

■10 群 (集積回路) - 4 編 (メモリ LSI)

6 章 その他メモリ

(執筆者: 仁田山晃寛) [2010 年 1 月 受領]

■概要■

将来の進展が期待される新構造、新材料の新規半導体メモリの最近の技術動向を概観し、今後の技術展望を論じる。

【本章の構成】

本編では、その他メモリの代表例として、MEMS メモリ (6-1 節)、有機メモリ (6-2 節) について述べる。

■10 群 - 4 編 - 6 章

6-1 MEMS メモリ

(執筆著者：長 康雄) [2008年8月受領]

1 Tbit/inch²を超える記録密度を持つ次世代の超高密度メモリを走査型プローブ顕微鏡の技術に応用して実現しようという試みについて概説する。具体的には陽極酸化型プローブメモリ、電荷蓄積型プローブメモリ、サーモメカニカルプローブメモリ、そして強誘電体プローブメモリについて解説し、今後を展望する。

現在、データストレージ用デバイスの中心的位置を占めている磁気記録を用いたハードディスクドライブ (Hard Disk Drive: HDD) の面記録密度は、熱擾乱による磁化の消失の顕在化により、近い将来限界に達すると言われている。このような中、1 Tbit/inch²を超える記録密度を持つ次世代の超高密度メモリを走査型プローブ顕微鏡の技術に応用して実現しようという試みが盛んに行われるようになってきている。その代表的なものに、チタン金属薄膜の表面をカンチレバーに電流を流し陽極酸化させてナノサイズの酸化チタンドットを形成しそのふくらみを原子間力顕微鏡 (AFM) で読み出す陽極酸化型プローブメモリ¹⁾、窒化シリコン膜/酸化シリコン膜 (NO 膜) 界面に電荷を蓄積する電荷蓄積型プローブメモリ²⁾、熱によるポリマーの変形を AFM で読むサーモメカニカルプローブメモリ (Thermomechanical data storage)³⁾⁻⁶⁾そして強誘電体の分極の正負を記録情報の 1, 0 に対応させる強誘電体プローブメモリ^{7, 9, 10)}が報告されている。この中で陽極酸化型プローブメモリは書き換え不可能であり、他の方式は書き換え可能 (rewritable) な方式である。現在、最もまとまった形でプロトタイプの開発まで到達しているのはサーモメカニカル型のプローブメモリであり、MEMS 技術を駆使して開発したマルチプローブやその精密駆動機構を有機的に組み合わせてメモリデバイスを実現している。

また、高速書き込み特性と高密度性から次世代超高密度プローブメモリのもう一つの有力な候補の一つに挙げられる。強誘電体プローブメモリには、その読み出し方の方式の違いから大別して圧電応答顕微鏡 (PFM) を基本としたメモリ⁷⁾と走査型非線形誘電顕微鏡 (SNDM)⁸⁾を基本としたメモリ⁹⁾及び抵抗変調プローブ顕微鏡 (Scanning resistive probe microscopy)¹⁰⁾を基本としたメモリの3種類がある。

本解説では前者2件の記録方式のプローブメモリ概説しサーモメカニカルプローブメモリと強誘電体プローブメモリについて比較的詳しく解説する。

6-1-1 陽極酸化型プローブメモリ¹⁾

本方法は導電性カンチレバーに交流電流を流し、チタン薄膜を陽極酸化することにより酸化チタンドットを形成し、AFM によって形成されたドットの膨らみを読み取ることにより記録・再生を行う。非常に高密度に記録できる特長があるが書き換え不可能な点がデメリットとして挙げられる。

実際に記録を行った一例を図6・1に示す。表面荒さ0.1 nm以下で厚さ2 nmのチタン薄膜をカーボンナノチューブを取り付けた AFM ティップを用いて陽極酸化させることにより、ナノドットを形成し1.6 Tbits/inch²の高密度を得ている。

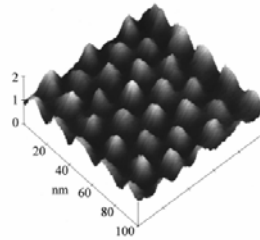


図 6・1 陽極酸化によって形成されたメモリビットの AFM 像

一つのビットの大きさは 8 nm ピッチは 20 nm であり面記録密度は 1.6 Tbit/inch² である¹⁾

(Copyright C 1999 Applied Physics Letters; reprinted with permission)

6-1-2 電荷蓄積型プローブメモリ²⁾

本方法では、導電性プローブを微小ゲート電極として用い、シリコン基板状上に形成された窒化シリコン (Si_3N_4) 薄膜と酸化シリコン (SiO_2) 薄膜の界面にトンネル効果で電荷を注入・蓄積することで記録を行い、再生はシリコン基板表面にできる空乏層の厚さが蓄積された電荷量に依存して変化することを、走査型キャパシタンス顕微鏡 (SCaM) を用いて空乏層容量の変化として読み出すことで行う。本方式は書き換え可能であり、記録例として図 6・2 に P 型シリコン基板上に形成された NO 膜に、記録された電荷ドットの静電容量イメージを示す。この場合形成されたドットの大きさは 170 nm である。

