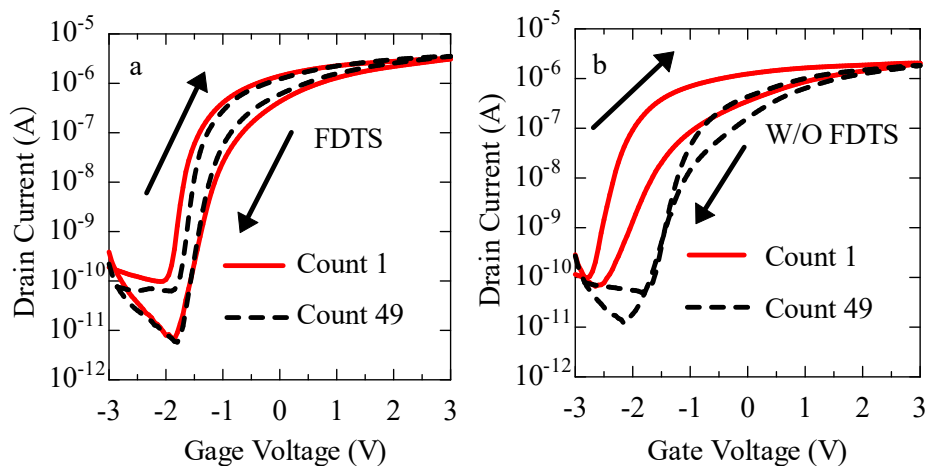


図 4.8 伝達特性の 49 回繰り返し測定結果。FDTS 膜を含有する EDLT (左)、FDTS 膜を含有しない EDLT (右)

FDTS 膜を含有しない EDLT は、 V_{th} が明らかにシフトし、また、明らかなヒステリシス幅の減少を示した。一方、FDTS 膜を含有する EDLT ではこのような現象は発生せず、 V_{th} やヒステリシス量に大きな変動は見られなかった。図 4.9 は、伝達特性 49 回の測定のうち、初期特性の V_{th} と、その後の繰り返した伝達特性の V_{th} の変化において、Forward 側掃引、Reverse 側掃引、それぞれの変化量を示している。図中のプロットにおいて、FDTS 膜を含有しない EDLT は、49 回のサイクルテストの後、Forward 側で 0.4 V、Reverse 側で 0.8 V の V_{th} シフトを観測した。これは、FDTS 膜を含有しないことで、IGZO/IL 界面での反応が進んだことが影響であると考えられる。また、Reverse 側のシフト量が Forward 掃引時の閾値特性よりも大きくなるため、ヒステリシスが減少したと思われる。一方、FDTS 膜を含有する EDLT では、試験の初期段階で一定の特性シフトが発生したが、試験の中期から後期段階では安定した。この結果から、IL と IGZO 界面の間に電位が存在する場合でも、FDTS 膜は IGZO 層を効果的に保護できることが示唆された。

