

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：20H02433
研究課題名（和文）希土類添加アモルファス酸化物半導体の探索とガラス基板上への直流駆動発光素子の形成
研究課題名（英文）Light emitting diode using rare earth-doped amorphous oxide semiconductors on a glass substrate
研究代表者
井手 啓介（Ide, Keisuke）
東京工業大学・元素戦略MDX研究センター・助教
研究者番号：70752799
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：アモルファス酸化物半導体に希土類（Eu, Pr, Tb）を添加することにより、室温で作れる蛍光体薄膜の探索を行った。またそれを発光層に用いることで、ガラス基板上への発光ダイオード作製を実証した。直流電圧の印加によって、赤、緑、ピンクと希土類に応じた発光色を確認することができた。また、硬X光電子分光および共鳴光電子分光を用いて、希土類の4f準位とホスト材料の関係を明らかにし、発光メカニズムの議論を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた希土類添加アモルファス酸化物半導体（AOS）は、電気伝導性と発光特性を併せ持つ、従来にない機能性材料である。今回の研究によって、発光ダイオードの発光層としての有用性が示された。この成果は、将来のフレキシブルエレクトロニクス実現に向けた重要な基礎技術となる可能性がある。またAOS中の希土類添加物の4f準位を実測した研究は他になく、学術的にも大きな意義があったと言える。

研究成果の概要（英文）：We have explored phosphor thin films that can be produced at room temperature by adding rare earths (Eu, Pr, Tb) to amorphous oxide semiconductors. By using them as light-emitting layers, we have demonstrated the fabrication of light-emitting diodes on glass substrates. By applying DC voltage, red, green, and pink luminescent colors were observed, depending on the rare earths. The relationship between the 4f levels of the rare earths and the host material was clarified using hard X-ray photoemission spectroscopy and resonant photoemission spectroscopy, and the luminescence mechanism was discussed.

研究分野：アモルファス酸化物半導体

キーワード：アモルファス酸化物半導体 蛍光体 発光ダイオード

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

デジタルディスプレイは情報化社会において重要な電子機器の一つである。中でも、有機 EL ディスプレイは、薄型・軽量・色再現性に優れるために、液晶ディスプレイにかわり広く用いられるようになってきている。また有機 EL は低温作製が可能のため、将来のフレキシブルディスプレイへの応用も期待されている。しかしながら、有機材料の本質的な大気不安定性や低い分解温度のために、今後期待されるフレキシブルデバイス、特に過酷な室外環境下で安定動作を求められるウェアラブルデバイスへの応用は難しいと考えられる。そこで無機材料を主役とした、低温作製でかつ環境耐性の高い、新しい発光材料の開発が求められる。

無機材料を対象とした研究では、例えば CdSe 等の量子ドットが注目を集めているが、これも水分など環境耐性が弱いという課題がある。近年では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ や CsPbI_3 のようなペロブスカイト型ハロゲン化物も精力的に研究されているが、スピコート法で室温形成できる一方、分解温度も低く実デバイスの長期安定性の上で課題が残る。また量子ドットとハロゲン化物ともに Cd や Pb などの毒性元素を必要とし、依然として実社会への実装のハードルは高いと考えられる。そこで応募者は、発光デバイスに向けた新しい材料系を見出すことが学術的に推進すべき重要な研究課題であると考え、セラミックスのような無機酸化物を発光層に用いた直流駆動型の発光デバイスを低温作成できないか、と考えた。

応募者はこれまでアモルファス酸化物半導体 (AOS) [1] と呼ばれる無機半導体の欠陥に関する研究を行い[2]、また AOS における新機能発現や新規応用の開拓に注力してきた。その活動の中で AOS を母体とした室温作製可能な蛍光体の開発に成功した。[3-5] この材料は室温で作製出来るという特徴の他に、蛍光体であるにも関わらず高い移動度をもつ半導体であることを発見してきた。半導体と蛍光体の特性を併せ持つことから、電子・正孔注入によって直流駆動型発光素子の作製を、しかも室温で出来るのではないかという着想に至った。

