

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510105

研究課題名（和文）コロイダルドットの2次元結晶を用いた薄膜トランジスタ

研究課題名（英文）Thin film transistors using 2-dimensional crystals of colloidal dots

研究代表者

田中 一郎 (TANAKA ICHIRO)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：60294302

研究成果の概要（和文）：水平付着法により表面被覆率がほぼ 100%で高密度に充填された半導体コロイダルドットの単粒子層薄膜を作製することができた。この薄膜をゲート絶縁膜と活性層の間に形成した有機薄膜トランジスタを作製し電氣的にドット密度を評価した。その結果、このトランジスタは大きなメモリ効果を有するため有機メモリとしての応用可能性があることがわかった。さらに、素子構造を工夫することによって、世界トップレベルの大きなメモリ効果と高いキャリア移動度が得られた。

研究成果の概要（英文）：We fabricated high density monolayer films of semiconductor colloidal nano-dots with approximately 100% surface coverage. The density of the nano-dots was electrically measured using organic thin film transistors in which the monolayer of colloidal nano-dots was embedded between the gate insulator and the active layer. The fabricated transistors showed large memory effect; thus, they are promising for organic memory devices. The device structure was further improved, and they showed large memory effect, which is comparable to the top level in the world, as well as high carrier mobility.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：電子材料

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：コロイダルドット、薄膜トランジスタ、有機材料

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を用いたエレクトロニクス素子の研究が盛んに行われている。有機材料は軽量で柔軟性があり、プラスチック基板上にも薄膜形成が可能のため、特に薄膜トランジスタへの応用が期待されている。

有機薄膜トランジスタには、上述の利点を生かして電子ペーパーや RFID タグ、各種セ

ンサーなどへの応用が期待されている。また、従来のアモルファスシリコンを用いた薄膜トランジスタよりも大幅な低コスト化が見込まれるので、それを生かした新しい応用や市場開拓も期待されている。

しかし、有機薄膜トランジスタは一般にキャリア移動度が低いため動作速度が遅いという欠点があり、実用化のためにはキャリ

ア移動度の向上が求められて来た。

2. 研究の目的

本研究では低コストで高いキャリア移動度を有する薄膜トランジスタを実現するために新しいナノ材料である半導体コロイダルドットに着目した。

半導体コロイダルドットは、コアである直径数ナノメートルの無機半導体結晶の表面に一層の有機分子が配位したもので、有機溶媒中で凝集することなく分散させることができるため、有機材料と同等に扱うことができる。したがって、無機半導体の持つ高いキャリア移動度と有機材料の特長である低コストプロセスを組み合わせ、新規な薄膜トランジスタを開発できると考えられる。

そこで、本研究では、半導体コロイダルドットを用いて、低コストで高いキャリア移動度を示す薄膜トランジスタを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

半導体コロイダルドットの構造を図1に示す。これは均一性が高く、サイズ分布が狭いという特長を持つ。このため、蛍光発光のスペクトルが狭く発光材料として注目されてきた。しかし、本研究では、サイズ均一性の

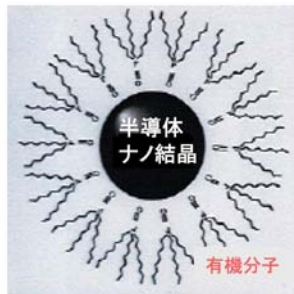


図1. コロイダルドットの構造

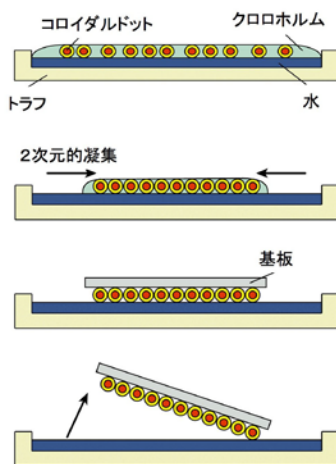


図2. 水平付着法の説明

良さを利用してコロイダルドットを規則的に配列させた単粒子層すなわち2次元的な結晶とも言える薄膜を形成して、トランジスタを作製することを考案した。規則的に配列したコロイダルドット間でトンネル効果によりキャリアが移動することによって、高いキャリア移動度が期待できるからである。

コロイダルドットの単粒子層を形成する方法としては、高コストな真空プロセスではなく、低コストな溶液プロセスである水平付着法を採用した。

4. 研究成果

(1) コロイダルドット単粒子層薄膜の作製

直径約5 nmのCdSe/ZnSのナノ結晶にオクタデシルアミン分子が配位したコロイダルドットを用いて、水平付着法によりドット単粒子層をシリコン基板上に作製するための条件を検討した。

