

知の交流シンポジウム2020

レドックス活性な単分子膜を有する  
不揮発性有機メモリの開発

～分子一層で機能するフローティングゲート～

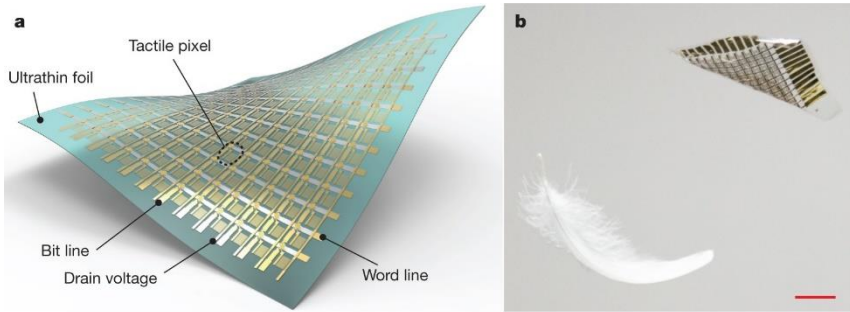
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科

物質科学専攻 構造物性学講座

池田 貴志、田原 圭志朗、小澤 芳樹、阿部 正明

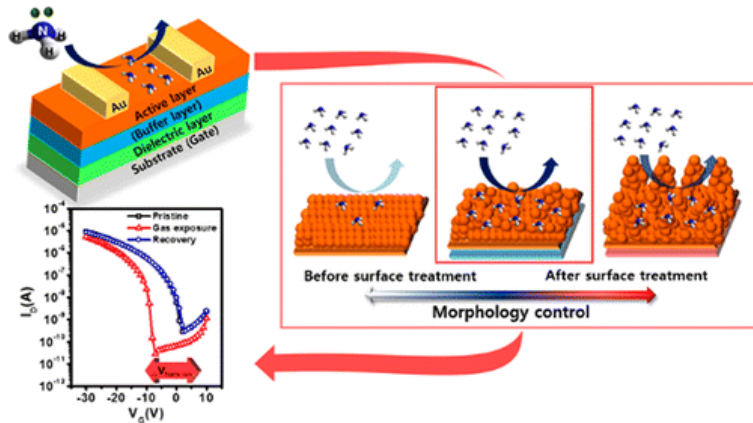
# イントロダクション①

## 有機電界効果トランジスタ(OFET)について



### 羽毛と同じくらい軽いOFETデバイス

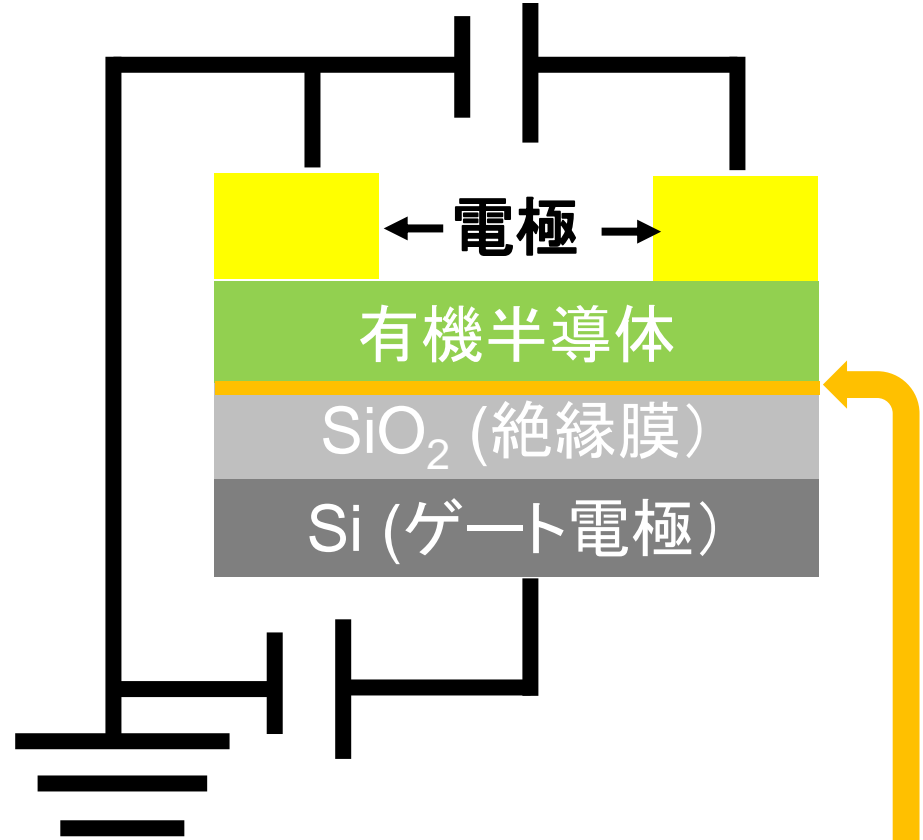
M. Kaltenbrunner *et al.*, *Nature*, 2013, 499, 458.