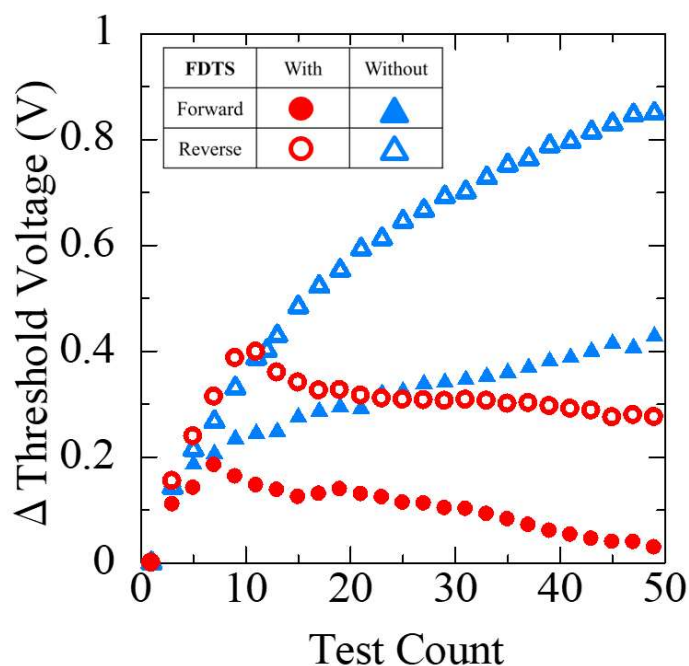


図 4.9 伝達特性 49 回の測定のうち、初期特性の閾値電圧と、その後の繰り返した伝達特性の閾値電圧の変化量

4.5 電圧無印加時の FDTS 膜の保護効果

4.5.1 サンプルの準備と実験方法

IL を IGZO チャネルの上に滴下し、電界無印加時に界面において反応が生じるかを確認するため、以下の実験を行った。

洗浄を行った $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ 基板の上に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて IGZO 薄膜を堆積した。堆積条件は表 4.1 の通りである。IGZO 堆積後、薄膜上に EMIM-TFIS IL を滴下し、この試料を一定時間グローブボックス内（露点： $-47\sim-50^\circ\text{C}$ ）で放置した。その後 IL を除去することで評価試料を作製した。作製手法の詳細な手順は以下の通りである。ここで、実験開始時に IL の窒素ガス中加熱による脱水工程を導入した。これは、IL が高純度になるよう常に水分を除去した状態を維持することは困難であったため、毎回の実験開始時に IL 中水分量を揃え、放置雰囲気の影響を観測できる状態にする事を目的としている。

【評価試料作製手順】

グローブボックス環境

窒素ガスをグローブボックス中へ導入し、露点を約 $-47\sim-50^\circ\text{C}$ とする。

IGZO 基板の洗浄

アセトン、メタノール、超純水を用いて各 5 分間超音波洗浄を行う。その後、窒素ガスブローにより乾燥させる。

IL の脱水

マイクロピペットを用い、使用する IL を耐熱容器に移し、ホットプレートで 90°C 、90 分間加熱する。この作業はグローブボックス中で行う。

IL の滴下

マイクロピペットを用い、ホットプレートで脱水した IL を IGZO 薄膜上に滴下する。滴下量は $1 \mu\text{l}$ である。この作業はグローブボックス中で行う。

試料の放置

一定時間、試料を窒素雰囲気下で放置する。放置条件は次節で述べる。

IL の除去

試料を取り出し、アセトン、メタノール、超純水を用いて各 5 分間洗浄を行う。その後、窒素ガスブローで乾燥させる。

4.5.2 表面 XPS 分析

一定期間後、IGZO/IL 界面連続的な接触により、何らかの化学反応が発生し、IGZO 表面構造が変化すると推測できる。そこで、X 線光電子分光 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) 装置 (ULVAC-PHI 5000 VersaProbeII) を用いて、IL と接触した IGZO 表面の分析し、表面での化学反応による金属-酸素結合への影響を調査した。本研究では特に酸素ピーク $01s$ を分析した。

これまでの研究によると、XPS による IGZO の $01s$ のピークは、その異なる酸素結合状態に従って、 530.0 eV の金属酸化物結合 (M-O) ピークと、 531.2 eV の酸素欠陥 (M-Vo) 領域に関わるピーク、そして 532.0 eV の金属-OH 結合 (M-OH) ピークに分けられる [12, 13]。

窒素雰囲気グローブボックス環境内で FDTS 膜を含有または含有しない IGZO 表面に IL を滴下し、窒素雰囲気下で 1 分、10 分、60 分、1440 分、21600 分の 5 つのグループに分け放置し、時間に到達した試料は IL を洗浄し除去した。

洗浄した IGZO 表面を XPS 測定し、 $01s$ ピークを 3 つのピークに分離し、それぞれのピーク面積の割合をパーセンテージ表示したものを図 4.10 に示す。IL が一定時間 IGZO 表面に接触することで、結合状態の割合が明らかに変化した。FDTS 膜を含有しない IGZO 表面上の M-O の割合は、62%から 59%に減少し、M-OH の割合は 16%

