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†

竹市 祐実* 三谷 展弘*
宇野 和行** 田中 一郎**

Field-Effect Transistors Based on PbS Colloidal Nano-Dot Films Treated with Ammonium Sulfide Solution

by

Yumi TAKEICHI*, Nobuhiro MITANI*, Kazuyuki UNO** and Ichiro TANAKA**

We fabricated field-effect transistors (FETs) using ammonium sulfide-treated PbS colloidal nano-dot (CND) films. After the ligand molecules were removed from the CNDs by the ammonium sulfide treatment, many cracks were observed in the atomic force microscope image of the PbS ND monolayer that was formed by horizontal lifting method. Those cracks were filled and almost disappeared after we repeated the formation of the PbS CND monolayer and removal of the ligand molecules for three times. The FETs fabricated with the cracked PbS ND films exhibited serious bias stress effect and very low hole mobility of $5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which were attributed to the carrier traps existing on the NDs surface. On the other hand, the carrier mobility of the FETs with the crack-free PbS ND films was improved to be $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ because the cracks were filled and the trap density was significantly reduced.

Key words:

PbS colloidal nano-dot, Ammonium sulfide, Ligand removal, Thin films, Field-effect transistors, Carrier mobility, Bias stress effect, Carrier traps

1 緒 言

半導体コロイダルナノドット(CND)は、Fig. 1の模式図に示すように直径数ナノメートルの半導体微結晶(コア)とその表面に配位結合した有機分子(有機配位子)から成るナノ材料である。¹⁾ 有機化学的手法によって溶液中で合成され、サイズ均一性が高く、溶媒に分散可能であるため、印刷法などの溶液プロセスを用いて低温で成膜できるという特長があり、低コストでフレキシブルな(光)電子薄膜デバイスへの応用が期待されている。半導体CNDの有機配位子としては、溶媒への分散性を高めるために、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシドやオレイン酸などの長い分子(分子長 1.5~2 nm)が使われている。しかし、これらの有機分子は絶縁性が高いため、半導体CNDの薄膜を作製してもCND間のキャリア輸送が難しく、そのままではデバイスへの応用はできない。また、短い有機分子を配位子としても溶媒への分散性が悪くなり、CNDが凝集してしまう問題が生じる。

そこで、半導体CNDの薄膜を形成した後に、その配位子を短い分子に交換することによってCND間の距離を狭めてキャリア移動を可能にし、電界効果トランジスタ(FET)を作製する試みが行われてきた。^{2)~9)} 例えば、D. V. Talapinら²⁾はオレイン酸を配位子としたPbSe CND薄膜を濃度 1M のヒドラジンのアセトニトリル溶液で処理し、それを用いて電界効果トランジスタ(FET)を作製した結

果、 $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度のキャリア移動度が得られたことを報告している。しかし、ヒドラジンは毒性や引火性が強く実用面では好ましくない。また、エタンジチオール(EDT)などの短い有機分子に配位子を交換したPbS CND薄膜を活性層に、イオン液体をゲート誘電体層に用いたFETが報告されている。⁵⁾ ゲート容量が非常に大きいので、1 V程度のゲート電圧でも面密度が 10^{14} cm^{-2} オーダーの高密度なキャリアがチャネル層に蓄積されるためにキャリアトラップが埋められ、われわれが目標とするレベルの $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越える高いキャリア移動度が得られたことが報告されているものの、イオン移動による分極を利用しているので周波数特性の面からは実用的ではないと考えられる。

さらに、半導体CND薄膜を熱処理することによって配位子を脱離させるとともにナノ結晶同士を「融合」させて、電子移動度が $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度のFETを作製した例も報告されているが、⁷⁾ 処理温度が $150\sim 250^\circ\text{C}$ と高いため、汎用プラスチック基板を用いるフレキシブルなデバイスには適用できない。

一方、半導体CND薄膜

Fig.1 Schematic illustration of a colloidal nano-dot consists of a core crystal and ligand molecules.

† 原稿受理 平成30年2月2日 Received Feb. 2, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 和歌山大学 システム工学部 〒640-8510 和歌山市栄谷
Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Sakaedani, Wakayama 640-8510.

** 正 会 員 和歌山大学 システム工学部 〒640-8510 和歌山市栄谷
Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, Sakaedani, Wakayama 640-8510.

Fig. 2 Schematic illustration of the ligand removal process by $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treatment.