### アンモニアを検知するOFET

S. H. Yu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8,10.

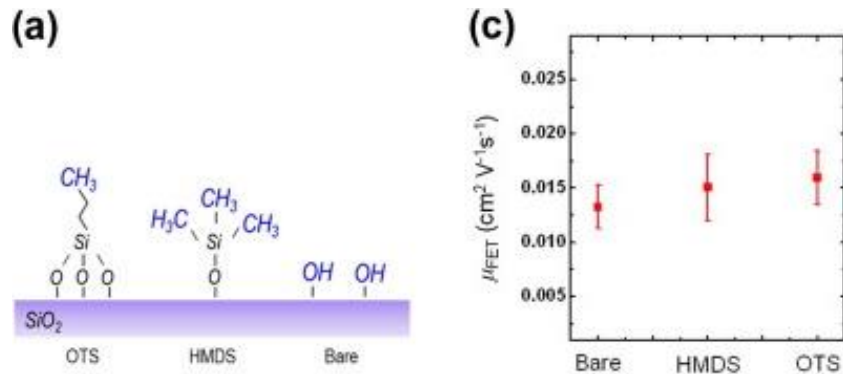
活性層に軽量で柔軟な有機物を活用  
→ウェアラブルなデバイスなどに期待



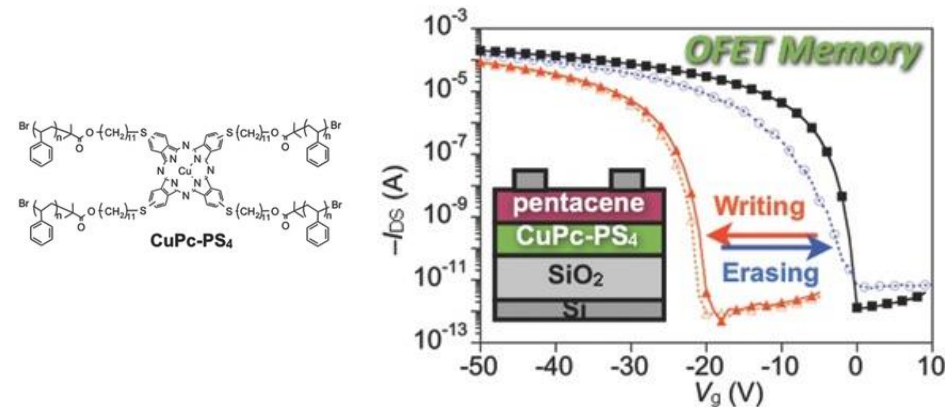
電流は有機半導体と絶縁膜の  
界面を流れる  
→絶縁膜表面がOFETの  
性能に影響を与える

# イントロダクション②

## 過去の研究①



## 過去の研究②



右の図の値が大きいほどOFETの性能が良い  
すなわち HMDS,OTS>Bare(未修飾)

D. Choi *et al.*, *Org. Electron* **2014**, 15, 1299.

- ・自己組織化単分子膜(SAM)で絶縁膜表面を修飾すると、OFETの性能が向上する
- ・HMDSやOTSといった一般的なSAM以外では注目されていない

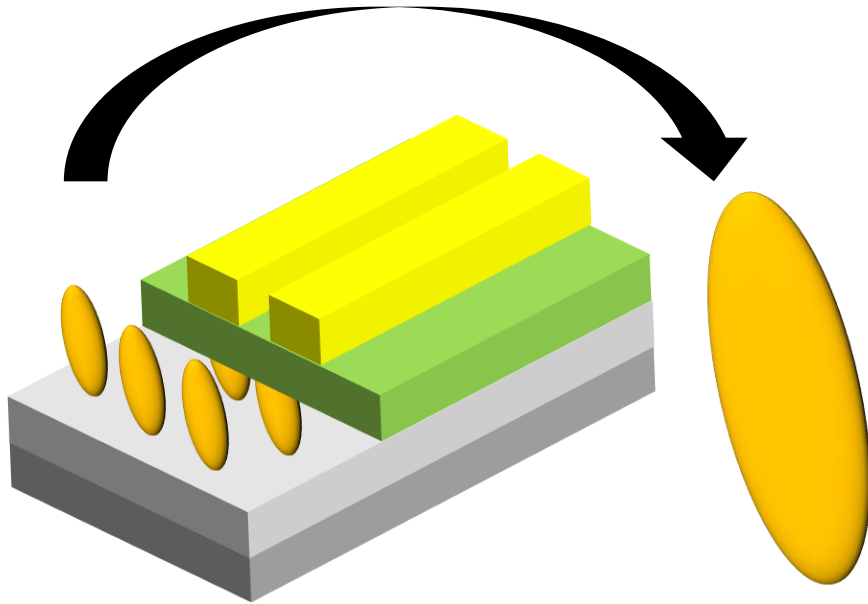
J. Aimi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, 2, 150030.

