

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 4 月 24 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05986

研究課題名(和文)コロイダルナノドットの配位子機能化による薄膜素子への応用

研究課題名(英文) Functionalized ligands of colloidal nano-dots for application to thin-film devices

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：半導体コロイダルナノドット(CND)は溶媒分散性が高く低コストな溶液プロセスで半導体薄膜素子を作製できる可能性がある。しかし、一般に配位子の絶縁性が高く、そのままでは電子素子に使うことは難しい。そこで、導電性を向上させて薄膜トランジスタ(TFT)に応用する研究を行った。まず、電荷が流れやすい分子に配位子を交換する試みを行ったが、新規配位子の分散安定性が悪く期待した成果は得られなかった。次に、硫化アンモニウム処理により配位子を除去したCND薄膜を用いてTFTを作製した。初めはキャリア移動度が非常に低かったが、作製条件を改善することにより2桁向上し、 $0.0011\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor colloidal nano-dots (CND) are expected to be useful for low-cost thin-film devices. However, they are highly insulating and not suitable for electronic devices as they are. In this study, we increased the conductivity of CND films and fabricated thin film transistors (TFTs). At first, we tried to exchange insulating ligands with more conductive ones, but it was not successful because it was difficult to obtain well dispersed CND solution. We therefore removed ligand molecules from CNDs using ammonium sulfide solution. The CND films formed by horizontal lifting method were dipped in an ammonium sulfide solution for 2 s to eliminate ligand molecules. Then, source and drain electrodes were deposited to fabricate TFTs. Finally, the carrier mobility was measured with a semiconductor parameter analyzer; it reached  $0.0011\text{ cm}^2/\text{Vs}$  after the fabrication process was improved.

研究分野：電子材料

キーワード：コロイダルナノドット 半導体 配位子 薄膜 トランジスタ キャリア移動度

### 1. 研究開始当初の背景

近年、印刷法などの溶液プロセスによる薄膜デバイスの開発が盛んに行われている。溶液プロセスにより、低温・低コスト・大面積などの特徴を有する薄膜デバイスが実現されれば、プラスチック基板を利用したフレキシブルで安価な薄膜トランジスタなどが作製でき、新しいエレクトロニクスの市場が開拓されると期待されている。そこで、本研究では、図1に示すように半導体ナノ結晶(コア)の表面に有機分子が配位した半導体コロイダルナノドット(CND)に着目した。[1]半導体CNDは表面に配位子が存在するため種々の溶媒に分散可能であり、溶液プロセスが適用できる。また、ナノサイズ効果でバンドギャップを制御できる等の特徴を有し、新たなエレクトロニクス材料として注目されている。しかし、通常は溶媒分散性を高めてドット同士の凝集を防ぐため、オレイン酸などの長さが1.5~2 nm程度の絶縁性の高い有機分子が配位子として使用されているため、薄膜にしても絶縁性が高く、そのままではデバイスへの応用が難しいという問題があった。

### 2. 研究の目的

半導体CND薄膜の導電性を高め、薄膜デバイスへの応用を可能にする技術を開発する。

### 3. 研究の方法

本研究の当初計画では、半導体CNDの溶媒分散性を保つために長さ1 nm程度以上で導電性が期待できる有機分子を新規配位子候補として探索し、オレイン酸を配位子とするCNDを用いて配位子交換を行い半導体CNDおよびその薄膜の導電性を向上させ、薄膜トランジスタに応用することを予定していた。

しかし、探索の結果、新規配位子候補と考えられた材料は、どれも酸化されやすいことや溶媒分散性が悪いという問題が生じた。そこで、配位子交換ではなく配位子除去によって導電性を向上させる方法を検討した。特に、PbS CND薄膜を濃度0.04 Mの硫化アンモニウムのメタノール溶液で処理すると配位子のオレイン酸が除去され、ドット同士がイオン原子を介して結合することが報告されているので、その手法を応用した。[2]

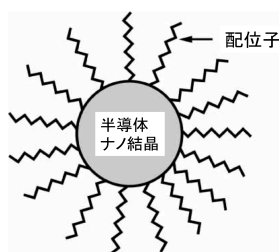


図1 半導体コロイダルナノドットの構造模式図

### 4. 研究成果

#### (1) 薄膜トランジスタの検討

水平付着法によって、PbS CNDの単粒子層を形成し、それを硫化アンモニウム処理してオレイン酸配位子を除去するプロセスを検討し、図2に示す構造の薄膜トランジスタを作製した。

