



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Electrochromic Transistors using Amorphous Tungsten Oxide Thin Film as the Active Layer [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小野里, 尚記
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14130号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78469
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takaki_Onozato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 小野里尚記

学 位 論 文 題 名

Development of Electrochromic Transistors using Amorphous Tungsten Oxide Thin Film as the Active Layer
(アモルファス酸化タングステン薄膜を活性層として用いたエレクトロクロミックトランジスタの開発)

USB フラッシュドライブに代表されるフラッシュメモリなどの情報記憶素子は、半導体の電気抵抗を絶縁体/金属に可逆的に切り替えることにより、絶縁体状態を”0”、金属状態を”1”として情報をデジタル記憶している。近年、急速な IoT(Internet of Things、もののインターネット) の普及により、収集・保存しなければならない情報量が増え続けており、より高密度に情報記憶するために素子の更なる微細化が進められている。また、最近では人工知能 (AI) との相性が良いことから、多値アナログ的な情報記憶も求められるようになってきた。このように、情報記憶密度を高めるために様々な工夫がなされているが、電気抵抗の変化をデジタル的またはアナログ的に情報として記憶するだけではいずれ限界に達することは想像に難くない。

情報記憶密度をさらに向上させるには、電気抵抗変化に加えて、何か他の物性 (光学特性、磁気特性) 変化を同時に記憶すればよいと考えた。例えば、酸化タングステン WO_3 は、可視光領域で透明な絶縁体だが、電気化学的に水素イオン (H^+) を反応させると W の価数が +6 から +5 に変化し、d 電子が伝導する良導体に変化する。同時に、電子による近赤外域の光を吸収するようになるため H_xWO_3 は黒っぽく変化する。総じてエレクトロクロミズム (EC) と呼ばれる現象である。EC 現象に伴う光透過率と電気抵抗変化を同時に利用することができれば、例えば、情報表示を行うと同時にその情報をコンピュータに読み込むといった応用ができるかもしれない。そこで、本研究では、いわゆる半導体ではなく、遷移金属酸化物 WO_3 を活性層とする三端子薄膜トランジスタ型の情報記憶素子 (EC トランジスタ) の開発を行った。

本学位論文は以下の 5 章から構成される。

第 1 章では研究の背景、課題、目的を説明する。

第 2 章では研究を遂行する上で必要な実験装置、EC トランジスタ (ECT) の作製方法、ECT の動作原理について説明する。

第 3 章ではアモルファス (a)- WO_3 を活性層に用いた ECT の試作と動作特性について述べる。

第 4 章では ECT の動作特性改善方法について述べる。

第 5 章ではフレキシブル基板上の ECT の動作特性について述べる。

第 6 章では本学位論文をまとめる。

上述のよう情報記憶密度向上のために遷移金属酸化物 WO_3 の EC 現象による光透過率と電気抵抗変化を同時に利用するため、静電的な電界効果と電気化学反応を組み合わせることが可能な三端子薄膜トランジスタ (TFT) 構造に着目し、a- WO_3 を活性層として用いた ECT の開発を行った。また、従来の平行平板構造を持つエレクトロクロミックディスプレイ (ECD) に対して ECT の動作速度が非常に遅いという問題点にも注目し、素子構造を改善することで ECT の高速動作にも取り組んだ。また、漏液の危険がある液体電解質を用いた従来の EC 素子に対し本研究では固体電解質を採用した ECT の全固体化も行った。

第 3 章では a- WO_3 薄膜を活性層に用いた全固体三端子エレクトロクロミックトランジスタの開発とその動作結果について述べる。無アルカリガラス基板上に a- WO_3 -ECT(トップゲート型、