- ・酸化還元(レドックス)活性なポリマーで絶縁膜表面を修飾すると、フローティングゲートとして働きOFETメモリとして機能する
- ・安定してメモリとして機能するにはポリマーの厚さは十数nm必要

過去の研究①②からポリマーよりも薄くて均一な膜であるSAMを利用すれば、**メモリデバイスの微細化・安定化**が可能であると考えた

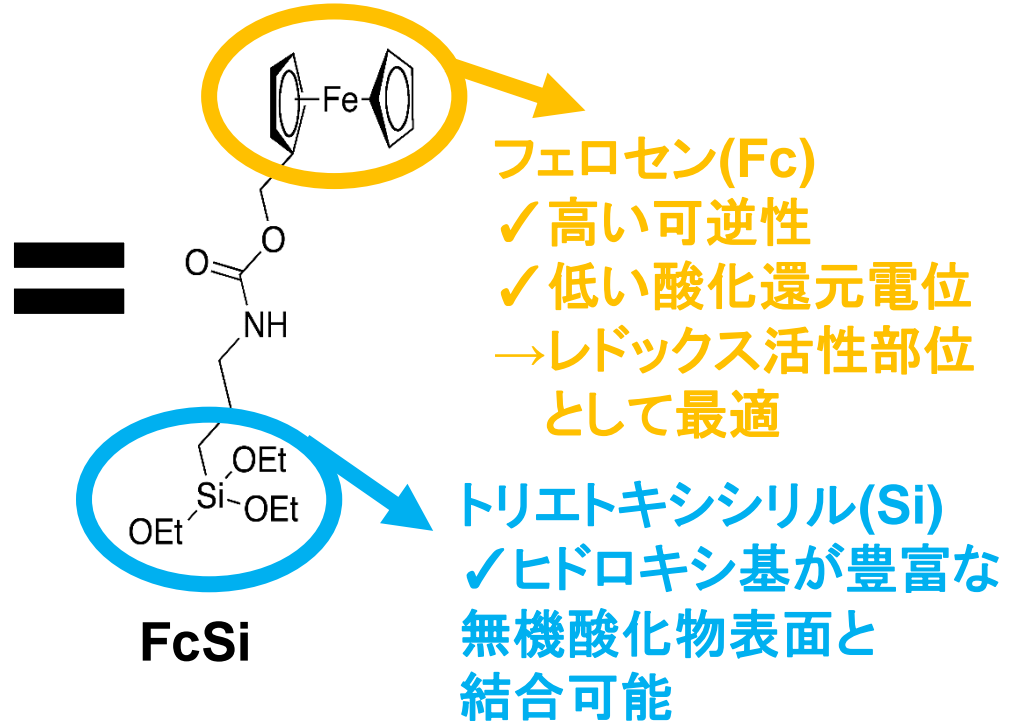
# 本研究の概要

## 本研究の目的



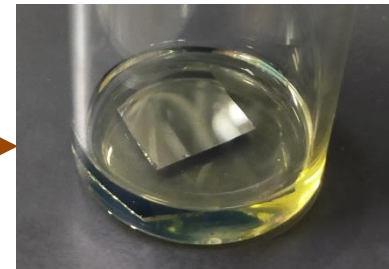
・電荷を蓄積・解放することが出来る  
レドックス活性なSAM分子を  
新しく合成し、  
絶縁膜表面を修飾することで  
分子一層(約1 nm)で機能する  
フローティングゲートの  
開発を目的とする。

## 新規SAM分子の模式図



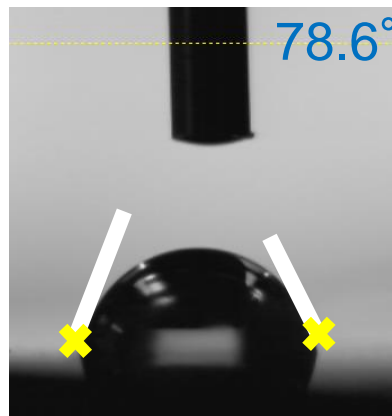
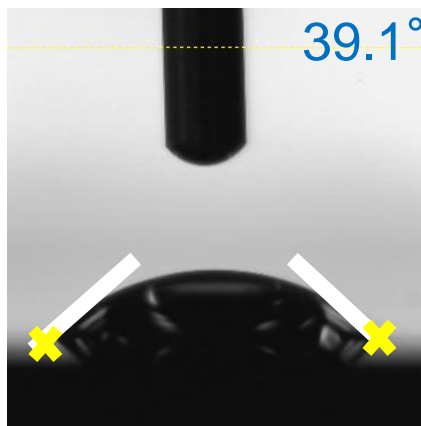
✓温和かつ簡便な方法で合成可能

トルエン溶液中にFcSiを  
3mM溶かして24時間浸漬し、  
SAMを形成(FcSi@SiO<sub>2</sub>/Si)