図2に水平付着法のプロセスを示す。まず、トラフに水を張って、その表面にクロロホルムに分散させたコロイダルドットを滴下する。滴下されて水面上に展開したドットはクロロホルムの蒸発に伴って2次元的に凝集し、水面上で単粒子層の膜を形成する。そこで、シリコン基板を接触させてコロイダルドットを基板表面に付着させる。

このようにして作製したコロイダルドット単粒子層膜の表面を大気中原子間力顕微鏡

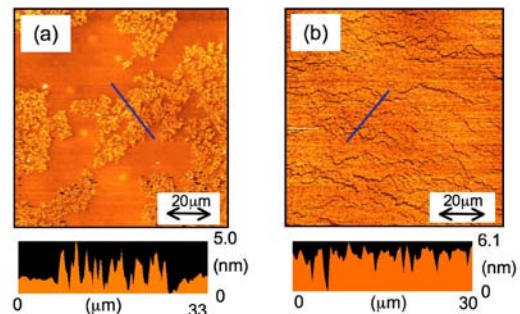


図3. コロイダルドット単粒子層膜のAFM像

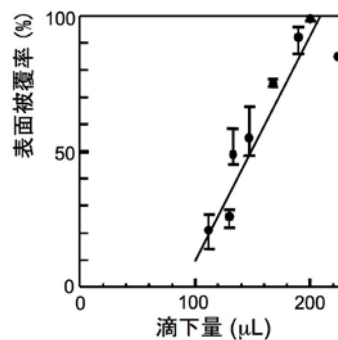


図4. コロイダルドット分散液の滴下量と表面被覆率の関係

(AFM)で測定した像を図3に示す。なお、測定はサイクリックコンタクトモードで行った。

図3(a)はドット分散液の滴下量が少ない場合で、上の図は表面像、下の図は青い線に沿ったプロファイルである。表面像において、低い部分は基板、高い部分はドットが存在している部分である。また、プロファイルからドットの部分の高さが基板表面に比べて約5nm高いので、単粒子層が形成されていると考えられる。滴下量を増やして適切な量になると、図3(b)のように表面被覆率がほぼ100%の単粒子層膜が得られる。

コロイダルドット分散液の滴下量とAFM測定から得られたドット単粒子層膜の表面被覆率の関係を図4に示す。

この図より、滴下量が100 μ Lから200 μ Lの間で線形の関係があることがわかる。滴下量が100 μ L以下の領域にこの関係を外挿するとその領域では単粒子層膜が形成されないことが考えられる。その理由としては、ある程度の大きさの単粒子層膜が形成されるためのドット密度のしきい値の存在が考えられるが、さらに詳細な検討が必要である。また、滴下量が200 μ L以上の場合に表面被覆率が低下するのは、ドットが3次的に凝集した薄膜が形成されるためである。

大気中AFMの測定により、コロイダルドットの単粒子層膜が形成できることは明らかになったが、倍率を上げて分解能が不十分なため、個々のドットを識別して観察することはできない。そのため、ドットが2次元結晶を形成して最密充填配列しているかどうかは不明である。

そこで、高い分解能が期待できる周波数変調モードの真空AFMにより、被覆率がほぼ100%のときのドット単粒子層膜表面の測定を行った。その結果を図5に示す。この像では、直径が10 nm足らずの粒々が明瞭に観察されるので、これらが個々のコロイダルドットに対応すると考えられる。ドットが平面上で密に凝集していることはわかるが、最密充

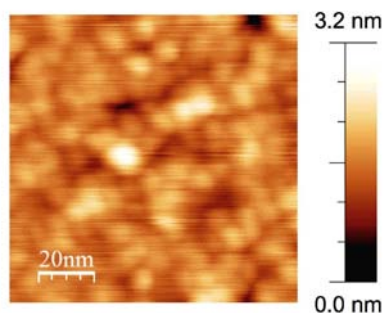


図5. 周波数変調モードの真空AFMで測定したコロイダルドット単粒子層膜の表面像

填的に並んでいる部分とそうではない部分が存在する。また、完全に平坦ではなく、高さ1 nm程度の凹凸が数十 nm程度の領域で存在することも観察される。これは、ドットを付着させる前の基板表面の凹凸と同程度であり、それを反映していると考えられる。

