

イオン液体を用いた電気二重層有機電界効果トランジスタ界面の 多角的解析によるバイアスストレス要因の解明



技術解説

福井 賢一*

Origin of Bias Stress
at Electric Double Layer Field Effect Transistor using Ionic Liquid
by Multi-faceted Interfacial Analyses

Key Words : FET device, Electric double layer, Ionic liquid, Bias stress

はじめに

半導体として機能する結晶性の有機物固体は、無機半導体と比較して、軽量、フレキシブル、かつ低コストのデバイス作製が可能な電子材料として注目を集めている。結晶性の高い有機半導体では数十 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の高いキャリア移動度を示すものもあり、十分実用できるレベルである。特に近年では、その構成要素となる有機物の分子設計とその塗布方法の改良により、極めて結晶性が高く、わずか数分子層の厚みで有機半導体として働く系が報告され、大面積で高品質な薄膜が低コストで、かつウェアラブルデバイスに必要な柔軟性を備えた電子デバイス材料として有望視されている。

トランジスタは、信号を増幅したり、On-Off のスイッチングをしたりする電子デバイスの基本素子の一つである。電界効果トランジスタ (Field effect transistor (FET)) は、絶縁層を挟んだゲート電極の電位を変えることで、半導体と絶縁層の界面にキャリアを誘起し伝導させることで出力電流を制御するものである。従って、伝導キャリアが移動する半導体と絶縁層の界面が極めて重要で、そこでのキャリアトラップはトランジスタ性能に直結する。結晶性有機半導体に絶縁層としてイオン液体電解液を組み合わせると、極めて小さなゲート電圧で有機半導体との界面に強い電界をもつ電気二重層 (Electric

double layer (EDL)) を形成し、トランジスタの On-Off が可能となることが報告されている (EDL-Organic FET (EDL-OFET))¹⁾。しかし、比較的サイズが大きな正および負のイオンのみから構成されるイオン液体は、一種の高濃度電解液であり、通常の希薄電解液とは電極との界面での振る舞いが異なるため、EDL-OFET の機能発現の最重要領域である界面電気二重層の形成については理解が十分でなかった²⁾。

我々は、世界に先駆けて、電極と電解液の界面に生じる電気二重層の局所情報を得ることが可能な顕微手法 (EC-FM-AFM) を開発してきた^{2,3)}。本稿では、この手法でどんな界面情報が得られるのかを紹介したのち、この手法を含めて、イオン液体を用いた EDL-OFET の界面に対する多角的解析で得られた

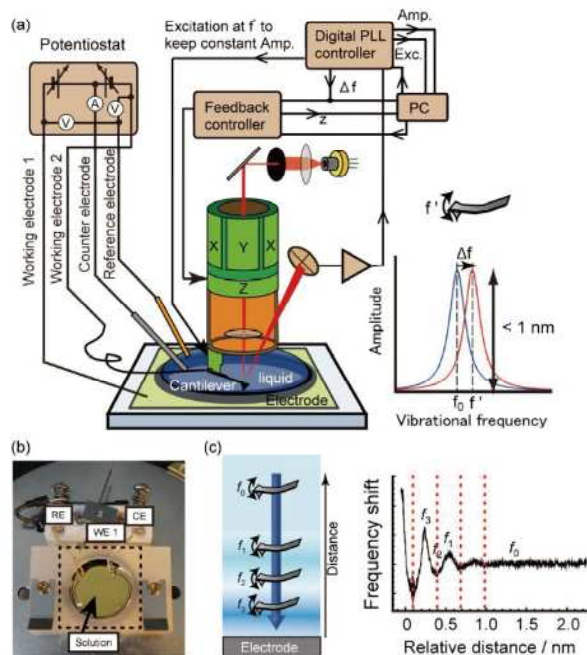


図1 (a)電気化学FM-AFM (EC-FM-AFM) の概略図、(b)電気化学セルの写真、および(c)電極界面でのフォーススペクトルの測定例。



* Ken-ichi FUKUI

1966年9月生まれ
東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻博士課程 (1994年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 博士(理学)
専門/表面物理化学, 電極界面科学
TEL : 06-6850-6235
FAX : 06-6850-6235
E-mail : kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp