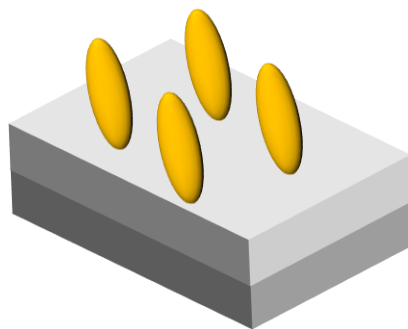
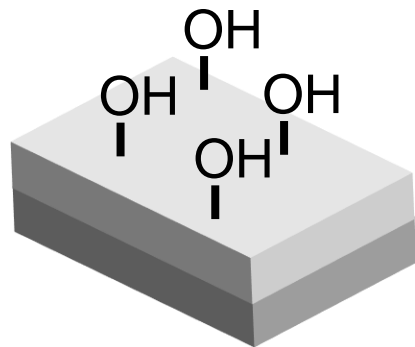
# FcSi@SiO<sub>2</sub>/Siの評価

## 水の接触角測定



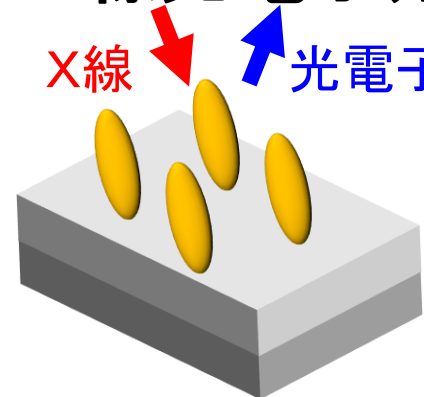
SAM形成前

SAM形成後

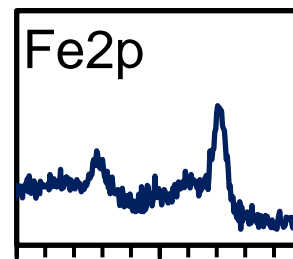


SAMの形成によって表面が親水性から疎水性に変化した

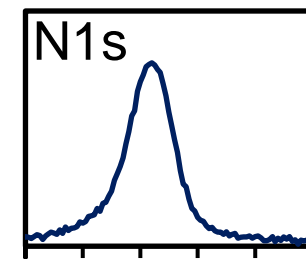
## X線光電子分光法



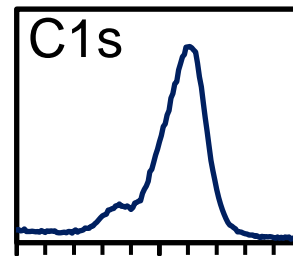
表面にX線を当て、励起した光電子のエネルギーを調べることによって、表面に存在する原子を検出する手法



730 715 700  
Binding Energy(eV)



405 395  
Binding Energy(eV)

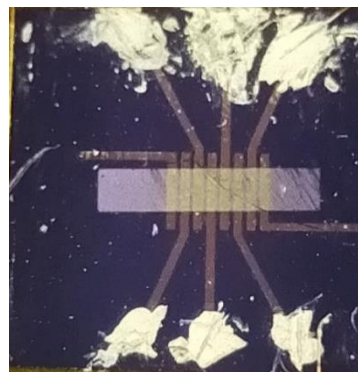
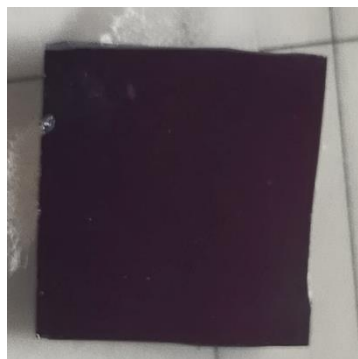
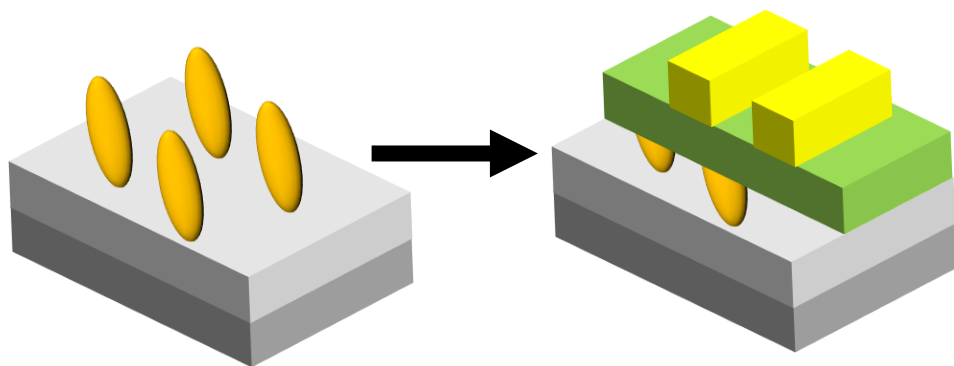