の配位子を除去することによってコア同士が結合した薄膜を作製する研究も報告されている。H. Zang ら¹⁰⁾は、オレイン酸を配位子に持つ PbS CND 薄膜を硫化アンモニウム溶液で処理すると、Fig. 2 に示すようにオレイン酸が除去されるとともに PbS コア表面に S 原子が配位し、さらにそれらの S 原子を介して隣接した PbS コア同士が結合することを見出した。その結果、励起子吸収やフォトルミネッセンスのピークが長波長側にシフトすることも報告された。この方法は有機配位子を介さずにコア同士を結合させることが可能なので、キャリア輸送に有利であると考えられる。

本研究ではこの点に着目し、1 層ごとの成膜が可能な水平付着法¹¹⁾によって作製した PbS CND の単粒子層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の検討とそれを利用した FET の作製を行った。

2 実験

本研究では、Evident Technologies 社製のオレイン酸を配位子とする PbS CND (コア径 2.3 nm) を用いて、水平付着法によりその単粒子層を作製した。まず、トラフに水を張り、0.5 wt% の PbS CND クロロホルム溶液を水面上に展開させた (Fig. 3(a))。クロロホルムの蒸発によって、水面で PbS CND が 2 次元的に凝集し、単粒子層が形成される (Fig. 3(b))。その単粒子層に上から基板を接触させると (Fig. 3(c))、基板上に PbS CND 単粒子層が移される (Fig. 3(d))。今回は、厚さ 300 nm の熱酸化 SiO_2 膜付き $\text{n}^+\text{-Si}$ (001) 基板を用意し、付着力を高める為にその表面を (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) 処理して用いた¹⁰⁾。

Fig. 3 Fabrication process of CND monolayer film by horizontal lifting method.

次に、濃度が 0.04 M の硫化アンモニウムのメタノール溶液中に PbS CND 単粒子膜試料を 2 秒間浸漬させ、硫化アンモニウム処理を行った。その後、脱離したオレイン酸分子を除去するためにメタノ

Fig. 4 Schematic of the PbS ND FETs.

ールで 5 秒間リンスした。この工程を 1~3 回繰り返して形成した PbS ナノ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、FET を作製した。チャネル長は 17 - 63 μm 、チャネル幅は 2 mm である。このようにして作製した FET の模式図を Fig. 4 に示す。FET の特性は、半導体パラメータアナライザを用いて、1 Pa 程度の真空中で光が当たらない状態で測定した。出力特性はゲート電圧 (V_G) を 10 V ずつ変化させながら測定した。また、ノンドープ Si 基板上に同様にして PbS CND 単粒子膜を作製し、硫化アンモニウム処理の前と後でフーリエ変換赤外吸収 (FTIR) スペクトルを測定した。

3 結果および考察

作製した PbS CND 単粒子層の硫化アンモニウム処理前後の FTIR スペクトルを Fig. 5 に示す。2955 cm^{-1} 付近、2920 cm^{-1} 付近および 2850 cm^{-1} 付近にピークを持つブロードな吸収はオレイン酸分子の C-H 伸縮振動によるものである。¹²⁾ これらのピークは 2 秒間の処理で大きく減衰し、配位子が除去されたことを反映していると考えられる。

次に、硫化アンモニウム処理前の PbS CND 単粒子層の AFM 像を Fig. 6(a) に示す。この像では個々の PbS CND を分解して観察することはできないが、広い範囲でほぼ均一に PbS CND 薄膜が形成されていると考えられる。また、挿入図は図中の A-B 間の断面プロファイルを示す。このプロファイルから凹部の段差は約 5 nm であることが分かる。これは配位子を含む PbS CND の直径約 6 nm に近い値であるため、被覆率が高い PbS CND 単粒子層の形成が確認できたと考えられる。Fig. 7(a) にその模式図を示す。

次に、PbS CND 単粒子層を硫化アンモニウム処理して配位子を除去した後の AFM 像を Fig. 6(b) に示す。この像からは、配位子が除去された膜に多数のクラックが生じたことが分かる。これらは、PbS CND の配位子が除去されて残ったコア間に隙間が生じ、さらにコア同士が基板上で凝集したために形成されたものと考えられる。その

Fig. 5 FTIR spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treated PbS CND films.

模式図を Fig. 7(b) に示す。同様の結果は、PbS CND のスパインコート薄膜の配位子を除去した場合¹⁰⁾ や PbSe CND のオレイン酸配位子を短い有機分子に交換した場合などにも報告されている。¹³⁾ このように配位子が除去された単粒子層 (薄膜) を今後は PbS ND 単粒子層 (薄膜) と呼ぶ。

PbS ND 単粒子層上に、再度水平付着法で PbS CND 単粒子層を形成して硫化アンモニウ

Fig. 6 AFM image of the PbS CND monolayer (a) before and (b) after $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ treatment, and that of the PbS ND layers after repeated CND deposition and ligand removal for (c) two and (d) three times.