分子スケールの描像について解説して行きたい。

1. 電気化学界面を解析する顕微手法 EC-FM-AFM で得られる情報

周波数変調 AFM (FM-AFM) は、探針が先端についたカンチレバーと呼ばれる微小なてこを、共振周波数に保つように振動させながら試料表面に近づけることで、共振周波数の変化 Δf として力を計測 (斥力では Δf は正、引力では負) して表面を画像化する手法である。PLL (phase locked loop) と呼ばれる復調機を用いて常にカンチレバーを共振周波数に保つ (共振振幅も一定に保つことが多い) ことが特徴である (図 1 (a))^{2,3)}。この手法で高い空間分解能を得るための一つの指標は、カンチレバーの共振曲線がいかに鋭いかであり、ピークの半値幅の逆数に比例する Q 値が大きいことが必要とされた。例えば真空中で 300 kHz 程度の周波数で共振する Q 値が 10^4 のカンチレバーは、水溶液中では共振周波数が約 150 kHz, Q 値は約 10 に減少する。Q 値が 3 桁小さくなるこの事実だけでも FM-AFM 手法を溶液中に適用することは難しいと考えられていたが、2005 年に京都大学 山田らのグループを中心に、カンチレバーの変位検出系のノイズを大きく低減し、さらに観察中のカンチレバーの振幅を (溶媒分子サイズと同程度の) 1 nm 以下で制御することで、水溶液中の固体表面の原子分解能観察が可能となることが示された。振幅を小さく抑える最も大事な理由は、探針の試料表面からの距離を (画像化に必要な) 近距離力が働く範囲内にとどめることで、実効的な力感度を高くできるからである。

さらに、従来の測定モードに比べて圧倒的に高い力感度が達成できるようになったため、溶液中で固体表面との距離を変えながら力を測定するフォーススペクトルにより、溶液の構造情報 (例えば電解質水溶液の場合には、界面の水の密度分布や水和構造を壊すのに必要な力やその空間分布) も得られるようになった。この手法でグラファイト電極と電解質水溶液との界面を測定した例は、本誌記事でも紹介済みではあるが、再度代表的なものを図 1 (c) に示す^{2,4)}。模式図と共振周波数の変化を対応させると、固体表面との距離が大きいところではバルク溶液中での自由な共振 f_0 であるが、近づけて行くと共振周波数がそれよりも高い値 (斥力) と低い値 (引力)

を周期的に繰り返す「構造力」と呼ばれる力が観測される。固体表面が壁となって水分子が侵入できないため、固体表面の形状に沿って水分子のサイズ程度の層 (第一水和層) ができる。さらにその外側にはやはり水分子のサイズ程度の層 (第二, 第三水和層) ができる。よって、図 1 (c) の模式図に示すように、界面近くで水分子の密度の濃淡が振動的になる。各層の密度の高い領域に探針を侵入させる際には斥力が働き、層を壊すと密度の低い領域に向けて探針が引き込まれるため引力が働く、と考えることができる。図 1 (c) のグラフの点線の間隔は水和層の厚みに、 $f_3 - f_2$ の差は固体に最も近い第一水和層を壊すのに必要な力に相当する。

図 1 (a), (b) にこれらの低雑音化技術を利用して電気化学系に適用可能とした電気化学 FM-AFM (EC-FM-AFM) の概略図を示す^{2,3)}。バイポテンシオスタットを用いてカンチレバーをもう一つの作用電極として、試料電極とは独立に電位制御する点は、EC-STM と共通である。試料電位を制御しながら界面近傍で働く非常に小さな力を安定して計測することで、界面での電子移動過程によって変化する電極界面の局所的画像化が可能となった。