295 287.5 280  
Binding Energy(eV)

FcSiの原子由来のピークがそれぞれ観測された

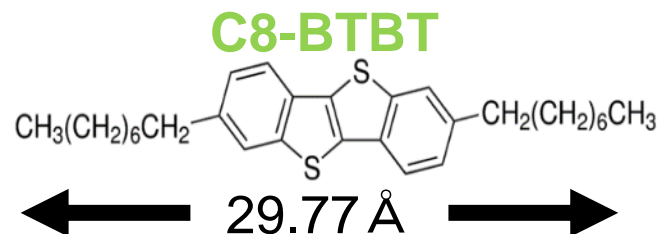
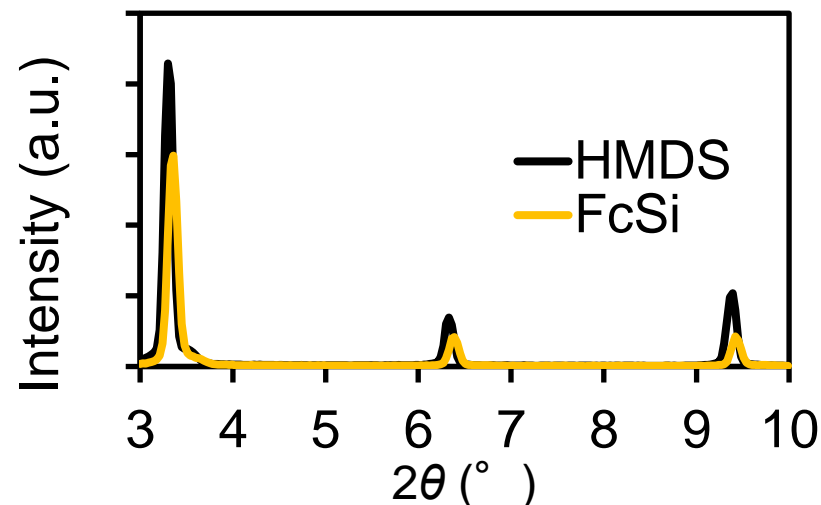
# OFETの作製と有機半導体層のXRD測定

## OFETの作製



FcSi@SiO<sub>2</sub>/Siと、さらに参照としてHMDSでSAM形成した基板(HMDS@SiO<sub>2</sub>/Si)上にp型有機半導体(C8-BTBT)と金電極の蒸着を行った。

