

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：14701
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2018～2020
課題番号：18K04237
研究課題名（和文）半導体コロイダルナノドットのエネルギー準位制御と有機メモリトランジスタの高速化

研究課題名（英文）Control of energy levels of semiconductor colloidal nano-dots for high-speed organic memory transistors

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） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：半導体コロイダルナノドット(CND)をフローティングゲートに用いた有機メモリトランジスタは大きなメモリ効果が得られるものの、記録速度が非常に遅いという難点があり、保持特性も不十分であった。このメモリ効果は、電界によって有機半導体の最高被占有軌道からCNDの伝導帯底へ電子がトンネルしてトラップされるために生じると考えられる。また、CND中の電子が熱励起されて有機半導体の最低空軌道に脱出するために保持特性が劣化すると考えられる。本研究では配位子交換やコア径の増大により半導体CND中のエネルギーレベルを制御することによって、記録時間及び保持特性を大きく改善できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
有機エレクトロニクスには柔軟性、低コスト、生体親和性などの特徴があり、新規市場の開拓を目指しているいろいろなデバイスが開発されている。なかでも不揮発性メモリデバイスの開発は、無機エレクトロニクスの場合と同様に重要性である。半導体コロイダルナノドット(CND)は有機材料と親和性の良いナノ材料であり、エネルギーレベルの制御が比較的容易にできるという特徴がある。本研究では、このようなCNDの特徴を生かして有機メモリトランジスタの特性を大きく改善した点に学術的意義があり、今後有機メモリの性能を向上させるための指針が得られたので、有機エレクトロニクスの発展に寄与できることに社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：The organic memory transistors using monolayer of semiconductor colloidal nano-dots (CNDs) as a floating gate demonstrated a large memory effect; a large shift of their threshold voltages was observed in their transfer characteristics. However, there remained a room for improvement in their writing time and retention characteristics. It was considered that the threshold voltage shift was due to the electrons that tunnelled from the organic layer into the semiconductor CNDs when a writing voltage was applied. Therefore, we lowered the energy levels in the semiconductor CNDs to reduce (increase) the energy difference from the highest occupied (the lowest unoccupied) molecular orbitals of the organic semiconductors by ligand-exchange and increased core-diameter of the CNDs. As a result, we considerably improved the writing and retention times of the organic memory transistors.

研究分野：電子材料

キーワード：有機メモリトランジスタ 半導体コロイダルナノドット 配位子交換 エネルギーレベル制御 記録時間 保持特性 フローティングゲート ペンタセン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機材料の持つ柔軟性やプロセスコストの安価さを生かして、フレキシビリティ・低コスト・大面積などの特徴を有する有機薄膜デバイスが実用化されれば、新しいエレクトロニクスの大きな市場が開拓されると期待されている。さまざまなエレクトロニクスデバイスの中でも、不揮発性メモリは、近年、最も成長が著しいものの一つであり、有機エレクトロニクスの分野においてもその重要性は同じである。

われわれは、半導体コロイダルナノドット(CND)の単粒子層を電荷蓄積層(フローティングゲート)に用いた有機メモリトランジスタの研究を行ってきた[1-4]。半導体 CND は、その表面に有機分子が配位した半導体のナノ結晶であり[5]、本研究ではオレイン酸(OA)分子を配位子とした平均コア径が 2.5 nm の PbS CND を用いた。そのメモリトランジスタの構造を図 1 に示す。コントロールゲートを兼ねた n^+ -Si(001)基板上に、ゲート絶縁層として厚さ 300 nm の酸化 SiO_2 膜、フローティングゲートとして PbS CND 単粒子層、半導体層として厚さ 30 nm のペンタセン薄膜、ソース/ドレイン電極として厚さ 30 nm の金薄膜を積層している。

このメモリトランジスタのコントロールゲートに正電圧(記録電圧)を印加し、一定時間(記録時間)保持した時のトランスファ特性の変化を図 2 に示す。黒線と赤線はそれぞれ記録電圧を加える前と後の特性である。この図からわかるように、記録電圧印加前に比べて、印加後は閾値電圧が正方向に 18.9 V シフトし、大きなメモリ効果があることが示された。