水や有機溶媒の溶液より粘度が高いために力感度がさらに低下するものの、電位窓がより広く (化学的に安定)、極めて蒸気圧が低いために難燃性で応用上も重要なイオン液体の中においても、界面の無機固体や有機固体の高い空間分解能での測定が可能となってきている。図 2 (a) に、有機半導体であるルブレンの単結晶と典型的なイオン液体 BMIM-TFSI の界面での EC-FM-AFM による計測例を示す^{2,5)}。図 2 (b) に示した結晶内の分子位置との対応から、イオン液体中であってもルブレン分子のテトラセン骨格から張り出したフェニル基を輝点とした分子分解能像が得られていることが分かる。ルブレン単結晶は、分子が π スタッキングした列に沿って有機物としては極めて高いホール移動度を示すため、電界効果トランジスタ (FET) の半導体材料として用いられる。通常の酸化物絶縁体の代わりにイオン液体を用いると、ルブレンとの界面での電気二重層の形成により効率的にキャリア (p 型半導体ルブレンの場合にはホール) が蓄積・伝導する場が形成されるため、スイッチングに必要な電圧を 2 桁抑制することができる¹⁾。図 1 (c) の水溶液系の

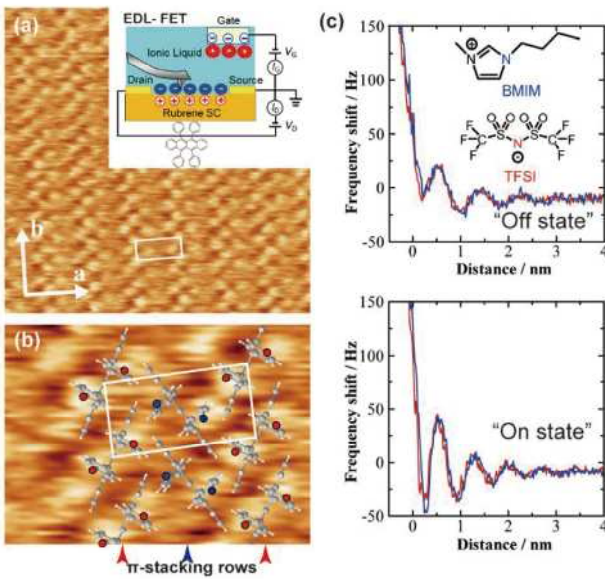


図2 (a) イオン液体 (BMIM-TFSI) と界面を形成するルブレン単結晶 (001) 面の分子分解能EC-FM-AFM像 ($20 \times 20 \text{ nm}^2$, $\Delta f = 140 \text{ Hz}$) と (b) その分子配列との対応. EDL-OFETでゲート電圧を変化させ、同界面のルブレンに (c) ホールキャリアが蓄積されていないとき (Off state), および (d) ホールキャリアが蓄積されたとき (On state) の界面フォーススペクトル.

場合と同様に、界面で測定したフォーススペクトルを図2(c)に示す。BMIM-TFSIの平均イオンペアサイズに相当する間隔で周期的な構造力が観測され^{2,5)}、その大きさ(ピーク強度)は負のゲート電圧を印加してルブレン結晶にホールを注入・界面蓄積させたときに大きくなること分かる。定性的には負の電荷をもつTFSIアニオンと正の電荷をもつホールの相互作用によるが、後述するように、ホールが誘起された界面の分子動力学(MD)計算結果により、界面第一層はアニオンだけで構成される訳ではないことが分かっている⁶⁾。

さらに、BMIM-TFSIとルブレンとの組み合わせのEDL-OFETでは、表面に存在する酸化されたルブレン分子を基点としてBMIM-TFSI中に不要なルブレン分子が溶出することで、浸漬したあと約1昼夜の間にキャリア伝導に理想的な界面が自然に形成されることがFM-AFM観察により明らかになっている⁵⁾。