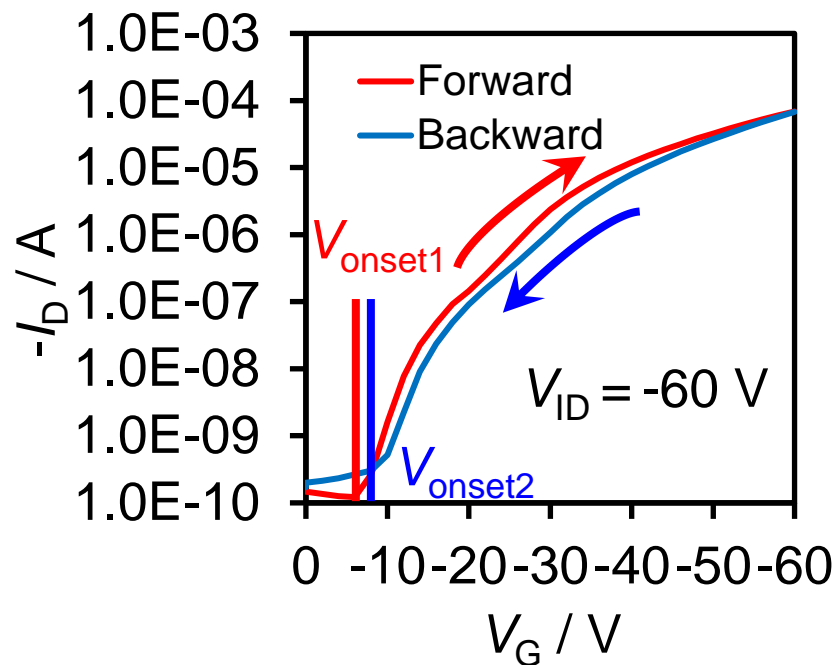
## XRD(X線回折)測定



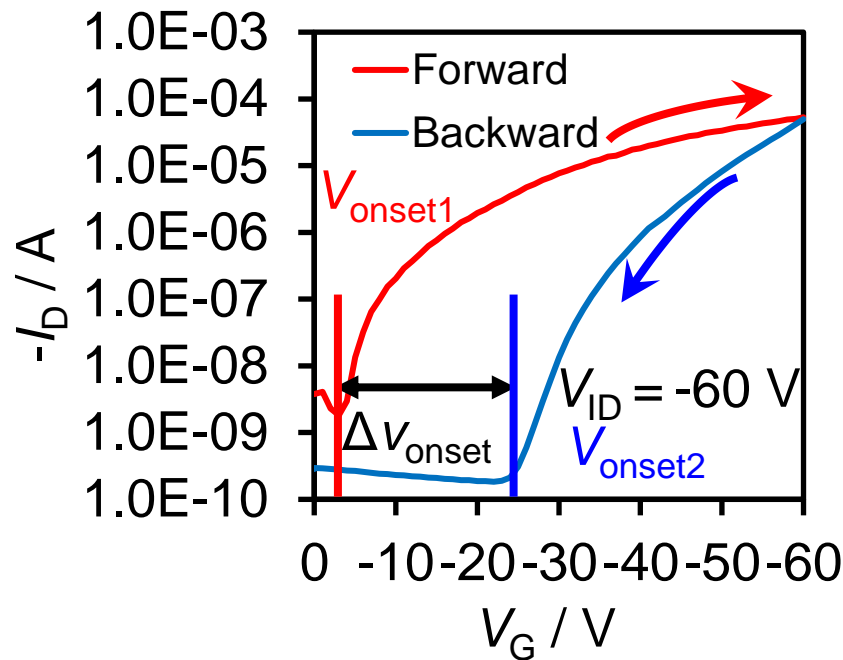
d-valueは、26.77 Åであった。またC8-BTBTの結晶構造のc軸の長さは、29.77 ÅなのでHMDS@SiO<sub>2</sub>/Si、FcSi@SiO<sub>2</