から 19%に増加した。一方、FDTS 膜を含有する IGZO 表面の各割合は比較的安定した。

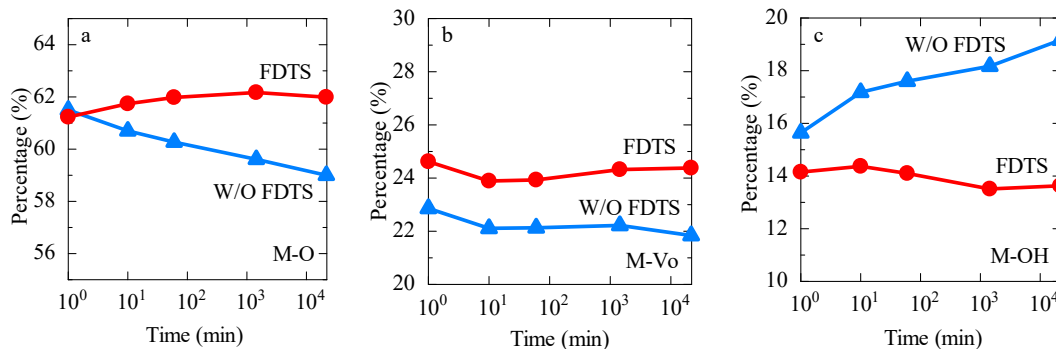


図 4.10 01s ピークを 3 つのピークに分離し、それぞれの面積の割合をパーセンテージ表示。(a) M-O、(b) M-Vo、(c) M-OH

IL は吸湿しやすい材料のため、大気環境が非常に乾燥しても、ある程度の水分があるため、それらを吸収する。IL 内の水分は H⁺イオンと OH⁻イオンに分離するが、IL と IGZO 表面に接触すると、IL 内の H⁺イオンと OH⁻イオンは IGZO 内の金属と反応し、式 4.2 に示すように金属-酸化物結合が金属-OH 結合に変わると考えられる。



また、Zn2p、In3d、Ga2d のピークに対して、そのバックグラウンドを引き、ピーク積分値の変化を図 4.11 に示す。FDTS 膜を含有する IGZO 表面では、比較的安定しているのに対し、FDTS 膜を含有しない IGZO 表面では、どの金属も顕著な減少がみられる。小森は、IL を IGZO 表面に滴下すると、大気環境およびグローブボックスに 163 時間放置後、IGZO 表面が粗さは Ra=0.244 nm、Rq=0.332 nm から Ra=0.292 nm、Rq=0.683 nm に変化した (図 4.12[9])。本研究においても同じ現象が発生していると思われる。即ち、IL と IGZO 表面の接触により IGZO 表面に凹凸が生じ、検出する励起光が減少し、そのためピーク積分値が時間に対し減少したと思われる。

また、ピーク積分値の減少傾向において、Zn2p がその他金属の挙動より若干緩

やかに減少していることが図 4.11 より確認できる。FDTS 膜を含有しない IGZO 表面において、放置時間に対し In2p、Ga3d はほぼ同じ傾きで減少しているが、Zn2p はそれらよりもやや減少の速度が遅くなっている。IGZO 中において InO_x は、キャリア生成を支配的に制御する因子であることが報告されており [14]、IGZO トランジスタでは、キャリア密度による V_{th} シフトがすでに確認されている [15]。キャリア密度が減少すると、 V_{th} は正にシフトする。図 4.11 で、In に関わるピークがキャリア供給源でもある Zn に比べより減少していることから、IGZO 表面においてキャリア密度の減少（高抵抗化）が示唆され、図 4.8 のように正方向へ V_{th} がシフトしたものである。このように、IGZO 表面において金属比率の変化が起き、トランジスタにおいては、 V_{th} シフトに影響することが考えられる。IGZO-EDLT のサイクル評価における電圧印加で IGZO/IL 界面での反応が加速し、より早期に V_{th} シフトが発生した要因の一つと考えられる。