これらの結果から、ドットが2次元結晶として最密充填配列している領域が狭いのは、基板表面にドットサイズと同程度のランダムな凹凸が存在しているためと考えられる。したがって、十分に広い領域でドットの2次元結晶を形成するためには、その領域における基板表面高さの凹凸をサブナノメートルに抑える必要があると考えられる。

(2) 薄膜トランジスタの作製と電気的評価

本研究では2種類の薄膜トランジスタを作製した。まず、厚さ300 nmの熱酸化膜が表面に形成された n^+ -Si(001)基板上にポリメチルメタクリレート(PMMA)バッファ層をスピコートした。1種類目のトランジスタではその上に金をマスク蒸着してソースおよびドレイン電極を作製したのちに、コロイダルドットの単粒子層膜を形成して、ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタ(FET)とした。もう1種類は、PMMAバッファ層上にコロイダルドット単粒子層膜を形成したのちに、ペンタセンを厚さ30nm真空蒸着してから同様にソース/ドレイン電極を形成して、トップコンタクト型のFETを作製した。どちらのFETでも高濃度ドーパされた低抵抗のSi基板がゲート電極となる。

前者のFETではチャンネル抵抗が高くてドレイン電流が検出されず、FET特性が得られなかった。その原因としては、一つには前節で述べたように充分広い領域で良好なドットの2次元結晶が得られなかったためと考えられる。また、ドットの単粒子層膜ではなく、キャスト膜を使った場合も同様にFET特性が得られなかった。これはドット間の絶縁性が高くキャリアがホッピングやトンネル効果でドット間を移動することが難しいことを示唆している。したがって、コロイダルドットの表面配位分子を短くし、キャリアが

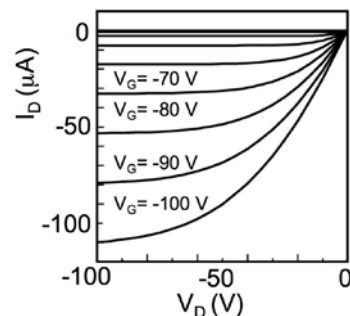


図6. コロイダルドット単粒子層膜を含むFETの出力特性

移動しやすいように改質することも重要な課題と考えられる。

一方、後者のFETではコロイダルドットに電子を蓄積することにより、ペンタセンを活性層とするFETのしきい値電圧がシフトすると考えられる。このしきい値シフト量からドット単粒子層膜にトラップされる電子密度がわかるので、それに対応するドットの密度を推定できる可能性がある。

図6にこのFETの出力特性を示す。縦軸はドレイン電流(I_D)横軸はドレイン電圧(V_D)で、ゲート電圧(V_G)によって I_D - V_D が変化することが示されており、良好なFET特性が得られている。そこで、ソース/ドレイン電極を接地してゲート電極に70Vの電圧を5分間印加し、伝達特性がどのように変化するかを調べた。その結果を図7に示す。図7(a)において点線は70V印加前の、実線は印加後の伝達特性であり、印加後は全体に正側にシフトしている。これらから求めたしきい値電圧シフト量は10.4Vである。また、コロイダルドットの単粒子層膜を含まないペンタセンFETで同様の実験を行った結果が図7(b)であり、ゲート電極への電圧印加前後で伝達特性およびしきい値電圧はほとんど変化しなかった。それぞれ複数のデバイスを作製し、しきい値電圧のシフト量を比較したヒストグラムを図8に示す。この図からわかるように、コロイダルドット単粒子層膜を含むFETとそうで

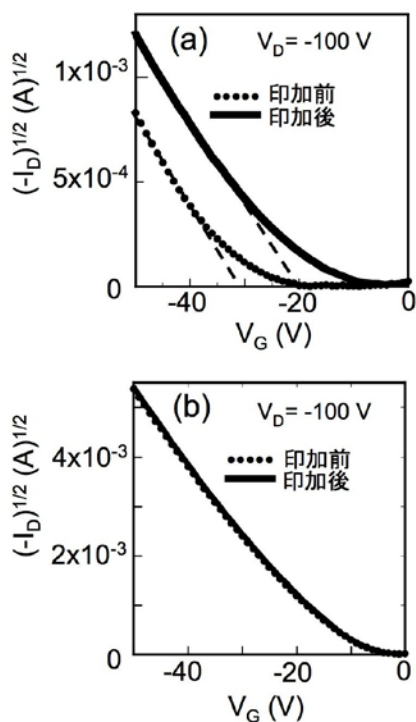


図7. コロイダルドット単粒子層膜を(a)含む(b)含まないペンタセンFETの伝達特性の比較

はないFETのしきい値電圧シフト量には明らかに違いがあり、この効果はコロイダルドット単粒子層膜によるものと考えられる。また、図9に示すようにしきい値電圧シフト量はコロイダルドット単粒子層膜の表面被覆率に比例することも確認された。(ただし、図9ではゲート電圧に100Vを5分間印加した場合のデータを示している。)