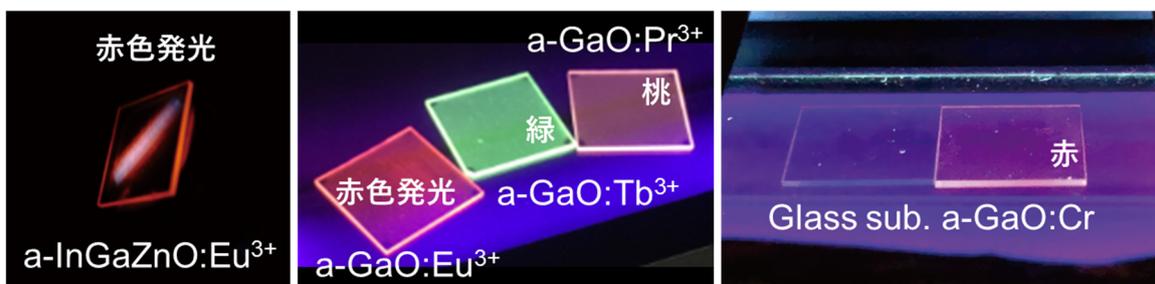


図 1. アモルファス酸化物半導体に希土類を添加した蛍光体薄膜の発光時の写真

2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、アモルファス酸化物半導体 (Amorphous Oxide Semiconductor, AOS) に希土類を添加した AOS 蛍光体を開発し、それを発光層としてガラス基板上に直流駆動型発光デバイスを低温作製することとした。そのために AOS 蛍光体の最適組成を見出し、物性の観点から必要条件を明らかにする。また希土類元素の添加による半導体特性や欠陥への影響を検証し、デバイスの最適化を行うことでガラス基板上でも光る LED を実証する。波及効果として、AOS の低温プロセス・低欠陥密度という特徴が「薄膜トランジスタに限らず」あらゆる半導体デバイスに有用であることを示し、AOS 分野の幅広い発展に寄与すると期待する。

3. 研究の方法

図 2 にデバイス構造を示す。ガラス基板上に ITO/AOS:RE/ α -NPD/a-MoO_x/Ag の積層構造を持つボトムエミッション型 LED を作製した。ここで、ITO は酸化インジウムスズ、 α -NPD は N,N'-ビス (ナフタレン-1-イル) -N,N'-ビス (フェニル) -2,2'-ジメチルベンジジンである。発光層の AOS として、希土類を添加したアモルファス酸化ガリウムを 80nm 成膜し、n 型層に用いた。ここでは成膜手法にパルスレーザー堆積法を採用し、Eu, Tb, Pr の各希土類の添加濃度(x)は最適化を行い、それぞれ x=0.08, 0.02, および 0.02 に固定した。続いて、正孔注入障壁を低減するため、厚さ 50nm の α -NPD を p 型層として用いた。また 5nm の a-MoO_x 正孔注入層を蒸着法で積層させた。最後に、厚さ 100nm の Ag 電極をコンタクトパッドとしてシャドウマスクを通して蒸着した。作製した LED の断面高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像とエネルギー

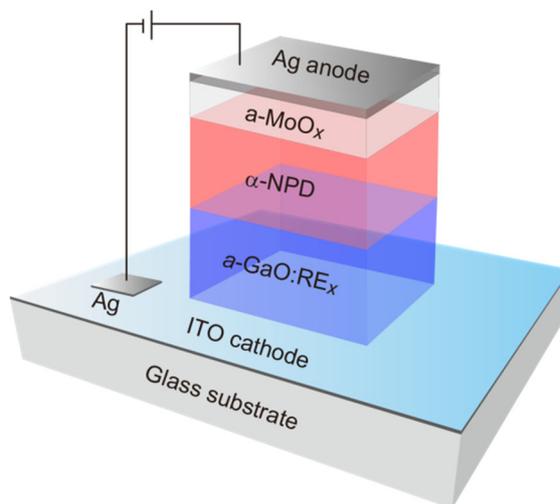


図 2. デバイス構造

一分散型 X 線分光法 (EDS) マップを確認し、シャープな界面を持つことを確認した。発光層における微小スポット電子線回折 (SAED) 像では、ハローパターンのみが観察され、たしかにアモルファスの発光材料であることが示された。作製したデバイスの発光面積は 1 mm^2 で、 3 cm^2 の基板上に 10 個のデバイスを配置した。