Fig. 7 Schematic illustration of the model that explains the observed AFM images shown in Fig. 6.

ム処理したときの AFM 像を Fig. 6(c)に示す。まだクラックが観察されるが、2 層目と思われる PbS ND 層が部分的に形成されていることが分かる。さらに、この上に 3 回目の水平付着法による PbS CND 単粒子層形成と配位子の除去を行った後の PbS ND 薄膜の AFM 像を Fig. 6(d)に示す。この像ではクラックがほぼ埋まった薄膜上に、大きさがサブミクロン程度の「島」が点在している。これらの「島」の被覆率は約 20 %である。したがって、PdS ND の 2 層目までがほぼ埋まり、3 層目が部分的に形成されているのではないかと考えられる。2 回目および 3 回目の水平付着と配位子除去の各段階でどのように PbS ND 薄膜が形成されたかを示すモデルを Fig. 7(c)-7(d)の模式図に示す。

水平付着法により形成した PbS CND 単粒子層およびその配位子を脱離した PbS ND 単粒子層にソース/ドレイン電極を蒸着して作製した FET では充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、PbS CND 単粒子層の場合は、オレイン酸配位子の絶縁性が高かったため、また、PbS ND 単粒子層の場合は、多数のクラックによってキャリア移動が妨げられたためと考えられる。

次に、水平付着法による薄膜形成と硫化アンモニウム処理による配位子脱離を 2 回繰り返して作製した PbS ND

Fig. 8 Output characteristics of the FET based on the PbS ND layers formed by repeated CND deposition and ligand removal for (a) two and (b) three times, and (c) transfer characteristics of the FET whose output characteristics are shown in Fig. 8(b).

薄膜を使用した場合は、Fig. 8(a)に出力特性を示すように p 型の FET 特性が得られた。ドレイン電流の大きさは 10 nA オーダーで、ドレイン電圧が -45 V 程度のときに最大になっている。このときのドレイン電流のゲート電圧依存性から算出したキャリア移動度は $5.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。そこからドレイン電圧が（負で）大きくなると逆にドレイン電流は減少しているが、これはいわゆるバイアスストレスの影響と考えられる。バイアスストレス効果としては、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H) FET において、ゲート電圧の印加によりチャネル内に形成されたキャリアが、ゲート絶縁膜中や a-Si:H 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シフトすると報告されている。^{14), 15)} また、有機 FET の場合も同様にゲート電圧を印加することによるドレイン電流の減少やしきい値シフトが多数報告されており、やはりキャリアがチャネル近傍のトラップに捕獲されてしまうためと言われている。^{16) ~ 18)} 例えば、ペンタセン FET では大気中の水分の影響によって形成されるキャリアトラップが原因であることが報告されている。¹⁷⁾ さらに、EDT 等の短い有機分子に配位子交換した PbSe ND 薄膜を用いた FET では、ゲート電圧の印加によって生じたドレイン電流が、キャリアトラップの影響によって 5 から 7 秒程度の時定数で指数関数的に減少することが報告されている。^{13), 19)} 今回の硫化アンモニウム処理によって配位子が除去された PbS ND 薄膜でも、ND 表面に残っている欠陥がキャリアトラップとなったためにドレイン電流が減少したと考えられる。

PbS CND の水平付着と硫化アンモニウム処理を 3 回繰り返して作製した PbS ND 薄膜を使用した FET では Fig. 8(b)に示す出力特性が得られた。ドレイン電流は最大 2 μA 程度に増加し、キャリア移動度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に向上した。また、ドレイン電流は、ドレイン電圧が増加するにつれてほぼ飽和し、バイアスストレスの影響は見られない。これは、PbS ND 薄膜のクラックがほぼ埋められたためにキャリア輸送が容易になったと同時に表面積の

減少によりキャリアトラップも減少したためと考えられる。しかし、Fig. 8(c)に示すこの素子の伝達特性には大きなヒステリシスが存在するため、まだキャリアトラップの影響が大きいと考えられる。S. Hong ら²⁰⁾は、CdSe/ZnS CND 溶液を用いた実験で、同溶液にメルカプトエタノールを加えるとPLの時間的強度変動が減少することを報告し、これはメルカプトエタノールのチオール基が供給する電子が CdSe/ZnS CND 表面のトラップ準位を埋めるためであるとしている。したがって、PbS ND 薄膜の場合もこのような処理を加えることによってキャリアトラップを減少させ、さらに移動度を向上させることができると期待される。