このメモリ効果のメカニズムは以下のように考えられる。PbS CND とペンタセンのエネルギー構造を図 3 に示す。図 3(a)は電圧が印加されていない時の CND とペンタセン層のエネルギー構造である。次に、図 3(b)のように、コントロールゲートに印加した電圧によってペンタセン層内に電界が生じ、エネルギーレベルが傾くと、ペンタセンの最高被占有分子軌道(HOMO)から CND の伝導帯底(E_c)に電子がトンネルし、トラップされるためメモリ効果が生じると考えられる。

図 4(a)にこのメモリトランジスタの記録特性を示す。横軸は記録時間、縦軸は飽和値で規格化された閾値電圧シフト量である。この図からわかるように閾値シフト量が飽和するまでには 300 秒程度の長い記録時間を要するという問題があった。また、図 4(b)は記録してから 6 時間後及び 24 時間後に測定した場合の閾値シフト量の変化を示す。保持特性においても、24 時間後の閾値シフト量が記録直後の 50 % 程度に減少することが分かった。

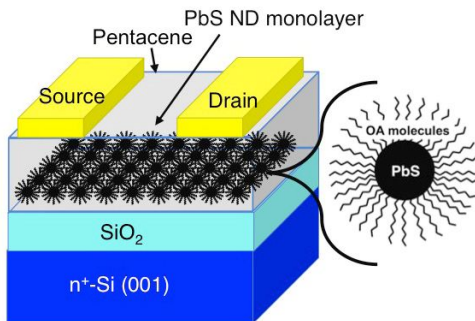


図 1 PbS CND 単粒子層をフローティングゲートとしたペンタセンメモリトランジスタの構造

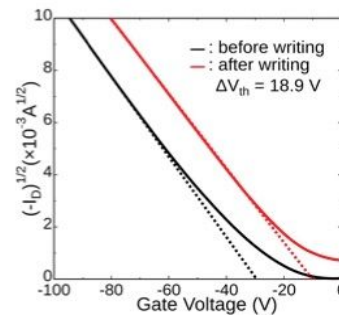


図 2 ペンタセンメモリトランジスタに記録電圧を印加する前と印加した後のトランスファ特性の比較

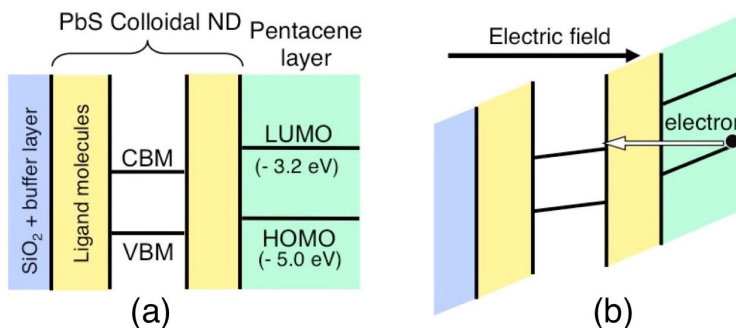


図 3 メモリ効果のモデル: コントロールゲートに記録電圧が(a)印加されていない(b)印加されている場合の PbS CND とペンタセンのエネルギー構造

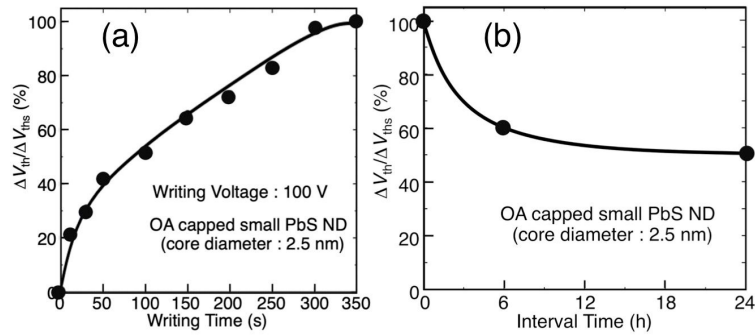


図4 OA を配位子とするコア系 2.5 nm の PbS CND を用いたペンタセンメモリトランジスタの(a)記録特性と(b)保持特性

2. 研究の目的

本研究では、半導体 CND をフローティングゲートに用いた有機メモリトランジスタの記録時間の短縮と保持特性の改善を目的とする。

3. 研究の方法