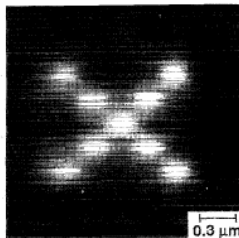


図 6・2 -40 V, 20 μsec の電圧パルスで形成されたドット (直径 170 nm)²⁾

(Copyright C 1991 J. Appl. Phys; reprinted with permission)

6-1-3 サーモメカニカルプローブメモリ³⁾⁻⁶⁾

本方法は通称「ミリピード」とか「やすでもどき」という愛称で呼ばれている記録方式の原理であり、IBM チューリッヒ研究所が精力的にその開発を進めており、現在多数提案されているプローブメモリの中では最も完成度の高いものとなっている。図 6・3 に示すように原理は基板上にポリメチルメタクリレート (PMMA) SU-8 エポキシ系フォトレジストなどのポリマーを塗布しカンチレバーにパルス電流を印加して抵抗加熱を行い、局所的にポリマー表面にナノサイズの穴を形成し記録を行い、再生は形成された穴にティップ先端が落ち込んだ時、カンチレバーの梁の部分が基板にわずかに近づき冷やされるため生ずる電気抵抗変化を読み出すことで行っている⁴⁾。

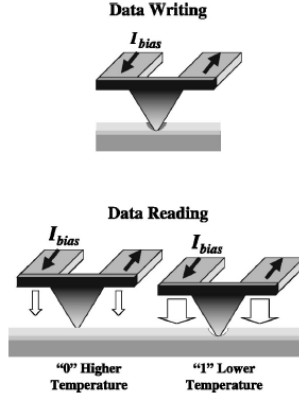


図 6・3 サーマメカニカルプローブメモリの書き込み読み出しの原理⁴⁾
 (Copyright C 2001 Applied Physics Letters; reprinted with permission)

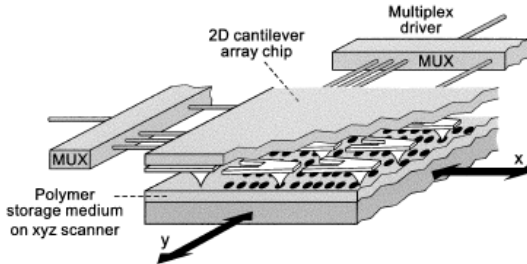


図 6・4 Millipede (ミリピード: ヤスデもどき) の概念図⁵⁾
 (Copyright C 2003 IEEE; reprinted with permission)

図 6・4 にミリピードの概念図を示す⁵⁾。MEMS 技術を駆使して多くのプローブを並列にならべ、データ転送レートの高速化を図っている。最近の発表では 64×64 (4096) 本のマルチプローブを $100 \mu\text{m}$ ピッチで並べた $6.4 \times 6.4 \text{ mm}^2$ の大きさのアレイを $10 \times 10 \text{ mm}^2$ のシリコンチップ上に作り込んでいる。更に図 6・5 にポリマーに刻印されたビットの像を示す。文献 6 の報告では最高面密度は 1.02 Tbit/inch^2 であるが、ごく最近 4 Tbit/inch^2 の記録密度も報告している。

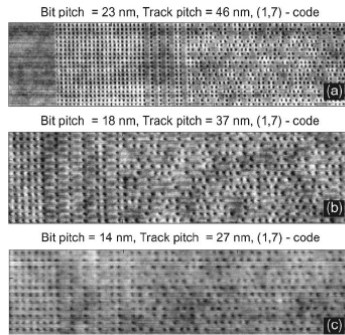


図 6-5 サーモメカニカル方式による記録例

面記録密度 (a) 406 Gbit/inch², (b) 641 Gbit/inch², (c) 1.02 Tbit/inch² ⁹⁾

(Copyright C 2004 IEEE; reprinted with permission)

この方式は超高密度プローブメモリ実現の可能性を実証したものとして高く評価されるが、本質的に接触方式をとらざるを得ないので耐久性に問題があるのと、熱現象を用いているため、1 プローブ当たりの書き込み読み出し時間が長くなる。それを克服するために極端に多くの本数のマルチプローブを採用し、系を複雑にしていると言った側面も持っているため、単純なシングルプローブ方式で非接触・高速・高密度が達成できる方法を新たに考案できれば非常に有効な対抗技術となりうる。

6-1-4 強誘電体プローブメモリ^{7,9,10)}

強誘電体材料は、強磁性体と同様に、0, 1 の情報を分極の方向に対応させて保持することが可能であり純電気的な方法で書き換えが可能なメモリとして利用できる。しかも、分域壁の厚さが非常に薄いという、高密度記録媒体としての応用に有利な特徴を有している。書き込みは電圧パルスを印加することにより強誘電ドメインを反転させることによって行い、前述の二つの書き換え可能なプローブメモリに比べて桁違いに高速に書き込みを行える特長をもっている⁹⁾。強誘電体プローブメモリにはその読み出し方の方式の違いから大別して、圧電応答顕微鏡を基本としたメモリ⁷⁾と抵抗変調プローブ顕微鏡を基本としたメモリ¹⁰⁾及び走査型非線形誘電顕微鏡⁸⁾を基本としたメモリ⁹⁾の3種類がある(図 6-6 参照)。