コロイダルドット単粒子層膜の表面被覆率がほぼ100%の場合、ゲート電圧に100Vの電圧を印加したときの最大しきい値電圧シフト量は23.5Vであった。この値から個々のドットに一つずつの電子がトラップされると仮定してドットの面密度を評価すると $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となる。また、図5のAFM像では、 $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ の領域に75個のドットが存在するので、その面密度は $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となる。両者はほぼ一致するので、この効果に対して、ゲートに充分大きな正電圧を印加すると近くのペンタセン分子からコロイダルドットに電子がトンネルして閉じ込められるというモデルが考えられる。そのモデルを図10に示す。

この電子のドットへの閉じ込めによるFETのしきい値電圧シフトはフラッシュメモリにおけるしきい値電圧シフトと同じ原理に基づくと考えられるため、コロイダルドット単粒子層膜を含むペンタセンFETは有機メモリFETとして応用できると考えられる。実際、このしきい値シフト量は20時間経っても

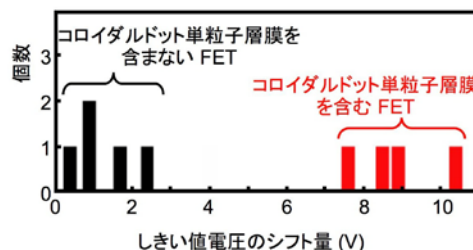


図8. コロイダルドット単粒子層膜を含むFETと含まないFETのしきい値電圧シフト量の比較

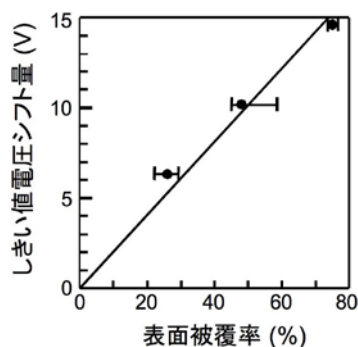


図9. コロイダルドット単粒子層膜の表面被覆率としきい値電圧シフト量の関係

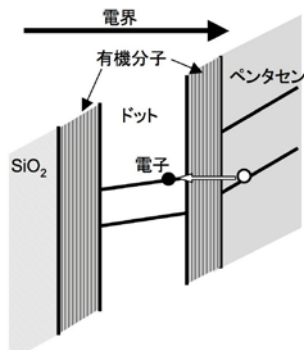


図 10. メモリ効果のモデル図

変化しないことが確認されている。

(3)有機メモリ FET としての特性向上

さらに、コロイダルドットの単粒子層膜を含むペンタセン FET (以下、単粒子層膜メモリ FET と呼ぶ) の有機メモリとしての検討を行った。現在、Si のフラッシュメモリが様々なエレクトロニクス機器に応用されているように、有機エレクトロニクスが実用化されれば、有機メモリ素子の重要性が顕在化すると考えられる。そのため、ナノスケールの金属粒子やフラーレン誘導体などをフローティングゲート材料として使用した有機メモリ FET が世界各地の研究機関から報告されている。それらの特性は、しきい値電圧シフト量が約 10-45V、キャリア移動度が $0.003\text{-}0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度である。単粒子層膜メモリ FET では、しきい値シフト量は 20V 程度

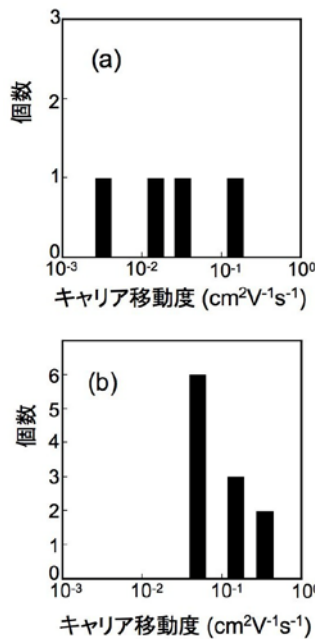


図 11. (a)単粒子層膜メモリ FET と (b)混合膜メモリ FET のキャリア移動度のヒストグラム

得られたが、図 1 1 (a)のヒストグラムに示したようにキャリア移動度が低下し、平均で $0.05\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とペンタセン FET の場合に比べて 1桁悪い値であった。