4. 研究成果

図 3 は、それぞれ a-Ga-O:Eu、a-Ga-O:Pr、a-Ga-O:Tb の発光層を持つダイオードの電流-電圧曲線と発光動作時の写真である。すべてのデバイスが、明確なルミネッセンスを示し、希土類に応じて赤、緑、ピンクの発光を確認した。電流-電圧曲線からも整流特性がみられ、ダイオードとして動作していることが確認された。ここで a-GaO:Eu デバイスの立ち上がり電圧は 26 V であり、一方 Tb および Pr の場合はそのほぼ半分の立ち上がり電圧を示すことが判明した。オン電流領域における微分抵抗は、すべてのデバイスでほとんど変わらず、a-Ga-O 自体の電子輸送が RE ドーピングによって大きな影響を受けていないことが示唆された。

次に、これらの発光の起源を特定するために分光実験を行った。光ファイバーおよび CCD 分光計を用いて EL スペクトルを測定した(図 4)。400~800nm の範囲の発光ピークは、 RE^{3+} イオンの 4f 内殻遷移によるものと一致した。また発光強度は印加電圧の増加とともに増加し、直流駆動の動作が得られていることも併せて確認することができた。ここで、4f 内殻遷移に該当しない約 450nm のブロードなピークも観察されたが、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルと直接比較したところ、 α -NPD 薄膜に由来するものであることを確認した。

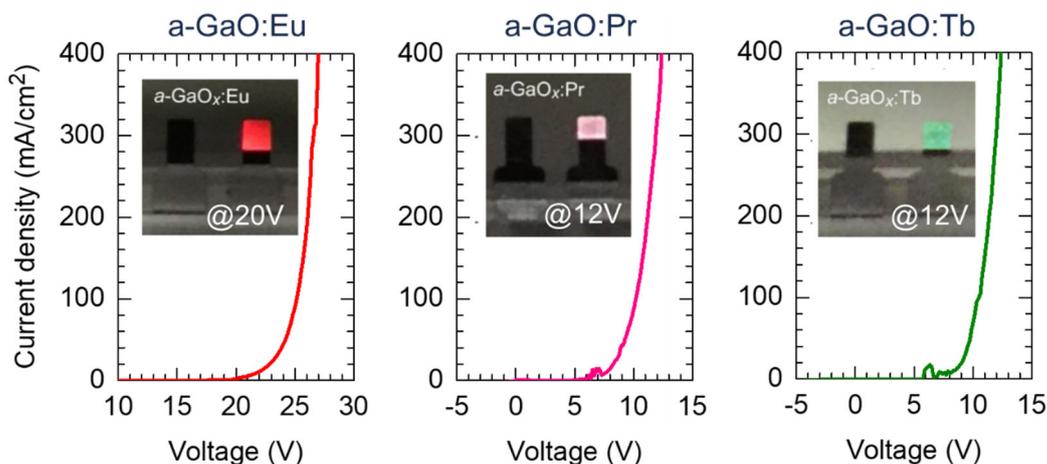


図 3. 試作したダイオードの電流電圧曲線と発光動作時の写真

今回の実証デバイスの動作メカニズムを検証するために、光電子分光による準位の解析を実施した。とくに今回は微量な添加物の影響を調査する必要があったため、高輝度 X 線を得ることができる放射光を用いた。また希土類 4f 準位の抽出を行うため共鳴光電子分光法も行った。その結果、ホストである a-Ga-O の価電子帯より上に Pr^{3+} および Tb^{3+} の 4f 準位が広がっていることが明らかになった。一方、 Eu^{3+} の準位は a-Ga-O の価電子帯よりも下に位置していた。この傾向は、過去の結晶性酸化物などで報告されているものと同様であった。このことから図 5 に示すような動作メカニズムであったものと結論づけた。すなわち、 Eu^{3+} は a-Ga-O ホストの価電子帯