まず、厚さ300 nmの酸化膜付きn<sup>+</sup>-Si(001)基板を用意し、ドットの付着力を高めるためにその表面に(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS)の単分子層を形成した。その上にPbS CND単粒子層を形成し、濃度が0.04 Mの硫化アンモニウムのメタノール溶液に2秒間浸漬して配位子を除去した。さらに、脱離したオレイン酸を除くためにメタノールでリンスした。

PbS CND単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を1~3回繰り返して形成したPbSドット薄膜にメタルマスクを介して金のソース・ドレイン電極を真空蒸着してトランジスタを作製した。そのチャンネル長は17-63 μmで、チャンネル幅は2 mmである。トランジスタの特性は半導体パラメータアナライザを用いて、真空中・遮光下で測定した。また、配位子の除去を確認するためにノンドライブシリコン基板上に形成したPbS CND単粒子膜を用いて、硫化アンモニウム処理前後のフーリエ変換赤外吸収(FTIR)スペクトルを測定した。

図3に示すように、硫化アンモニウム処理前のPbS CND単層膜のFTIRスペクトルには、矢印で指し示したように波数2955 cm<sup>-1</sup>付近、2920 cm<sup>-1</sup>付近、2850 cm<sup>-1</sup>付近にブロードな吸収ピークが見られ、これらはオレイン酸分子のC-H伸縮振動によるものと同定された。これらの吸収ピークは2秒間の硫化アンモニウム処理で大きく減衰して観察されなくなった。この結果は、配位子であったオレイン酸がドットから除去されたことを反映していると考えられる。

また、硫化アンモニウム処理前後に、PbS CND層の原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った。硫化アンモニウム処理前は平坦な表面が観察されたが、硫化アンモニウム処理した膜では、多数の微細なクラックが生じた。これは、PbS CNDの配位子が除去されて残ったPbSコア間に隙間ができ、さらにコ

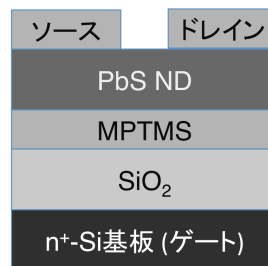


図2 本研究で作製したトランジスタの構造模式図

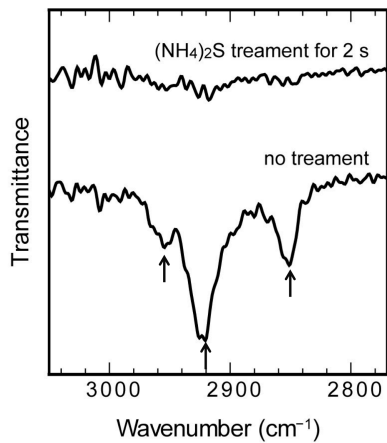


図3 PbS CND 単粒子層の硫化アンモニウム処理前後の FTIR スペクトル

ア同士が凝集したために形成されたものと考えられる。しかし、PbS CND 単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を2回繰り返した PbS ドット薄膜の AFM 像では、微細なクラックは減少して2層目のドット層が部分的に形成された。さらに3回繰り返した PbS ドット薄膜の AFM 像ではクラックは観察されず、表面に3層目となるサブミクロンサイズの「島」が点在している様子が観察された。この結果より、PbS CND 単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を3回繰り返すことによって配位子が除去されたドットから成る緻密な膜が形成できたことが分かった。

PbS CND 単粒子層、またはそれを硫化アンモニウム処理をしてその配位子を除去した PbS ドット層にソース・ドレイン電極を蒸着したトランジスタでは十分なドレイン電流が得られず、トランジスタ特性が示されなかった。これは、前者ではオレイン酸配位子の絶縁性が高かったため、後者では多数の微細なクラックによりキャリア移動が妨げられたためと考えられる。

一方、単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を2回繰り返した PbS ドット薄膜を使用した場合は、図4(a)に示す p 型の出力特性が得られた。ドレイン電流は 10 nA オーダーと小さく、ドレイン電圧が -45 V 程度のときに最大になった。このときのドレイン電流のゲート電圧依存性から計算したキャリア移動度は  $5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。さらにドレイン電圧が負で大きくなるとドレイン電流は減少した。この現象はバイアスストレス効果と呼ばれていて、有機薄膜トランジスタやアモルファスシリコン薄膜トランジスタでも観察されている。すなわち、ゲート電圧の印加によってチャネル内に形成されたキャリアがゲート絶縁膜中や有機またはアモルファスシリコン膜中の局所トラップに捕獲され伝導に寄与しなくなるためドレイン電流が減少し、それに伴ってしきい値電圧も変化する」と報告されている。[3]