この原因としては、コロイダルドット単粒子層膜上に蒸着したペンタセン層のグレインが小さく、結晶性が低下したためと考えられる。そこで、PMMA バッファ層の上にコロイダルドット単粒子層膜を形成する代わりに、PMMA 中にコロイダルドットを混合・分散させ、それをスピコートして厚さ 10nm 程度のフローティングゲート層を形成した。これを用いて作製した有機メモリ FET (以下、混合膜メモリ FET と呼ぶ) のキャリア移動度は、図 1 1 (b)のヒストグラムに示すように平均で、 $0.14\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 最大 $0.36\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に向上し、ペンタセン FET に匹敵する値となった。

図 1 2 (a)と 1 2 (b)に、コロイダルドットの濃度がそれぞれ 0.02wt%の場合と 0.04wt%の場合の混合膜メモリ FET の伝達特性を示す。ドット濃度が 0.02wt%の場合、面密度が単粒子層膜メモリ FET の場合と同程度なので、しきい値シフト量も 24.8V と同程度であった。しかし、ドット濃度が 0.04wt%の場合しきい値シフト量が 60.6V と大幅に増加した。これは、単粒子層膜メモリ FET に比べてコロイダルドットの面密度が増加したためと考えられる。

以上のように混合膜メモリ FET では、世界でトップレベルの大きなメモリ効果と高いキャリア移動度を併せ持つことがわかり、高性能な有機メモリ素子を実現できる可能性

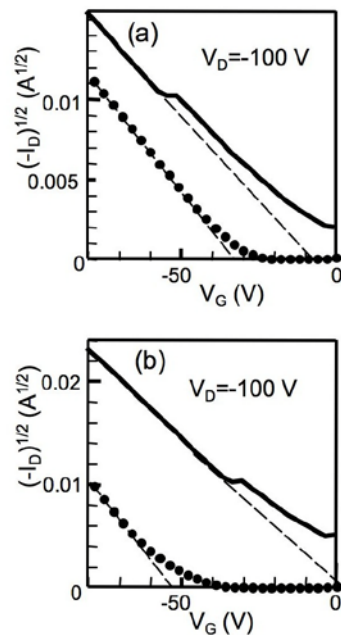


図 12. コロイダルドット濃度が (a)0.02wt%と (b)0.04wt%の混合膜メモリ FET の伝達特性

を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① K. Kajimoto, A. Kurokawa, K. Uno, and I. Tanaka, Large Memory Effect and High Carrier Mobility of Organic Field-Effect Transistors Using Semiconductor Colloidal Nano-Dots Dispersed in Polymer Buffer Layer, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, 2011年、021601-1~021601-5.
- ② K. Kajimoto, K. Uno, and I. Tanaka, Memory effect of pentacene field-effect transistors with embedded monolayer of semiconductor colloidal nano-dots, Physica E, 査読有, Vol. 42, 2010年、2816-2819.

[学会発表] (計5件)

- ① 梶本かおり、黒川篤、宇野和行、田中一郎、半導体コロイダルドットを分散混合させた薄膜をフローティングゲートとして用いた有機メモリ FET、査読無、第58回応用物理関係連合講演会、2011年3月9日、講演予稿集 DVD、27a-BU-10.
- ② K. Kajimoto, K. Uno, I. Tanaka, Memory effect of pentacene field-effect transistors with embedded monolayer of semiconductor colloidal nano-dots, The 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, 査読有、2010年7月23日、神戸国際会議場.
- ③ K. Kajimoto, T. Minami, K. Uno, and I. Tanaka, Pentacene Memory Transistors Using Monolayer of Semiconductor Colloidal Nano-Dots, The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, 査読有、2010年6月1日、高松シンボルタワー.
- ④ 梶本かおり、南政文、宇野和行、田中一郎、半導体コロイダルナノドットの単粒子層を埋め込んだ有機 FET のメモリ効果、第56回応用物理学関係連合講演会、査読無、2009年4月1日、筑波大学.
- ⑤ K. Kajimoto, M. Minami, K. Uno, and I. Tanaka, Memory Effect of Organic Field-Effect Transistors with Embedded Monolayer of Semiconductor Colloidal Quantum Dots, The 2nd IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference, 査読有、2008年10月28日、京都大学.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sys.wakayama-u.ac.jp/mc/semiG/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 一郎 (TANAKA ICHIRO)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：60294302

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし

研究者番号：