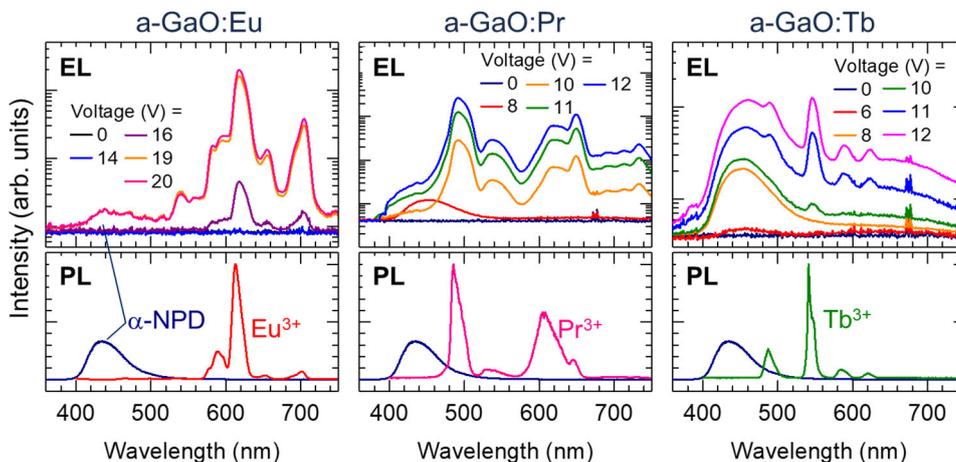


図 4. 各希土類を用いたときデバイスから得られた EL スペクトルと薄膜から得られた PL スペクトル

内に完全に埋もれているため、その準位への正孔注入は考えられず、むしろインパクトイオン化が支配的な発光メカニズムであったものと考えられる。このことは、ダイオードの立ち上がり電圧が高いことや、他の希土類に比べて発光効率が高かったことも矛盾しないものである。一方、 α -Ga-O:Tb および Pr 素子の動作は、トラップ状態を介した電子-正孔再結合と RE イオンへのエネルギー移動によって説明することができ、その結果、従来の AC-EL 素子に比べて動作電圧が低くなっていると考えられる。

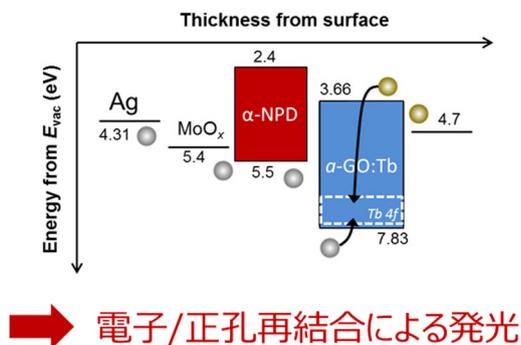
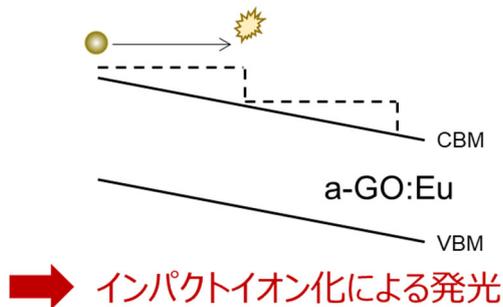