sub>/SiともにC8-BTBTが垂直に配向していた

# 作製したOFETの伝達特性の評価①

## HMDS@SiO<sub>2</sub>/Si



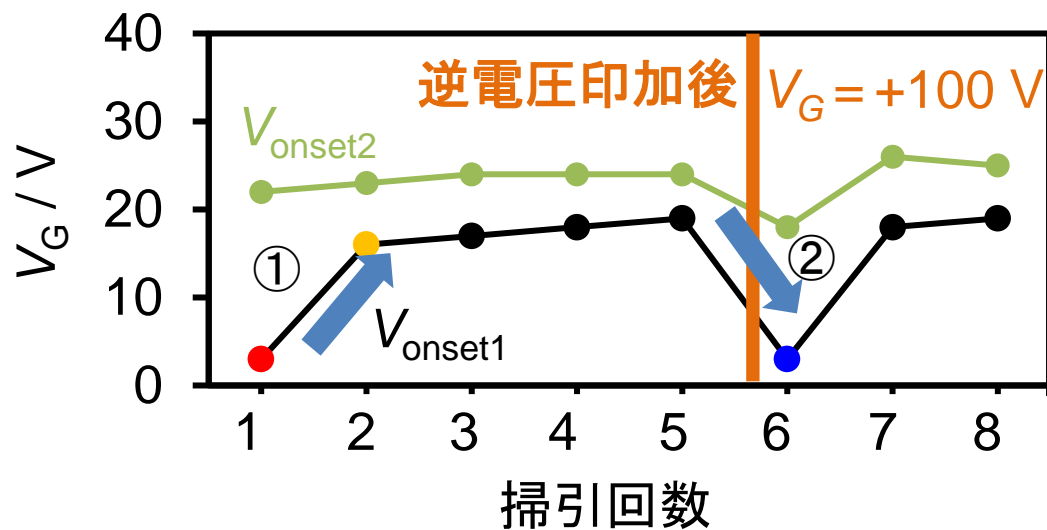
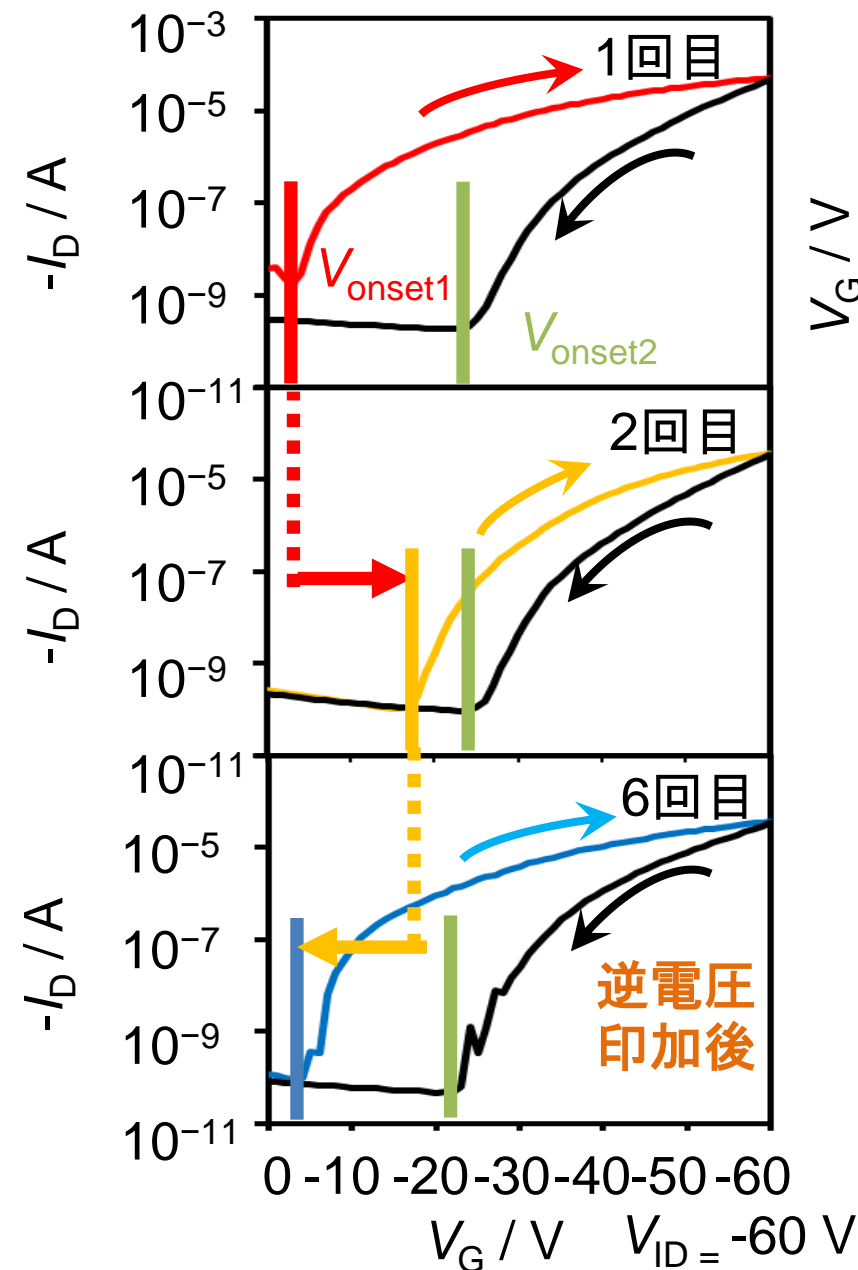
## FcSi@SiO<sub>2</sub>/Si