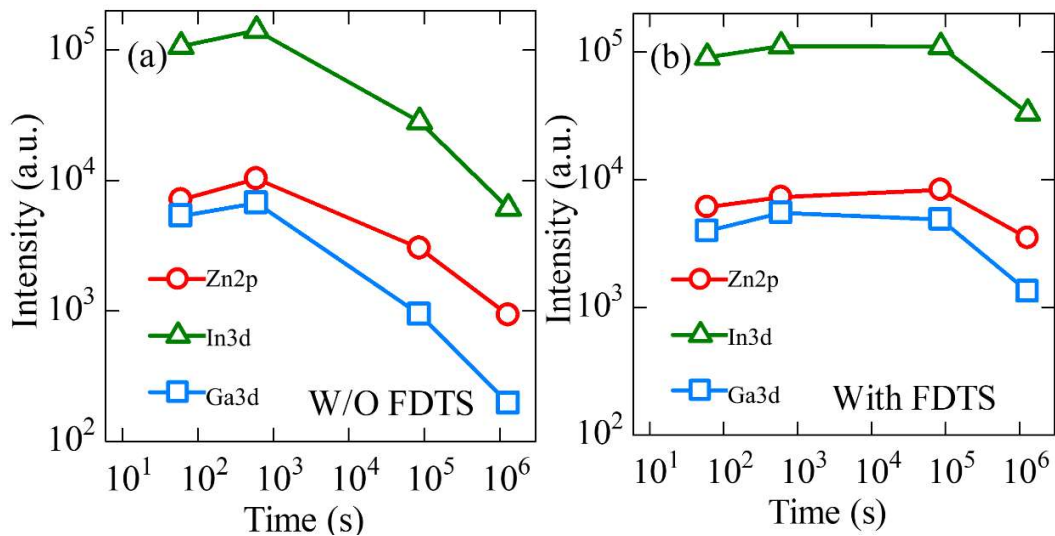


図 4.11 Zn2p、In3d、Ga2d ピーク積分値の変化。(a)FDTS 膜を含有しない IGZO 表面の場合。(b) FDTS 膜を含有する IGZO 表面の場合。