2. イオン液体EMIM-TFSIとルブレン単結晶で構成されるEDL-OFETデバイスにおけるバイアスストレスの起源の解明

それに対して、分子骨格がわずかに異なる

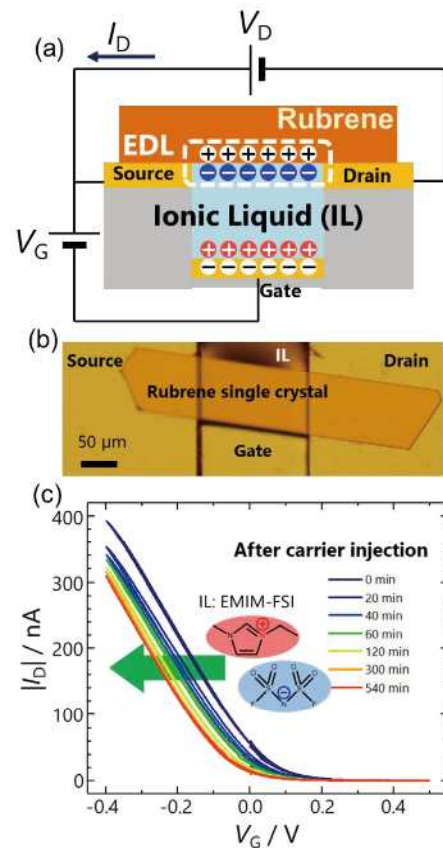


図3 (a) イオン液体 (EMIM-TFSI) とルブレン単結晶を用いたEDL-OFETの概念図と(b)実際のデバイスの写真. (c) (b)のEDL-OFETにおけるキャリア輸送特性 (I-Vカーブ).

EMIM-TFSIとの組み合わせでは、ルブレン分子の顕わな溶出は数日経過後のFM-AFM観察でも確認されない⁶⁾。化学的にもより安定な界面が形成されるとも言えるが、そうした「きれいな界面」をもつEDL-OFET(図3(b))においても、(初めに界面にホールキャリアが入り始めてからOn-Off動作を繰り返す)時間経過とともに、On状態にするためのゲート電圧(V_G)の絶対値が大きくなる(図3(c)のグラフのカーブの左側へのシフト)、いわゆるバイアスストレスと呼ばれる現象が起こっていることが分かる⁶⁾。初めて現れるというより、安定な界面で計測したことで、より顕在化してきたのだと考えられる。

図4(a)にOn状態になるためのゲート電圧のしきい値の(On-Off動作を繰り返したときの)経時変化を示すが、約1時間の時定数をもつ指数関数でフィッティングできる。約10 mVシフトして値が大きく変化しなくなったところで、On状態になるの