4 結 言

PbS CND の単粒子層形成と硫化アンモニウム処理を複数回繰り返すことによって、配位子の除去によって生じたクラックを減少させて緻密な PbS ND 薄膜を作製することができた。さらに、これらの薄膜を用いて FET を作製したところ、クラックが埋まったことによるトラップの減少によってキャリア移動度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度まで向上した。今後、より高い移動度を実現するためにはさらにキャリアトラップを減少させる必要がある。

本研究はJSPS 科研費 JP15K05986 の助成を受けました。

参 考 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*, Vol.115, No.19, pp.8706-8715 (1993).
- 2) D. V. Talapin and C. B. Murray, "PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors", *Science*, Vol.310, Issue 5745, pp.86-88 (2005).
- 3) J.-S. Lee, E. V. Shevchenko and D. V. Talapin, "Au-PbS core-shell nanocrystals: plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer", *Journal of The American Chemical Society* Vol.130, No.30, pp.9673-9675 (2008).
- 4) D. Zhitomirsky, M. Furukaea, J. Tang, P. Stadler, S. Hoogland, O. Voznyy, H. Liu and E. H. Sargent, "N-type colloidal-quantum-dot solids for photovoltaics", *Advanced Materials* Vol.24, Issue 46, pp.6181-6185 (2012).
- 5) S. Z. Bisri, C. Piliago, M. Yarema, W. Heiss and M. A. Loi, "Low driving voltage and high mobility ambipolar field-effect transistors with PbS colloidal nanocrystals", *Advanced Materials*, Vol.25, Issue 31, pp.4309-4314 (2013).
- 6) M. S. Kang, J. Lee, D. J. Norris and C. D. Frisbie, "High carrier densities achieved at low voltages in ambipolar PbSe nanocrystal thin-film transistors", *Nano Letters*, Vol.9, No.11, pp.3848-3852 (2009).
- 7) Z. M. Norman, N. C. Anderson and J. S. Owen, "Electrical transport and grain growth in solution-cast, chloride-terminated cadmium selenide nanocrystal thin films", *ACS Nano*, Vol.8, No.7, pp.7513-7521 (2014).
- 8) W.-k. Koh, S. R. Saudari, A. T. Fafaman, C. R. Kagan and C. B. Murry, "Thiocyanate-capped PbS nanocubes: ambipolar transport enables quantum dot based circuits on a flexible substrate", *Nano Letters*, Vol.11, No.11, pp.4764-4767 (2011).
- 9) D. M. Balazs, M. I. Nugraha, S. Z. Bisri, M. Sytnk, W. Heiss and M. A. Loi, "Reducing charge trapping in PbS colloidal quantum dot solids", *Applied Physics Letters*, Vol.104, No.11, pp.112104-1-112104-4 (2014).
- 10) 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*, Vol.11, No.12, pp.5356-5361 (2011).
- 11) K. Fukuda, H. Nakahata and T. Kato, "Monolayer and multilayers of anthraquinone derivatives containing long alkyl chains", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.54, No.3, pp.430-438 (1976).
- 12) J. Kumanotani, "Infrared and near infrared spectroscopic analysis", *Journal of Oleo Science*, Vol.11, No.11, pp.577-590 (1962).
- 13) J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard and A. L. Nozik, "Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol", *ACS Nano*, Vol.2, No.2, pp.271-280 (2008).
- 14) M. J. Powell, "Charge trapping instabilities in amorphous silicon-silicon nitride thin-film transistors", *Applied Physics Letters*, Vol.43, No.6, pp.597-599 (1983).
- 15) M. J. Powell and S. C. Deane, "Microscopic mechanism for creation and removal of metastable dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon", *Physical Review B*, Vol.66, No.15, pp.155212-1-155212-11 (2002).
- 16) U. Zschieschang, R. T. Weitz, K. Kern and H. Klauk, "Bias stress effect in low-voltage organic thin-film transistors", *Applied Physics A*, Vol.95, No.1, pp.139-145 (2009).
- 17) C. Goldmann, D. J. Gundlach and B. Batlogg, "Evidence of water-related discrete trap state formation in pentacene single-crystal field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, Vol.88, No.6, pp.063501-1-063501-3 (2006).
- 18) T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, Y. Noguchi and T. Someya, "Suppression of DC bias stress-induced degradation of organic field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, Vol.87, No.7, pp.073505-1-073505-3 (2005).
- 19) Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse and M. Law, "Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids", *Nano Letters*, Vol.10, No.5, pp.1960-1969 (2010).
- 20) S. Hong and T. Ha, "Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions", *Journal of The American Chemical Society*, Vol.126, No.4, pp.1324-1325 (2004).