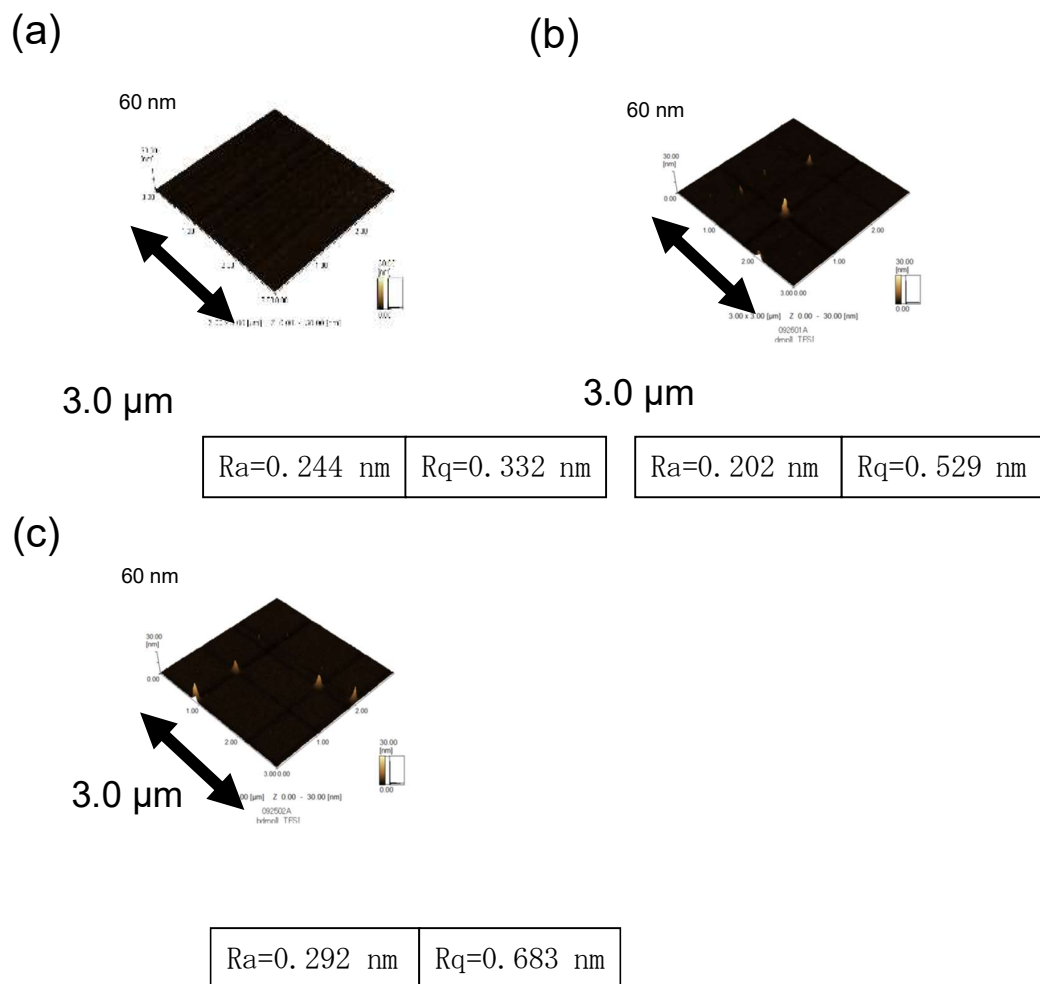


図 4.12 IL を IGZO 表面に滴下したのち、大気及び窒素雰囲気中で放置した際の表面粗さの変化 (a) w/o IL (b) 113 h (c) 163 h [9]。

本検討で堆積した FDTS 膜の膜厚は非常に薄い (~ 1 nm) ため、EDL ゲートデバイスへ適用しても EDL の形成に大きな影響を与えず、更に、FDTS 膜は表面化学反応を抑制するという優れた特性を有することが上記検討によって明らかとなった。FDTS 膜の導入は、その他 EDLT の半導体/EDL 界面の安定化に大きく寄与するものと期待

できる。

4.6 まとめ

本章では、EDLT の半導体と IL の界面で起こり得る化学反応の影響を抑制して EDLT の安定性を向上させるために、EDLT の半導体と IL 間の界面に FDTS 膜を導入する新しいアプローチを提案し、その効果を検証した。

まず IGZO 表面に FDTS 膜を堆積したものと、していないものを用意し、IGZO-EDLT を作製した。それぞれの伝達特性を評価したところ、FDTS 膜を含有する IGZO-EDLT の安定性が大幅に改善した。また、FDTS 膜が存在するにも関わらず EDL の生成に大きな影響を及ぼさないことを示した。

次に、電界を掛けない状態で IL-IGZO 界面での反応を検証した。IL を IGZO 膜上に滴下し、一定時間後に IL を除去後、IGZO 表面を XPS 分析した結果、FDTS 膜を含有しない IGZO の表面の金属-酸素結合及び金属-OH 結合に大きな変化が現れたが、FDTS 膜を含有する IGZO 表面には、顕著な結合変化は現れなかった。IGZO 表面における金属組成比の変化も確認されたことから、IGZO 表面抵抗も変化し、IGZO-EDLT の V_{th} シフトが発生したものと示唆される。以上から、本章で提案した FDTS 膜を導入することによる EDLT の安定化が実証された。本 FDTS 膜の導入は、EDLT の半導体/EDL 界面の安定化に大きく寄与するものと期待できる。今後、IL と IGZO 界面の電気化学反応メカニズムの更なる解明を進めることで、より信頼性の高い IGZO-EDLT の開発に発展していくと思われる。

参考文献

- [1] M. N. Fujii, Y. Ishikawa, K. Miwa, H. Okada, Y. Uraoka, and S. Ono, *Sci. Rep.* 5, 18168 (2015)
- [2] U. Srinivasan, M.R. Houston, R.T. Howe, R. Maboudian, *J Microelectromech S*, vol.7, no.2, pp. 252-260, (1998)
- [3] S. Y. Oh, Y. J. Yun, D. Y. Kim and S.H. Han, *Langmuir* 15.14 4690-4692 (1999)
- [4] Badv, M., Jaffer, I. H., Weitz, J. I., & Didar, T. F. *Sci. Rep.* 7(1), 11639 (2017)
- [5] L. Li, B. Li, J. Dong & J. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 4(36), 13677-13725 (2016)
- [6] C. W. Tsao, L. Hromada, J. Liu, P. Kumar and D.L. DeVoe, *Lab on a Chip* 7.4 : 499-505 (2007)
- [7] B. Y. Su, S. Y. Chu, Y. D. Juang and H. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 102.19, 192101 (2013)
- [8] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, M. N. Fujii, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* 107, 033504 (2015).
- [9] 小森健太 修士論文 奈良先端科学技術大学院大学、2018
- [10] 岡田広美 特別課題研究報告書 奈良先端科学技術大学院大学、2016
- [11] S. Ono, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* 94, 39 (2009).
- [12] S. Jeong, Y. G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Adv. Mater.* 22, 1346 (2010).
- [13] P. Liu, T. P. Chen, X. D. Li, Z. Liu, J. I. Wong, Y. Liu, and K. C. Leong, *ECS Solid State Lett.* 2, Q21 (2013).
- [14] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, & H. Hosono, *Thin solid films*, 486(1-2), 38-41 (2005).
- [15] N. Kimizuka and S. Yamazaki. *Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO.*