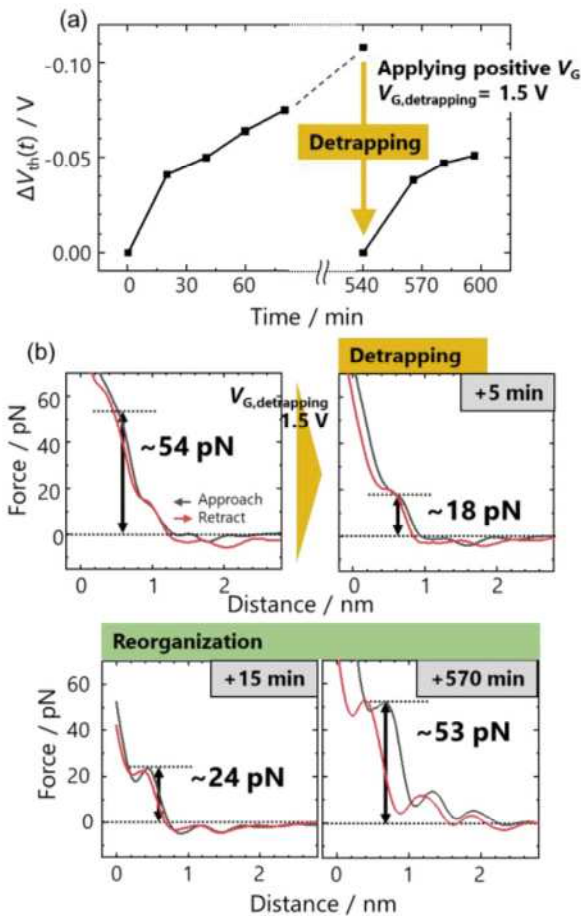


図4 (a) 図3のEDL-OFETデバイスで観測されるバイアスストレスの経時変化と(b) EC-FM-AFMで測定した Detrapping バイアスを印加した後の界面イオン液体の構造力の経時変化。

とは反対符号のゲート電圧 $V_{G, detrapping} = 1.5 \text{ V}$ を印加すると、しきい値電圧は初期値に戻り、再び同程度の時定数で大きくなっていく。この過程の界面を EC-FM-AFM で観測すると、界面では図 2 (a), (b) と同様にルブレ分子の配列が見られ、構造変化は起こっていない。加えて、界面の構造力 (AFM 探針がルブレ電極に最近接のイオン液体層を突き抜けるのに必要な周波数シフトを力に変換したもの) の変化を測定したのが図 4 (b) である。 $V_{G, detrapping} = 1.5 \text{ V}$ の印加によって、界面イオン液体の構造力は 54 pN から 18 pN に減少し、図 4 (a) のしきい値電圧の再上昇と対応するように、再び増加して行く。つまり、この一連の変化は、デバイス界面の化学的劣化などではなく、エネルギーを要する界面イオン液体の構造変化によるものである可能性が高いことになる。

このような実験的界面解析の結果を受けて、分子

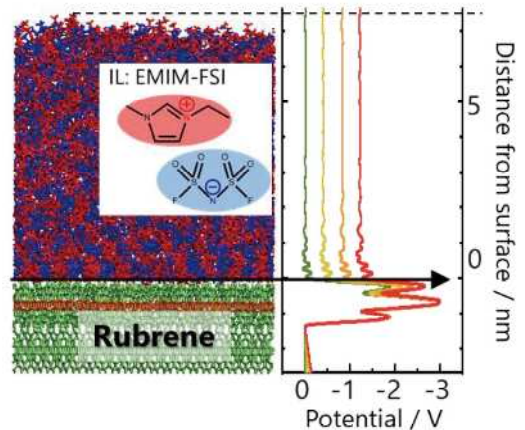


図5 界面第一層のルブレ分子にホールが導入された図3のEDL-OFETデバイス界面を表したMD計算のセル主要部と界面垂直方向のポテンシャル分布。

スケールで何が起きているのかを分子動力学 (MD) 計算により検証した⁶⁾。この EDL-OFET では、伝導ホールキャリアはほぼ界面最近接のルブレ分子層にあることが、界面の電気化学インピーダンス測定でのキャパシタンスの値から分かっている⁶⁾。界面最上層のルブレの最高占有分子軌道 (HOMO) に正電荷を振り分けて配置し、On 状態の界面を模した MD のモデルの一部を図 5 に示す (実際には、イオン液体の上部に真空層を設けて繰り返し周期を造っている)。電荷量に応じて、界面でポテンシャル差が生じていることが分かる。さらに、ポテンシャルの変動が界面から 1.5 nm 程度の中で収まっており、電気二重層もこの程度であることも分かる。

ホールが導入されたルブレ表面と接する EMIM-FSI の面内密度分布および各イオンの配向の解析結果が図 6 である。まず、上段の面内密度分布からみると、ルブレにホールがない左側では緑色が目立ち、つまり EMIM カチオンと FSI アニオンが同じぐらいの確率で存在する、比較的ランダムな構造であることが分かる。一方、 $1.8 \mu\text{Ccm}^{-2}$ (最外層のルブレ 1 分子当たり $+0.06e$ の電荷) のときには、面内に EMIM カチオンと FSI アニオンが交互に配置されたチェッカーボード状になっている。このように配列するには、それぞれのイオンの大きさとルブレ結晶のユニットセルの大きさがよく対応しているという事実もある。実際に、図 2 で示したやや大きいイオンサイズをもつ BMIM-TFSI で同様の MD 計算を行うと、図 6 に比べると配列