図3に示したメモリ効果のモデルに基づいて考えると、記録時間を短縮するためには電子のトンネル確率を高くする、すなわちトンネル障壁を薄くすることが必要である。また、ペンタセンの HOMO は電子で占有されているので、半導体 CND にトラップされた電子は熱励起されてペンタセンの最低空分子軌道(LUMO)に逃げると考えられる。したがって、保持特性を改善するためには CND の E_c とペンタセンの LUMO のエネルギー差を大きくすれば良いと考えられる。これら二つの条件を同時に満たすためには、図5に示すように半導体 CND 中のエネルギー準位を低下させれば良い。すなわち、図5(a)に示すように、CND の E_c が低下すればペンタセンの HOMO からトンネル距離は短くなり、図5(b)のようにペンタセンの LUMO とのエネルギー差は大きくなる。P. R. Brown らは、PbS CND の配位子を交換することによって、その CND のエネルギー準位を制御できることを報告している[6]。それによれば、配位子がベンゼンチオール(PbS CND)をトリブチルアンモニウムフロライド(TBAF)やトリブチルアンモニウムブromド(TBABr)で処理して、配位子を F や Br に交換するとエネルギー準位がそれぞれ 0.3 及び 0.9 eV 低下する。

本研究では、

- (1) PbS CND の配位子を OA から F や Br に交換する
- (2) コア径が 8 nm と大きな PbS CND を使用する

ことで CND 中のエネルギー準位を低下させて記録特性と保持特性の改善を行い、加えて

- (3) SiO₂ ゲート絶縁膜を薄くして電界強度を大きくしてトンネル障壁を薄くすること

によってさらに記録時間を短縮した。

4. 研究成果

(1) 記録時間の短縮

図6(a)にコア径 2.5 nm の PbS CND を配位子交換して用いることにより記録時間が短縮された結果を示す[8]。黒丸、青四角、及び赤三角の印はそれぞれ配位子が OA、F、Br の場合の記録特性を表す。配位子が OA の場合は図3(a)と同じデータをプロットしている。配位子が F 及び Br に交換された場合は記録時間がそれぞれ 150 s 程度及び 50 s 程度に短縮されたことが分かる。

ここで、OA が配位した場合に比べ、

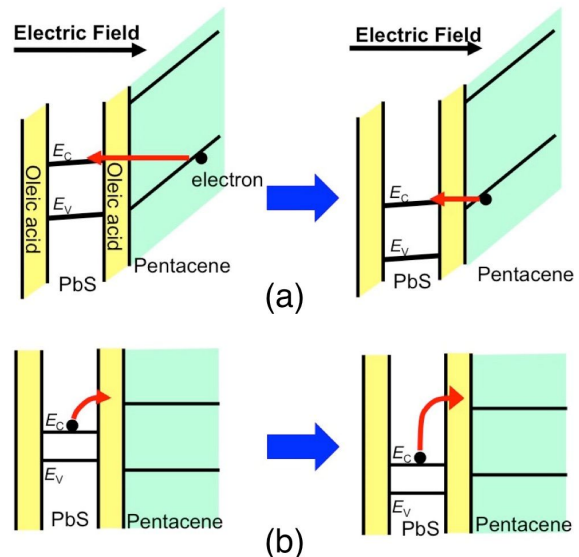


図5 PbS CND のエネルギー準位が低下することにより電子が(a)ペンタセンの HOMO から CND の E_c へトンネルするときの距離が短縮されて記録時間が短縮され、(b) CND の E_c からペンタセンの LUMO に脱出するときのエネルギー障壁が大きくなって保持特性が改善されると考えられる。