第五章 結論と今後の展望

5.1 本論文の総論

本論文では、イオン液体を用いた透明・フレキシブルデバイスに関する研究に着目し、LEC に関しては、陰極材料の仕事関数や無機ナノ粒子との混合による発光特性の改善を試みた。また、IGZO-EDLT に関しては、化学反応防止膜として FDTS 膜を導入し、EDLT の安定性向上に関する検討を行った。

第二章では、LEC 素子の作製および、陰極材料の仕事関数が発光特性に与える影響を検討した。LEC の発光モデルとして広く用いられている電気化学モデルでは、LEC 陰極材料の仕事関数、発光材料の HOMO-LUMO エネルギー、陽極材料の仕事関数を揃えなくても、発光素子として動作でき、同じ有機発光素子である OLED より電極の適合性が優れる素子である。しかしながら、電子注入において陰極と発光ポリマー層間の障壁が存在するとする電磁気モデルも提唱されている。そこで、本研究では、4つの異なる仕事関数を有する金属を陰極として用いた LEC を作製し、発光性能を調査した。結果から、低い仕事関数の陰極を用いた場合で、LEC の低電圧動作、短 Turn On 時間など優れる結果を得たことから、電子の注入特性に陰極の仕事関数が影響を与えることが確認され、電磁気モデルを支持するものと考えられる。素子特性としては、低い仕事関数の陰極を用いることで、より多くの電流が注入され、結果として発光特性としては、早く劣化することになってしまったが、今後、電流制御を更に進めることで、低仕事関数陰極 LEC においても長寿命が図られるものと期待できる。

第三章では、最近の報告においても課題となっている LEC の短い素子寿命を改善するため、無機蛍光粒子の導入を試み、その効果を検討した。先行研究では、LEC の発光材料に硫化亜鉛 (ZnS) 蛍光粒子を添加することで、大幅に素子寿命が改善していたが、導入した粒子の粒径が、LEC の発光層膜厚よりはるかに大きいため、発光の均一性と不安定性が課題となっていた。そこで本研究では、ZnS 粒子の粒径をナノレベルに制御し、発光層中に均一に ZnS ナノ粒子を分布させ、導入する ZnS ナノ粒子の比率が発光特性に与える影響を探究した。結果として、LEC の発光輝度の上

昇、素子長寿命化は達成されなかったが、発光の均一性は大幅に改善された。固相合成した ZnS ナノ粒子は、作製プロセス中に長時間研をけるため、粒子表面に多くの欠陥が導入される。素子動作する際、注入されたキャリアは ZnS ナノ粒子の表面で失活し、発光輝度の増加はされなかったと思われる。また、ZnS ナノ粒子を発光性ポリマー添加すると、ポリマー溶液の粘度が上昇し、発光層塗布後の膜厚が厚くなった。これにより、定電流試験における動作電圧が上昇し、LEC の発光特性劣化が加速したと考えられる。一方、LEC 発光時には陰極と発光性ポリマー間の化学反応により、陰極とポリマー間に反応時発生した気体によるコンタクト不良によるブラックスポットを形成し、発光不均一性を招くことが知られている。ZnS ナノ粒子の導入により、発光性ポリマー内部にキャリア注入点を設けることができるようになったことで、ブラックスポットが形成されなくなり、ZnS ナノ粒子を通したマルチジャンクションが形成され、LEC 発光均一性を向上したと考えられる。