さらに、単粒子層形成と硫化アンモニウ

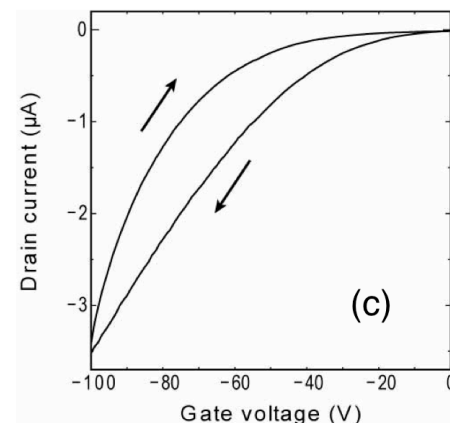
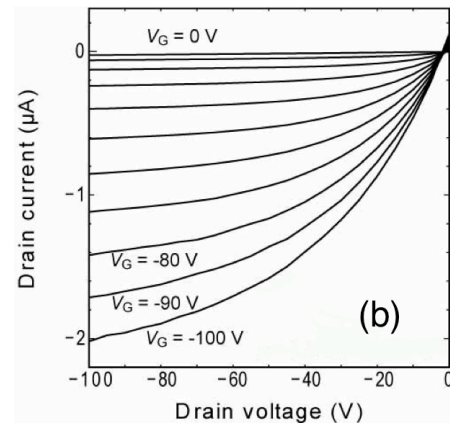
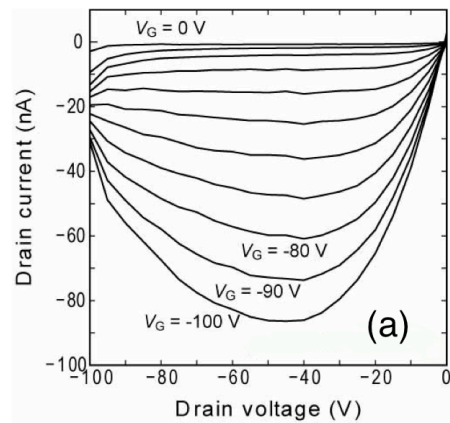


図4 (a) PbS CND 単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を2回繰り返した PbS ドット薄膜を用いたトランジスタの出力特性、および同じく3回繰り返した PbS ドット薄膜を用いたトランジスタの (b) 出力特性と (c) 伝達特性

ム処理を3回繰り返した PbS ドット薄膜を用いたトランジスタの出力特性を図4(b)に示す。最大ドレイン電流の大きさは、2  $\mu\text{A}$  に増加しキャリア移動度も  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とおよそ20倍に向上した。また、ドレイン電流は、ドレイン電圧の増加に伴ってほぼ飽和し、バイアスストレス効果は見られなくなった。これは PbS ドット薄膜のクラックが埋められてキャリア輸送が容易になったのに加え、キャリアトラップも減少したためと考えられる。しかし、図4(c)に示すようにこのトランジスタ

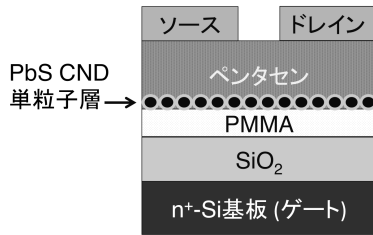


図5 PbS CND 単粒子層をフローティングゲートに用いたペンタセンメモリトランジスタ

の伝達特性にはヒステリシスが見られるため、まだかなりのキャリアトラップが残存していると考えられる。

今後は、さらに硫化アンモニウム処理条件を検討してキャリアトラップを減らすことにより、さらにトランジスタ特性を向上できると考えられる。

#### (2) 有機メモリトランジスタ

われわれは、図5に示すように半導体CNDの単粒子層をゲート絶縁膜とペンタセン層の界面に形成し、フローティングゲートとして使用する有機メモリトランジスタを研究してきた。[4]その動作モデルとしては、コントロールゲートであるSi基板に十分大きな正電圧を印加するとペンタセンの最高被占軌道(HOMO)からCNDの伝導帯へトンネルした電子がCND内に閉じ込められてトランジスタのしきい値電圧がシフトする、すなわち書き込みが行われると考えている。そこで、本研究ではCNDの配位子除去やコアのサイズがメモリ特性に与える影響を検討した。

##### ① 配位子除去の影響

コア径が2.3 nmのPbS CNDを用いたメモリトランジスタでは、最大しきい値シフト電圧を得るために約300 sの記録時間を要したが、配位子を除去したことによって約100 sに短縮できた。また、同時に記録してから24時間後のしきい値シフト電圧は約1/3に低下した。これらの結果は、CNDの配位子が電子のトンネル障壁として作用しているためと考えられる。