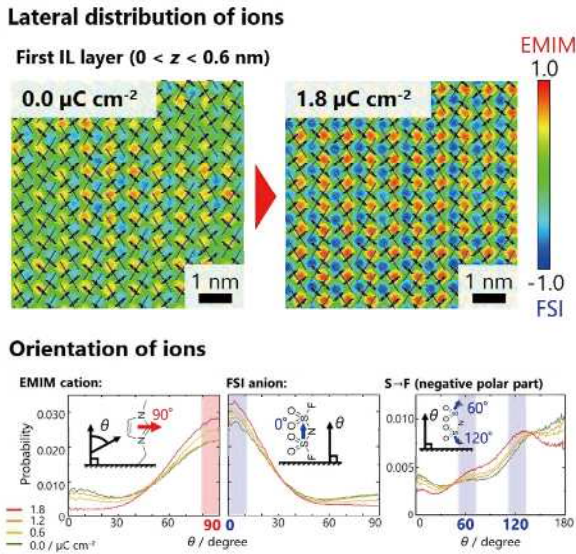


図5 図5のEDL-OFET デバイス界面MD計算で得られた界面第1層のEMIM カチオンおよびFSIアニオンの面内密度分布および分子配向。

に乱れが見られる⁶⁾。

図6下段の各イオンの配向を見ると、いずれも長軸を界面法線方向に向けたものの割合がホール注入によって増加することが見て取れる。この理由は、図7(b)の模式図で理解することができる。つまり、EMIM カチオンの正電荷はイミダゾリウム環にあり、一方、FSI アニオンの中で最も負電荷密度が高いのは、中心のN原子であるが、両者が直立するとちょうどこの部分がほぼ同じ高さになり、同一面内でこれら正負の電荷が交互にチェッカーボード状に並ぶと静電ポテンシャルによる利得が最も大きくなるのである。さらに、ルブレ表面に近接することになるFSI アニオンの-SO₂F基は、N原子ほどではないものの負電荷を帯びていることが図7(a)の界面近接の負の電荷密度からも分かり、ルブレンに隣接して距離が短いことから、ルブレン分子に誘起されるホールと強く相互作用し、ホールをトラップしやすくなると考えられる(図7(b))。つまり、図3(a)の模式図で示されるような、ルブレン上の正電荷とFSI アニオンとの相互作用だけで電気二重層が形成されるのではなく、最も系のエネルギーを安定化できるのは、

- ・FSI アニオンとEMIM カチオンが界面法線方向に直立し、イオン間の静電相互作用による利得を最大化するようにチェッカーボード状に配列する
- ・FSI アニオンの負電荷を帯びた-SO₂F基がルブ