第四章では IGZO を EDLT の半導体チャネルとして、EMIM-TFSI イオン液体を絶縁膜として使用し、EDLT 構造における IGZO と EMIM-TFSI イオン液体の間の反応を調べた。IL と IGZO 間に FDTS 膜を導入することにより、IL/IGZO 間の化学反応を防ぎ、EDLT の劣化を抑制することを目的とした。まず、IGZO の上に FDTS 膜を形成し、液滴接触角測定を行った。結果、FDTS 膜を含有した IGZO の表面の疎水性が大幅に上昇した。また、実際の EDLT の上にも FDTS 膜を成膜し、高純度窒素グローブボックス内で IL 絶縁膜を滴下後、FDTS 膜を含有する EDLT と FDTS 膜を含有しない EDLT の電気特性を測定した。初期特性は、FDTS 膜有無によらず、EDLT としてトランジスタのスイッチング特性が見られ、FDTS 膜が EDL の形成を妨害しないことを明らかとした。長時間サイクル試験において、FDTS 膜を含有する IGZO-EDLT は良好な安定性を示したが、FDTS を含有しない EDLT は明らかな閾値電圧シフトおよびヒステリシス減少を示した。IL の電気分解反応と、IL/IGZO 界面の化学反応の更なる反応メカニズム分析は必要であるが、本研究の結果から、FDTS 膜が IGZO-EDLT の長期動作安定性に寄与することが明らかとなり、その他 EDLT への適用が期待される。

5.2 今後の課題と展望

本論文の総括として、今後の課題および展望を以下に述べる。

【量子ドット使用し、有機・無機ハイブリッドLECの検討】

ZnS ナノ粒子を混合し、LEC の発光均一性は達成したが、ZnS ナノ粒子表面に導入された欠陥によって注入されたキャリアが失活され、LEC の発光輝度と素子寿命は低下してしまった。また、ZnS ナノ粒子自体も蛍光発光する材料であるが、ZnS ナノ粒子からの発光も観測されなかった。そこで、ZnS ナノ粒子に注入された電子を失活させないため、また、導入したナノ粒子自体の発光を促し、LEC としての発光スペクトルを変調することが期待できる。ZnS で被膜した CdS などの量子ドットの利用が期待できる。これら量子ドットは、非常に高い PL 発光効率を持ち、様々な分野で応用することが期待されている。LEC に導入することで、発光性ポリマーとの同時発光や素子寿命の向上が期待できる。

【EDLT 動作中での IL または IL と半導体チャンネルに発生している化学反応メカニズムの解明】

第四章において、FDTS 膜の導入による EDLT の初期特性改善と長期間駆動安定性が確認された。このことから、FDTS 膜は EDLT に対して有効な保護効果を有していることが示された。本技術は、EDL による動作する他デバイスにも応用することが期待できる。しかし、放置中または EDLT 動作中において、IL と IGZO の界面化学反応または IL 自身での電気分解反応に関する詳細なメカニズム解明までは至っていない。IL においては、電位窓を超える電圧をかけると、電気化学反応が発生し、IL 自身が分解する可能性がある。また、界面電位差により、EDL と接触界面材料間でイオン移動も報告されており、IGZO-EDLT においても同様な現象が発生している可能性もある。今後、更なる化学反応抑制を実現するため、IL と接触界面材料間で発生する化学反応メカニズムをより明確化することが望まれる。

研究業績

投稿論文

“Improvement of stability of electric double layer transistor by 1H, 1H, 2H, 2H - Perfluorodecyltriethoxysilane barrier layer”, Yang Liu, Mami N. Fujii, Shoma Ishida, Yasuaki Ishikawa, Kazumoto Miwa, Shimpei Ono, Naoyuki Fujita and Yukiharu Uraoka, (*accepted*)

学会発表 国際学会 口頭発表

“Stability improvement of electric double layer transistor by suppressing chemical reaction”, Yang Liu, Mami N. Fujii, Shoma Ishida, Yasuaki Ishikawa, Kazumoto Miwa, Shimpei Ono, Naoyuki Fujita and Yukiharu Uraoka. International Thin-Film Transistor Conference 2019. Okinawa (Municipal Center), Japan, March 2019

学会発表 国内学会 口頭発表

劉 洋、藤井 茉美、石河 泰明、三輪 一元、小野 新平、浦岡 行治、電気化学発光セルの陰極電極が発光特性に与える影響、2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、9 月、2015

学会発表 国内学会 ポスター発表

劉 洋、石河 泰明、三輪 一元、小野 新平、浦岡 行治、電気化学発光セルの陰極電極が発光特性に与える影響、2016 年 応用物理学会関西支部 平成 27 年度第 3 回講演会、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス 学術交流会館 多目的ホール、2 月、2016

