

金属錯体単分膜をゲート絶縁膜上に導入した有機トランジスタメモリの
動作機構の解明：硬 X 線光電子分光法の電場印加その場測定
**The Operation Mechanism of Organic Transistor Memories Containing
Metal Complex Monolayers Probed by in situ Hard X-ray Photoemission
Spectroscopy**

田原 圭志朗^a, 池田 貴志^a, 窪田 慎太郎^b
Keishiro Tahara^a, Takashi Ikeda^a, Shintaro Kubota^b

^a兵庫県立大学, ^bタテホ化学工業 (株)
^aUniversity of Hyogo, ^bTateho Chemical Industries Co., Ltd.

有機トランジスタメモリの浮遊ゲートについて、これまで申請者はレドックス活性分子一層の超薄膜によって代替する新たな技術を提案している。本研究では、ゲート絶縁膜上の金属錯体単分子層がメモリ動作に及ぼす影響を明らかにするため、硬 X 線光電子分光法を適用した。80 nm の有機半導体層の下方にある自己組織化単分子膜に含まれるフェロセンの Fe 1s 由来のピークを観測し、鉄の結合状態が有機半導体層との接合によっても変化しないことを確認した。

キーワード： 硬 X 線光電子分光法、有機トランジスタ、金属錯体、自己組織化単分子膜

背景と研究目的：

次世代メモリ技術として、ストレージとメインメモリの両方の機能を兼ね備えた不揮発性メモリに注目が集まっている。最先端の半導体メモリに比べ、有機トランジスタメモリは、現状では性能面では大きく遅れているが、電子機器の異物感の除去が求められる IoT 時代に、有機エレクトロニクスの一翼を担う重要なターゲットとなっている[1-3]。有機トランジスタのスイッチング機能の根幹となるゲート絶縁膜近傍での電荷キャリアの振る舞いについて、キャリアの大半は有機半導体/ゲート絶縁膜界面から 5 nm 以下の有機半導体層に限局されると言われているが、依然未解明な点が多い。これは「絶縁膜を挟んだゲート電極の裏側」という物理的に直接アクセスしにくい界面領域の評価手段が確立されていないことに起因する。このため、有機トランジスタメモリ研究においても、メモリ機能の根幹となる浮遊ゲートのスイッチング挙動を実験的に捉えるのが困難となっている。これまで申請者はレドックス活性分子一層の超薄膜によって代替する新たな技術を提案し、このメモリ機能を実証してきた。本課題は、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により、ゲート絶縁膜上の金属錯体単分子層の酸化還元過程を明らかにし、メモリ動作機構を解明することを目的とする。

実験：

酸化膜付シリコン基板上に積層した有機トランジスタについて、測定を行った。酸化膜付シリコン基板上にフェロセン誘導体の自己組織化単分子膜 (SAM) を作製し、その上方に、benzothienobenzothiophene (BTBT) 誘導体 (有機半導体)、次いで、金 (ソース・ドレイン電極) を真空蒸着した。

ビームライン BL46XU で HAXPES の実験を行った。VG Scienta R4000-10keV 電子分光器を用いて、室温・真空下で実施した (X 線エネルギー=8 keV)。電圧印加サンプルホルダー、ソースメータをセットアップし、トランジスタ動作前後で HAXPES 測定を行った。深度が深い部位からの情報が得られるように、光電子検出角度 (TOA) は 80°とした。パスエネルギーは、200 eV で測定を行い、中和銃は使用しなかった。

結果および考察：

酸化膜付シリコン基板上で作製した SAM は、ラボ機の光電子分光法、水の接触角、原子間力顕微鏡などの測定により、キャラクタリゼーションを行った (図 1)。また、ラボ機での粉末 X 線回折測定や共焦点顕微鏡観察によって、真空蒸着によって、有機半導体層と金の薄膜が適切に形成されている