##### ② コアサイズの影響

コア径が5.2 nmのPbS CNDを用いて同様の実験を行ったところ、記録時間はさらに短縮されて40秒程度になった。また、24時間後のしきい値シフト電圧はコア径が2.3 nmの場合に比べて約1.5倍に増加した。これらの結果は、コア径の増大によりPbSドット中の伝導帯が低下してペンタセンのHOMOレベルに近づき、逆に最低空軌道(LUMO)から離れたためと考えられる。

以上のように、半導体CNDをフローティングゲートに用いたペンタセンメモリトランジスタにおける配位子やコアサイズの影響は、従来から提案してきたモデルで説明できることがわかった。この結果は、今後のメモリ特性の向上に繋がると期待できる。

#### <引用文献>

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *Journal of The American Chemical Society*, 115 巻, 1993, 8706-8715
- [2] H. Zhang, B. Hu, L. Sun, R. Hovden, F. W. Wise, D. A. Muller and R. D. Robinson, "Surfactant ligand removal and rational fabrication of inorganically connected quantum dots", *Nano Letters*, 11 巻, 2011, 5356-5361
- [3] U. Zschieschang, R. T. Weitz, K. Kern and H. Klauk, "Bias stress effect in low-voltage organic thin-film transistors", *Applied Physics A*, 95 巻, 2009, 139-145
- [4] K. Kajimoto, K. Uno, and I. Tanaka, *Physica E*, 42 巻, 2010, 2816-2819

#### 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) 竹市 祐実、三谷 展弘、宇野 和行、田中 一郎、硫化アンモニウム処理したPbSコロイダルナノドット薄膜を用いた電界効果トランジスタ、*材料*、査読有、67巻、印刷中
- (2) F. Nakano, K. Uno, and I. Tanaka, Pentacene memory transistors with a monolayer of ligand-removed semiconductor colloidal nanodots used as a charge-trapping layer, *Physica Status Solidi A*, 査読有, Vol. 214, No. 3, 2017, 1600545-1~6  
DOI:10.1002/pssa201600545

[学会発表] (計8件)

- (1) 竹市 祐実、宇野 和行、田中 一郎、PbSコロイダルナノドット薄膜を用いた電界効果トランジスタの硫化アンモニウム処理条件の検討、第65回応用物理学会春季学術講演会 18a-P7-14 (2018年3月17-20日、早稲田大学 西早稲田キャンパス)
- (2) 竹市 祐実、三谷 展弘、宇野 和行、田中 一郎、硫化アンモニウム処理したPbSコロイダルナノドット薄膜を用いた電界効果トランジスタ、*薄膜材料デバイス研究会第14回研究集会* 21p-P30 (2017年10月20-21日、龍谷大学 響都ホール校友会館)
- (3) 竹市 祐実、三谷 展弘、宇野 和行、田中 一郎、硫化アンモニウム処理したPbSコロイダルナノドット薄膜を用いた電界効果トランジスタ、第78回応用物理学会秋季学術講演会 8a-PA3-21 (2017年9月5-8日、福岡国際会議場)
- (4) 中野 史掘、宇野 和行、田中 一郎、コロイダルナノドット単粒子膜を用いた有機

- メモリトランジスタの特性に対するドットサイズの影響、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 17a-P5-22 (2017 年 3 月 14-17 日, パシフィコ横浜)
- (5) 中野 史掘、宇野 和行、田中 一郎、配位子除去をした半導体コロイダルナノドット単粒子膜をフローティングゲートに用いたペンタセンメモリトランジスタ、薄膜材料デバイス研究会第 13 回研究集会 22p-P10 (2016 年 10 月 21-22 日, 龍谷大学 響都ホール校友会館)
- (6) F. Nakano, K. Uno, and I. Tanaka, Pentacene Memory Transistors Using Monolayer of Ligand-removed Semiconductor Colloidal Nano-dots as a Floating Gate, The 43<sup>th</sup> Internatinal Symposium on Compound Semiconductor (ISCS2016) MoP-ISCS-132, (June 26-30, 2016, Toyama International Conference Center, Japan)
- (7) 中野 史掘、阪川 秀紀、宇野 和行、田中 一郎、コロイダルナノドット単粒子膜をフローティングゲート層に用いた有機メモリトランジスタ、第 63 回応用物理学会春季学術講演会 19a-P4-7 (2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス)
- (8) F. Nakano, H. Sakagawa, K. Uno, and I. Tanaka, Writing characteristics of organic memory transistors with embedded monolayer of semiconductor colloidal nano-dots, 17th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (MSS-17) Th-PM-30, (July 26-31, 2015, Sendai International Center, Sendai, Japan)

[その他]

ホームページ等

<http://portal.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

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

神谷 格 (Kamiya, Itaru)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10374018