謝辞

本研究は多くの方々のご協力の下で行われました。末文となりましたが、本研究を支えてくださった皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 浦岡行治教授には、日本に留学の機会を与え、研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導とご高配を賜りました。何不自由なく研究活動に専心できる環境を与えていただき、または、たくさんの励みのお言葉をいただきました。心より感謝いたします。

本論文の執筆にあたり、副指導教員およびスーパーバイザーとして有意義な御助言・御示唆を数多くいただき、懇切丁寧な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 柳久雄教授、森本積准教授に心深く感謝いたします。

日本に留学の機会を与え、または本研究に携わる機会を与えてくださり、研究環境全般において御指導とご協力をいただき、研究内容に対して多くの有益な御指摘をいただいた奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 石河泰明准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を親身な御指導をいただき、適切かつ丁寧な御助言を数多くいただきました、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 藤井茉美助教授に心より深く感謝申し上げます。

沢山のアドバイスや助言をいただき、また何度も邪魔するときに大変お世話いただき。本研究に対して技術的な御支援など御示唆をいただきました電力中央研究所 小野新平氏、三輪一元氏に、深く感謝申し上げます。

I would like to express my heartfelt appreciation to Prof. Jun Gao, and all members of Prof. Gao's Lab in Department of Physics and Engineering, Queen's University (Canada) for their support and technical advice while I was staying in Kingston.

本学技術職員 小池徳貴氏、宮家和宏氏、藤原正裕氏、岡島康雄氏、藤田咲子氏には、共通利用機器全般における管理・取り扱い方法の御指導など、本研究を円滑に進める上で御支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

情報機能素子科学研究室の堀田昌宏助教（現 名古屋大学工学研究科准教授）、

上沼睦典助教, Juan Paolo Soria Bermundo 特任助教、小林未明特任助教、渡壁明雄氏、川平博敏氏、宮永良子氏には、グループミーティングや研究進捗報告会の場で、有益なご指摘、ご助言を数多くいただき、また研究室・実験室の運営などでご協力いただき心より感謝いたします。

事務全般において多大な御支援を賜りました情報機能素子科学研究室秘書 森田友紀子氏に深く御礼申し上げます。

薄膜トランジスタグループのメンバーである Michael Paul Jallorina 氏、Dianne Corsino 氏、渡邊佳孝氏、Aimi Syairah Binti Safaruddin 氏、高橋崇典氏、藤本康平氏には、グループミーティングにご助言いただき、または装置メンテナンスと運営には大変協力いただき心より感謝いたします。

情報機能素子科学研究室の卒業生上岡義弘氏、西城理志氏、山崎浩司氏、土江貴洋氏、上武央季氏、番貴彦氏、山崎はるか氏、吉嗣晃治氏、Yana Mulyana 氏、浦川哲氏、吉永 征矢氏、菱谷大輔氏、鍋坂恭平氏、門圭佑氏、何超氏、長田至弘氏、荒木慎司氏、本多竜規氏、長尾博之氏、竹之内俊亮氏、高尾透氏、末永慧氏、木瀬香保利氏、梅原智明氏、Kulchaisit CHAIYANAN 氏、姜雲建氏、及川賢人氏、河村祐亮氏、多和勇樹氏、富永雄太氏、野口一輝氏、張松氏、赤野拓哉氏、大島拓也氏、小森健太氏、曾根原翔氏、中井雄也氏、瀬名波大貴氏、には本研究を進めるにあたり有益なご助言を数多くいただきました。また、研究生活に対する姿勢など多くの御指導御鞭撻を賜りました、厚く御礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 同期また後輩である内山俊祐氏、岡田広美氏、藤本裕太氏、来福至氏、多田雄貴氏、唐木裕馬氏、林騰達氏、Nguyen Chung Dong 氏、王旭东方氏、Jenichi Clairvaus Felizco 氏、古川暢昭氏、村上寛虎氏、Muhammad Arif 氏、安藤領太氏、小林大祐氏、宮越雄太氏、餅井亮介氏、盛岡佐知子氏、佐藤良亮氏、野田直義氏、東雅人氏、村川星斗氏、吉井大陸氏、梅田鉄馬氏、笹川剛氏、研究生活において多くのご協力を頂き大変感謝しております。皆様の今後のご活躍をお祈りいたします。

最後に。五年間を通じて精神的な支えであった友人達と、精神的・経済的に支えとなってくれた両親と家族に心から感謝いたします。