L/W=800/400 μm) を作製した。各薄膜は PLD 法により、基板加熱なし (室温) で成膜した。活性層には a- WO_3 80 nm, 固体電解質には含水ナノ多孔質ガラス CAN 300 nm, ゲート電極 NiO 20 nm/ITO 20 nm, ソース・ドレイン電極 ITO 20 nm。ゲート電極下での酸素ガス発生を抑制するために NiO 層を用いた。作製した WO_3 -ECT に正のゲート電圧を印加したところ WO_3 活性層の色とシート抵抗が同時に変化した。シート抵抗 R_s の ON/OFF 比は $\pm 3\text{V}$ で 10^3 、 $\pm 5\text{V}$ で 10^4 、 $\pm 10\text{V}$ で 10^6 変調可能であり、光透過率は最大 35% 変調可能であった。次に素子の動作検証を行った。素子に流れたゲート電流の時間変化から電子密度を算出し、a- WO_3 のシート抵抗 R_s に対してプロットしたところ、 R_s は電子密度 $1.5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ で $40\Omega\text{sq.}^{-1}$ の金属になり飽和した。次いで、負のゲート電圧を印加したところ、流れた電子密度が $1.6 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ を超えると急激に R_s が増大し、絶縁体 a- WO_3 に戻った。無色透明絶縁体 青色金属の切替えに必要な電子密度 $1.5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ は、 $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{H}_x\text{WO}_3$ における $x = 1$ と一致することから本素子は流れる電子密度によってその特性を制御可能だと明らかにした。つまり、導電率・光透過率変化を利用できる WO_3 -ECT の開発、動作に成功した。

第 4 章では ECT の動作特性改善について述べる。第 3 章で述べた全固体 WO_3 -ECT は動作電圧に最大 10V、動作時間は数 10 秒が必要であり実用化には程遠かった。一方で、2 枚の透明電極で電解質層、活性層を挟み込んだ平行平板構造を持つ ECD ではミリ秒での動作が報告されている。トランジスタ構造は三端子構造でありゲート電圧を印加した時に非対称の電界が加わり特性変化が活性層に対して横方向に起こるためこれが低速動作の原因だと考えた。そこで活性層に対して対象な電界が加わるよう素子の下部に透明酸化物電極 (TCO) として酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜を挿入したところ +3 V 印加時には 1 秒以内でシート抵抗 R_s が $4000\Omega\text{sq.}^{-1}$ から $90\Omega\text{sq.}^{-1}$ まで減少し、その後 -3 V 印加すると 1 秒以内でシート抵抗 R_s が $4000\Omega\text{sq.}^{-1}$ に戻った。下部 TCO 層を挿入していない ECT と比較して、シート抵抗の ON/OFF 比は減少したが (5 桁 $\rightarrow$ 1 桁)、動作時間は劇的に高速化できた (数 10 秒 $\rightarrow$ 1 秒以内)。シート抵抗変化と同時に光透過率も 1 秒以内で透明 濃青色に変化したことから、下部 TCO 層を挿入することで WO_3 -ECT の高速動作に成功した。

第 5 章ではフレキシブル ECT の動作と曲げ耐性について述べる。室温下で全作製プロセスが行える全固体 WO_3 -ECT をフレキシブル PET 基板上に作製し、その動作特性を調べたところ $r = 16\text{ mm}$ 以上の曲げ状態においても 3 V、1 秒で動作した。しかし、繰り返し曲げ試験を行ったところ、素子は $r = 16, 12, 6\text{ mm}$ でそれぞれ 410 回、220 回、30 回曲げた後に動作しなくなった。動作しなくなった素子をレーザー顕微鏡で観察したところ素子に多数のクラックが観察された。PET 基板はフレキシブルに曲げられるが、電極や活性層が繰り返し曲げることで疲労し、最終的には断線してしまうことがわかった。

最後に、本学位論文では近年強く求められている情報記憶密度の向上に対して従来の半導体ではなく遷移金属酸化物の EC 現象による光透過率・導電率変化を活用できる三端子 ECT を提案し、その開発について述べた。ECT の活性層にはアモルファス WO_3 を選択、固体電解質を用いることで全固体 ECT の作製、動作に成功した。また、ECT の構造を見直したことで動作特性の改善、特に高速動作に成功し、フレキシブル基板上に作製した ECT は $r = 16\text{ mm}$ 以上の曲げ状態においても高速動作する。開発した ECT は従来の情報記憶素子と比べて、電気抵抗変化に加え光学特性変化も利用できる次世代の情報表示記録装置として期待できる。