図 5. 発光メカニズム：インパクトイオン化と電子・正孔注入

【参考文献】

[1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **2004**, 432, 488.
 [2] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi* **2019**, 216, 1800372.
 [3] N. Watanabe, J. Kim, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, S. Ueda, H. Hosono, T. Kamiya, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6, P410.
 [4] N. Watanabe, K. Ide, J. Kim, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi (a)* **2019**, 216, 1700833.
 [5] K. Ide, Y. Futakado, N. Watanabe, J. Kim, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi (a)* **2019**, 216, 1800198.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Saitoh Akira, Hayashi Katsuki, Hanzawa Kota, Ueda Shigenori, Kawachi Shiro, Yamaura Jun-ichi, Ide Keisuke, Kim Junghwan, Tricot Gregory, Matsuishi Satoru, Mitsui Kazuki, Shimizu Tatsuki, Mori Masami, Hosono Hideo, Hiramatsu Hidenori	4. 巻 560
2. 論文標題 Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120720 ~ 120720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120720	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 He Xinyi, Katase Takayoshi, Ide Keisuke, Hosono Hideo, Kamiya Toshio	4. 巻 60
2. 論文標題 Ion Substitution Effect on Defect Formation in Two-Dimensional Transition Metal Nitride Semiconductors, AETiN ₂ (AE = Ca, Sr, and Ba)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10227 ~ 10234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00526	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 Li Kaiwen, Shimizu Atsushi, He Xinyi, Ide Keisuke, Hanzawa Kota, Matsuzaki Kosuke, Katase Takayoshi, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Zhang Qun, Kamiya Toshio	4. 巻 4
2. 論文標題 Low Residual Carrier Density and High In-Grain Mobility in Polycrystalline Zn ₃ N ₂ Films on a Glass Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2026 ~ 2031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00181	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 Katase Takayoshi, Takahashi Yudai, He Xinyi, Tadano Terumasa, Ide Keisuke, Yoshida Hideto, Kawachi Shiro, Yamaura Jun-ichi, Sasase Masato, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Kamiya Toshio	4. 巻 7
2. 論文標題 Reversible 3D-2D structural phase transition and giant electronic modulation in nonequilibrium alloy semiconductor, lead-tin-selenide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abf2725	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 Yamamoto Chihiro, He Xinyi, Katase Takayoshi, Ide Keisuke, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu, Samizo Akane, Minohara Makoto, Ueda Shigenori, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Kamiya Toshio	4. 巻 31
2. 論文標題 Double Charge Polarity Switching in Sb Doped SnSe with Switchable Substitution Sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2008092 ~ 2008092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202008092	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 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Keisuke Ide
2. 発表標題 Electronic Structures and Defects Analysis of Amorphous Oxide Semiconductor toward IGZO Display Application
3. 学会等名 International Display Workshops (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Ide, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Present status of amorphous oxide semiconductor: Electronic defects and material development
3. 学会等名 ISPlasma/IC-PLANTS2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Zhang Qun, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Transport properties of Zn ₃ N ₂ investigated by ionic liquid gated electric-double-layer transistors
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Tasuke Kadono, Keisuke Ide, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題	Fabrication and characterization of resistive random-access memory device using amorphous 12CaO Al_2O_3
3. 学会等名	Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Zhang Qun, Toshio Kamiya
2. 発表標題	Room-temperature fabrication of ionic liquid gated Zn_3N_2 electric double layer transistors with non-degenerate channel electron density
3. 学会等名	Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Keisuke Ide, Yukari Kasai, Akihiro Kato, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題	Effect of hydrogen doping on transport property of ultrawide bandgap amorphous oxide semiconductor, amorphous Ga-O
3. 学会等名	The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Kaiwen Li, Kota Hanzawa, Keisuke Ide, Kosuke Matsuzaki, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Qun Zhang, Toshio Kamiya
2. 発表標題	Fabrication of Zn_3N_2 electric double layer transistor by ionic liquid gating
3. 学会等名	The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 Keisuke Ide, Hideo Hosono, Toshio Kamiya
2. 発表標題 Rare-earth and transition metal doping for amorphous oxide semiconductor
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Ide, H. Hosono, T. Kamiya
2. 発表標題 Electronic defects in AOS and recent development
3. 学会等名 The 27th International Workshop on Active-Matrix Flat panel Displays and Devices, Kyoto (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神谷研究室 https://www.msl.titech.ac.jp/~tkamiya
--

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
---------	---------