HMDS@SiO<sub>2</sub>/Siを用いたOFETはForward掃引の立ち上がり電圧( $V_{onset1}$ )とBackward掃引の立ち上がり電圧( $V_{onset2}$ )がほぼ同様である典型的な曲線を示した。

FcSi@SiO<sub>2</sub>/Siを用いたOFETは $V_{onset1}$ と $V_{onset2}$ に大きな差( $\Delta V_{onset}$ )があるヒステリシス曲線を示した。  
→ **FcSiがC8-BTBT中の電荷を捕捉する電荷蓄積層として機能した**

# 作製したOFETの伝達特性の評価②

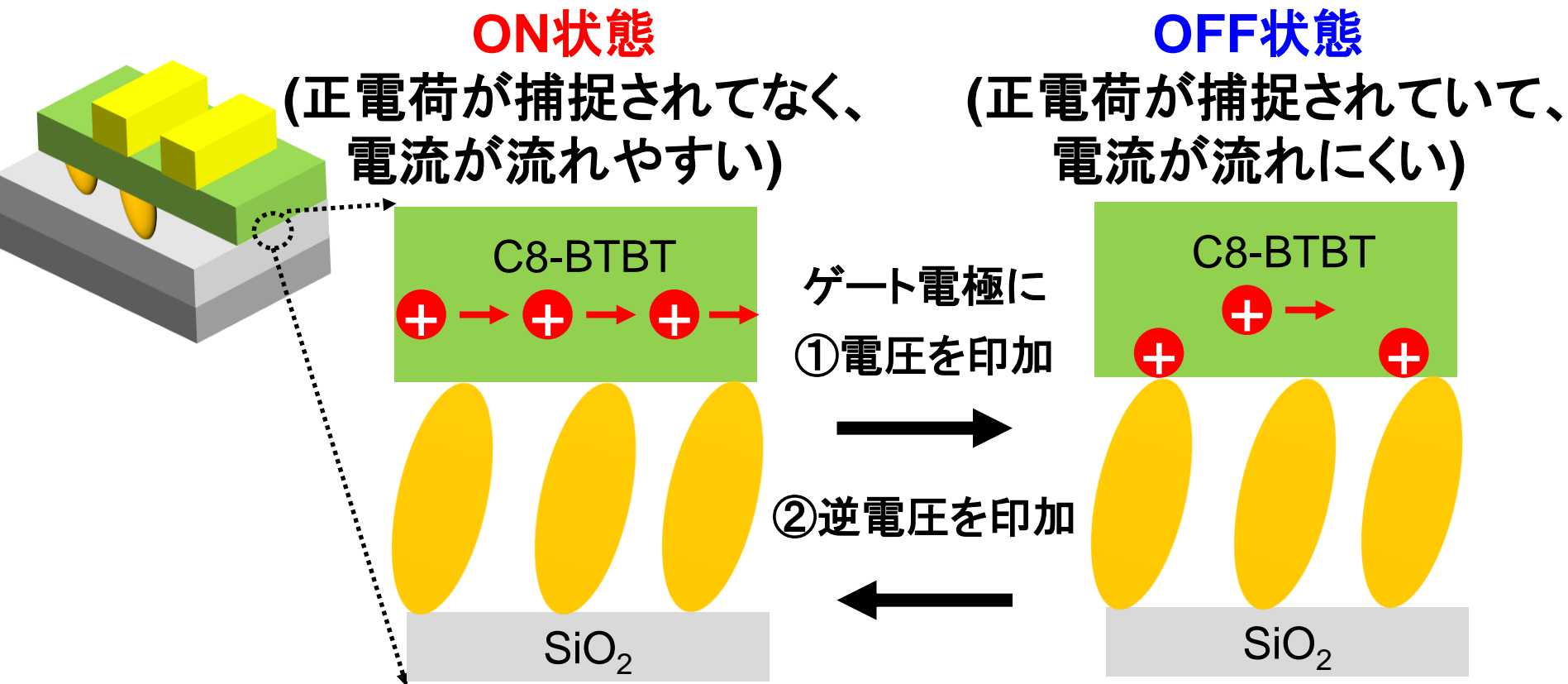


①2回目の掃引時の  $V_{onset1}$  が増大  
 →1回目の測定時にFcSiが  
 捕捉した電荷を解放せず保持したまま

②ゲート電極に逆電圧印加後(6回目)の  
 掃引時の  $V_{onset1}$  が1回目と同様の値に戻る  
 →FcSiが捕捉した電荷を解放したため



# FcSi@SiO<sub>2</sub>/Siを用いたOFETのメカニズム



HOMOLレベル

C8-BTBT

-5.7 eV

FcSi

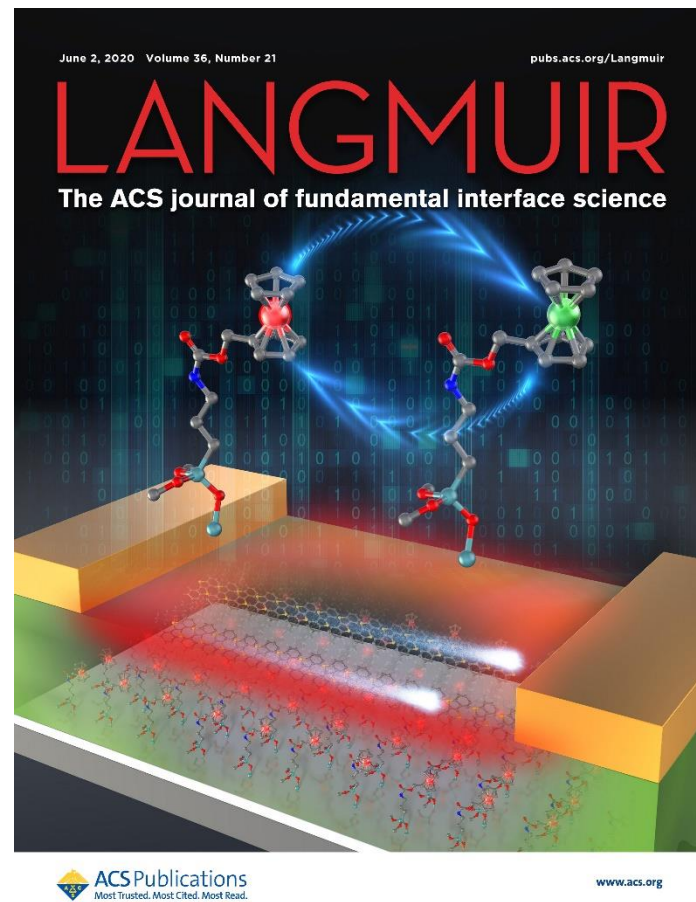
-4.8 eV

- ① C8-BTBTに比べてFcSiはHOMOが浅いので、正電荷はFcSiに捕捉されOFF状態に移行する
  - ② 逆電圧を印加するとFcSiが捕捉していた正電荷を解放するため、再びON状態に戻る
- ①②よりFcSi@SiO<sub>2</sub>/Siが電荷保持・解放層であるフローティングゲートとして活用できることを示した。

# まとめ

・レドックス活性な金属錯体を用いた新規SAM分子(**FcSi**)を合成・評価を行った。

・**FcSi@SiO<sub>2</sub>/Si**を用いたOFETはヒステリシス曲線を示し、またゲート電圧に印加する電圧によって、電荷の蓄積・解放が可能であることを解明した  
→**FcSi**がOFETメモリのフローティングゲートとして活用できることを明らかにした。



以上の結果をまとめ、アメリカ化学会のLangmuir誌に投稿し採択され、Supplementary Journal Coverとして選出された。