ことを確認した。

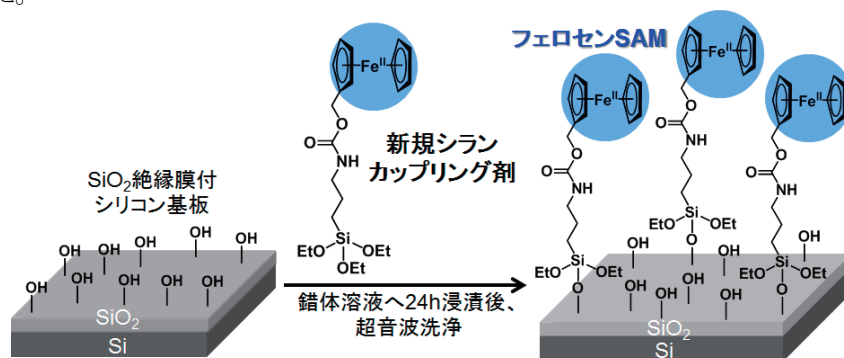


図1 酸化膜付シリコン基板上的でのフェロセン誘導体のSAM作製.

HAXPES 測定で、まず、電圧印加前の有機トランジスタのデバイス構造を評価した (図 2a)。BTBT 誘導体が形成する有機半導体活性層がデバイスの表面に位置するが、BTBT 由来の S 1s 由来のピークを検出した (有機半導体層の厚み 24 nm で、結合エネルギーが 2472 eV)。BTBT の薄膜の厚みが増すにつれて、高エネルギー側にシフトしたが、光の強度依存性からチャージアップの影響と結論した。また、有機半導体層の下方にある SAM に含まれるフェロセンの Fe 1s 由来のピークも観測した (図 2b)。結合エネルギーは、FeO 薄膜の Fe 1s 由来のピークの文献値と同等だった[4]。有機半導体層の厚みは 80 nm まで検出可能で、ピーク位置はほとんど変わらなかった。有機半導体層との接合は、SAM を構成する鉄の結合状態に影響を及ぼさないことを明らかにした。

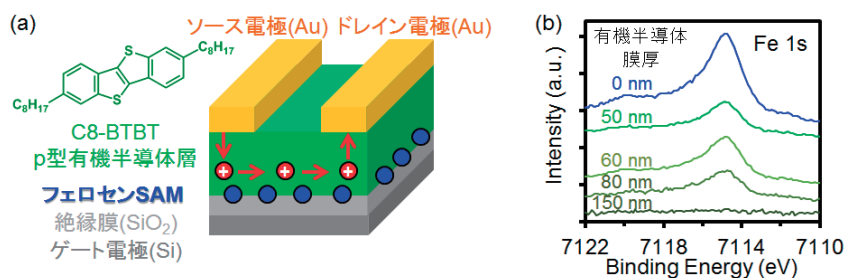


図2 (a) 有機トランジスタのセットアップ. (b) Fe 1s の HAXPES スペクトル.

有機半導体層の厚みは 24 nm のデバイスを作製したが、正常にトランジスタ動作しなかった。123 nm のトランジスタで動作させた後、HAXPES 測定を行った。検出深度と積算時間が足りず、十分な S/N のデータを取得できなかったため、Fe 1s 由来のピークシフトに及ぼすゲート電圧印加の効果は明らかにできなかった。

今後の課題：

今回、電場印加のその場測定のためのセットアップを確立することが出来た。今後は、有機半導体層の厚みが薄くても正常にトランジスタ動作するデバイスを、他の有機半導体を含めて、作製していく。

参考文献：

- [1] M. Egginger, *Monatsh. Chem.* **140**, 735 (2009).
- [2] W. L. Leong, *J. Mater. Chem.* **21**, 5203 (2011).
- [3] C.-C. Shih, *Mater. Horiz.* **3**, 294 (2016).
- [4] J. Rubio-Zuazo, *Phys. Rev. B*, **97**, 235148 (2018).