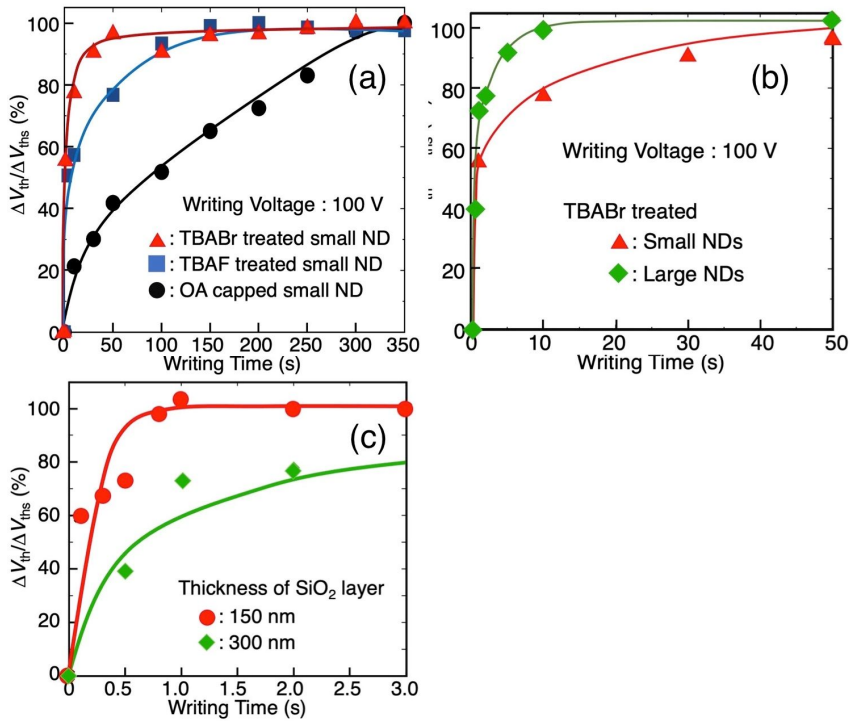


図 6 (a)配位子交換による記録時間の短縮(~50 s) (b)PbS CND のコア径を大きくしたことによる記録時間の短縮(~10 s) (c)電界強度を 1.6 倍にしたことによる記録時間の短縮(~1 s)

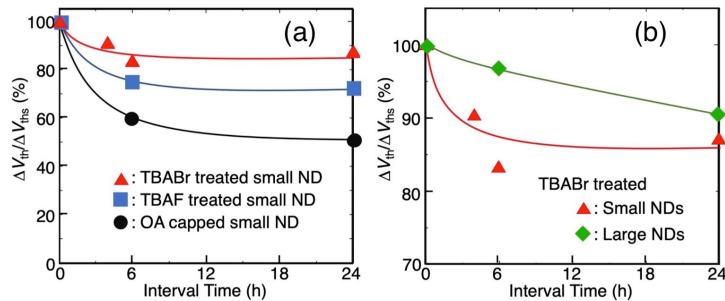


図 7 (a)配位子交換による保持特性の改善：24 時間後の規格化された閾値シフト量が 87 % (b)PbS CND のコア径増大による保持特性の改善：同じく 91 %

F⁻や Br⁻に交換されることによって配位子が短くなったことも記録時間短縮に貢献していると考えられる。また、OA が配位子の場合のエネルギー準位が不明なのでそれがどの程度変化したかも不明である。しかし、配位子が F⁻と Br⁻の場合を比較すると、Br⁻では記録時間が 1/3 程度に短縮されており、これはエネルギー準位が低下したことの効果であると考えられる。

次にコア径を増大させた時の結果を図 6(b)に示す。赤三角及び緑四角の印は配位子が Br⁻でコア径が 2.5 及び 8 nm の場合の記録特性を表す。この図から記録時間が 10 s 程度に短縮されたことが分かる。PbS CND の E_c は、コア径が 2.5 から 8 nm に増大することによって、少なくとも 0.4 eV 程度低下すると見積もられるので[7]、その効果が現れたものと考えられる。

さらに、SiO₂ ゲート絶縁膜の厚さを半分の 150 nm とし、記録電圧を 100 V から 80 V に減少させた場合（電界強度は 1.6 倍）の記録特性を図 6(c)に示す。緑四角と赤丸の印はゲート絶縁膜の厚さがそれぞれ 300 と 150 nm の時の記録特性である。後者の場合は閾値シフト量の立ち上がりが速く、記録時間が 1 s 程度で飽和していることが分かる。すなわち、電界強度を 1.6 倍にすることによって、記録時間は 1 s 程度に短縮された。