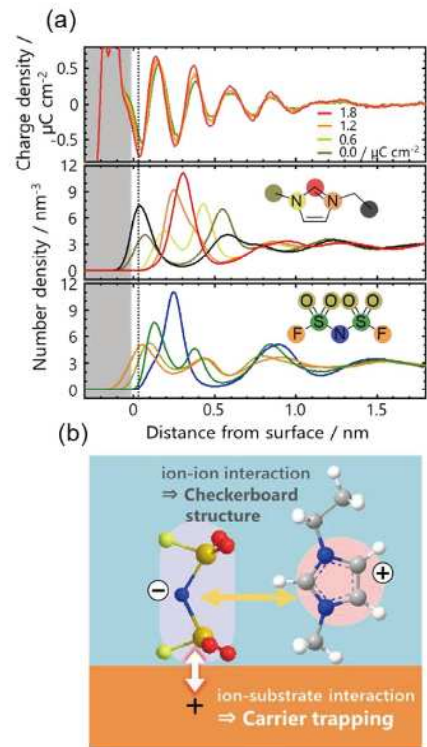


図7 (a) 図6の界面法線方向の面内平均電荷密度と各構成原子密度。(b) イオン間の静電気力による安定化を最大にするため、共に垂直配向で第一層でチェッカーボード状に配列(図6)することで構造化したEMIMカチオンとFSIアニオンの概念図。この配置により負電荷を帯びたアニオン原子集団がホールキャリアをトラップしてバイアスストレスを生じる。

レンに近接し、ルブレン上のホール正電荷との静電相互作用により利得を得るという構造である。

この構造は所定の負の電位を印加したときにすぐ実現されるわけではなく、負のゲート電位を印加してOn状態にする度にゆっくりと最安定構造に向かって変化するものと考えられる。FSI アニオンとEMIM カチオンがチェッカーボード状に規則的に配列した最安定構造に向かう過程で、図4(b)で観測されたように、界面イオン液体による構造力の増大が起こると考えられる。

では、解析の動機であったバイアスストレスはどのようにして起こるだろうか。

- ・最安定構造で、ルブレンに近接するFSI アニオンの負電荷を帯びた-SO₂F基がホールの shallow trap として働く
- ・その shallow trap に捕らわれたホールが、静電反発により他のフリーなホールの誘起と伝導を阻害する

の2つの要因が考えられる。電気化学インピーダンス測定から見積もられる界面キャパシタンスの値を用いると、界面に誘起される約 10^{12} cm^{-2} のホールの最大約3割が界面にトラップされ、それが電位を印加していない状態でも FSI アニオンと EMIM カチオンのチェッカーボード状配列を維持する（逆の見方をすれば、構造化したチェッカーボード状配列が電位を印加していてもホールをトラップすることになり、On 状態へのしきい値電圧を増大させることになるものと考えられる。

また、大きな正のゲート電圧 V_G , detrapping = 1.5 V を印加するとルブレン表面には誘電分極によって負の電荷が誘起されるので、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基近くで shallow trap されたホールが引き剥がされ、それと同時に FSI アニオンと EMIM カチオンのチェッカーボード状配列もランダム化されるため、しきい値ゲート電圧が初期値に戻ると理解できる。

おわりに

本稿では、電気二重層をもつ固液界面の固体電極側だけでなく、電解液側の局所構造情報を得ることのできる顕微手法として我々が開発してきた EC-FM-AFM で得られる基本的な情報についての解説と、その手法を含めた実験的解析と計算解析によって EDL-OFET の機能の根幹をなす界面での電

荷動的挙動に関する分子描像を明らかにした研究例を紹介した。我々のグループでは、ここで紹介した EC-FM-AFM 以外にも、光電子を用いて電気化学界面の元素組成と化学状態を解析する EC-XPS、さらに、波長が短く吸光度が大きい遠紫外光の界面での浸み出しを利用した界面近傍の分子・イオンの電子状態解析ができる EC-ATR-FUV など独自の解析手法を開発しながら、界面現象の理解に努めてきた。今後、機会があればそれらの成果についてもご報告できれば幸いである。

文献

- 1) S. Ono, K. Miwa, S. Seki, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 063301 (2009).
- 2) K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1210 (2018).
- 3) K. Umeda, K. Fukui, *Langmuir* **26**, 9104 (2010).
- 4) 福井賢一, *生産と技術* **68**, 61 (2016).
- 5) Y. Yokota, H. Hara, Y. Morino, K. Bando, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 263102 (2014); *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6794–6800 (2015).
- 6) D. Okaue, I. Tanabe, S. Ono, K. Sakamoto, T. Sato, A. Imanishi, Y. Morikawa, J. Takeya, K. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **124**, 2543 (2020).