(2) 保持特性の改善

図 7(a)にコア径 2.5 nm の PbS CND の配位子を交換したことにより保持特性が向上した結果を示す[8]。黒丸、青四角、及び赤三角の印はそれぞれ配位子が OA、F⁻、Br⁻の場合の保持特性を表す。配位子を F⁻及び Br⁻に交換することにより、24 時間後の閾値シフト量はそれぞれ記録

直後の 72 % 及び 87 % に向上した。これは配位子交換により PbS CND の E_c が低下したためと考えられる。PbS CND のコア径を 8 nm に増大させた場合の結果を図 7 (b) に示す。赤三角及び緑四角の印は配位子が Br⁻ でコア径が 2.5 nm 及び 8 nm の場合の保持特性を表す。コア径が 8 nm の場合は、2.5 nm の場合に比べて閾値シフト量はゆっくり減少し、24 時間後でも記録直後の閾値シフト量の 91 % が保持された。

以上のように、本研究では、PbS CND の配位子交換等により、そのエネルギーレベルを制御して、ペンタセンメモリトランジスタの特性を大きく改善できたことが示された。これは、今後の有機メモリトランジスタの研究に有用な指針を与えるものである。しかし、まだ半導体 CND のエネルギーレベル制御は定性的な段階に留まっており、有機半導体の HOMO/LUMO レベルも含めて定量的かつ精密な制御を行うことにより、一層の発展が期待される。

< 引用文献 >

- [1] K. Kajimoto, K. Uno, and I. Tanaka, Memory effect of pentacene field-effect transistors with embedded monolayer of semiconductor colloidal nano-dots, *Physica E*, 42 巻, 2010, 2816-2819
- [2] 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 layers, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 巻, 2011, 021601-1~5
- [3] K. Kajimoto, D. Matsui, K. Uno, and I. Tanaka, Organic memory transistors using monolayer of semiconductor colloidal nano-dots as a floating gate, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52 巻, 2013, 05DC04-1~4
- [4] F. Nakano, K. Uno, and I. Tanaka, Pentacene memory transistors with a monolayer of ligand-removed semiconductor colloidal nano-dots used as a charge-trapping layer, *Physica Status solidi (a)*, 214 巻, 2017, 1600545-1~4
- [5] 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
- [6] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, and V. Bulovic, *ACS nano*, 8 巻, 2014, 5863-5872
- [7] S. Z. Bisri, E. Degoli, N. Spallanzari, G. Krishnan, B. J. Kooi, C. Ghica, M. Yarema, W. Heiss, O. Pulci, S. Ossicini, and M. A. Loi, Determination of the electronic energy levels of colloidal nanocrystals using field-effect transistors and ab-initio calculations, *Advanced Materials*, 26 巻, 2014, 5639-5645
- [8] S. Ihara, K. Uno, and I. Tanaka, Pentacene memory transistors using ligand-exchanged and energy-level-controlled PbS colloidal nanodots for charge-trapping layers, *Japanese Journal of Applied Physics*, 60 巻, 2021, 028001-1~4

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Seiya Ihara, Kazuyuki Uno, and Ichiro Tanaka	4. 巻 60
2. 論文標題 Pentacene memory transistors using ligand-exchanged and energy-level-controlled PbS colloidal nanodots for charge-trapping layers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 028001-1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abdd01	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井原聖矢、宇野 和行、田中 一郎
2. 発表標題 配位子交換によりエネルギー準位を制御したPbSコロイダルナノドットを電荷蓄積層に用いたペンタセンメモリトランジスタ
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会 18p-P04-8
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井原聖矢、宇野和行、田中一郎
2. 発表標題 PbSコロイダルナノドットをフローティングゲートに用いた有機メモリトランジスタの配位子交換による特性改善
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 12p-PA5-33
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

和歌山大学システム工学部電子材料グループ
<http://portal.sys.wakayama-u.ac.jp/mc/semiG/index.php>

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