強誘電体を記録媒体とする研究では、AFM を用いた圧電応答顕微鏡(PFM)を検出する技術が一般に最も多く用いられており、PZT の薄膜に 6 Gbits/cm² (38.7Gbit/inch²)⁷⁾の面密度でドメインドットをアレイ状に形成されたことが報告されている。また、別の読み取り方式として、読み取り用プローブティップ先端に MOS 半導体に類似の構造を作り込み分極電荷による電位で変調された抵抗変化を検出する方向(Resistive probe storage)¹⁰⁾もサムソンのグループから提案されている。本方法は高速に読み出しができる利点を持つが、まだ分解能が低く、補償電荷により打ち消された後の分極電荷から発生するわずかな漏れ電界を検出するため完全に補償されてしまえばドメインが検出できないといった問題点も持っている。

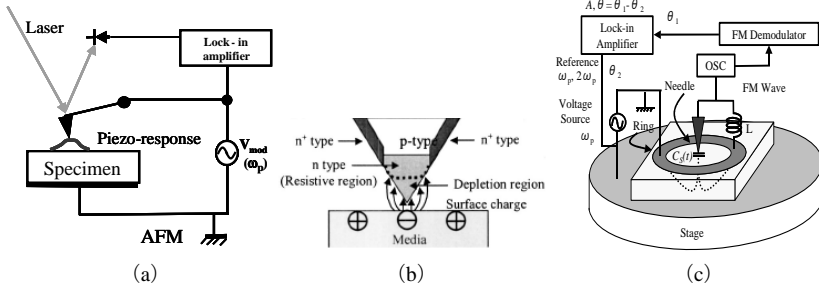


図 6-6 強誘電体記録における読み出し方法の違い。(a) 圧電応答顕微鏡法, (b) 抵抗変調プローブ顕微鏡法¹⁰⁾ (Copyright C 2004 Appl. Phys. Lett; reprinted with permission), (c) 走査型非線形誘電率顕微鏡法

現在のところ、強誘電体を用いた記録で最も高い記録密度を報告しているのは走査型非線形誘電率顕微鏡法 (SNDM 法)^{8, 9)} を用いた強誘電体記録である。SNDM 強誘電体プローブメモリの高密度性を示す例として図 6-7 に多数の点からなる実情報のビットマップデータ (女性の顔) を書き込んだ後、SNDM を用いて観測を行った結果を示す。ビット間距離は 12.8 nm であり、記録密度は 4 Tbit/inch² である。

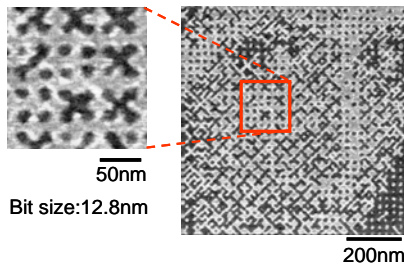


図 6-7 SNDM 法による実情報の強誘電体記録例。面記録密度 4T bit/inch²

6-1-5 まとめ

上記のように走査型プローブ顕微鏡の技術を応用すると、その他の方法ではなかなか達し得ない 1 Tbits/inch² を超える記録密度を持つ超高密度メモリが実現できる可能性があり将来的に期待がもてる技術だと考えられる。今回、四つの方式を紹介したが現在はサーモメカニカルプローブメモリと強誘電体ローブメモリにその開発が集約されてきていると考えられる。

■参考文献

- 1) E.B. Cooper, S.R. Manalisa, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S.C. Minne, T. Hunt, and C.F. Quate, "Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope," Appl. Phys. Lett., vol.75, no.22, pp.3566-3568, 1999.
- 2) R.C. Barrett and C.F. Quate, "Charge storage in a nitride-oxide-silicon medium by scanning capacitance microscopy," J. Appl. Phys., vol.70, no.5, pp.2725-2733, 1991.

- 3) G. Binnig, M. Despont, U. Drechsler, W. Haerberle, M. Lutwyche, P. Vettigera, H.J. Mamin, B.W. Chui, and T.W. Kenny, "Ultrahigh-density atomic force microscopy data storage with erase capability," *Appl. Phys. Lett.*, vol.74, no.9, pp.1329-1331, 1999.
- 4) W.P. King, T.W. Kenny, K.E. Goodson, G. Cross, M. Despont, U. Dürig, H. Rothuizen, G.K. Binnig, and P. Vettiger, "Atomic force microscope cantilevers for combined thermomechanical data writing and reading," *Appl. Phys. Lett.*, vol.78, no.9, pp.1300-1302, 2001.
- 5) E. Eleftheriou, T. Antonakopoulos, G.K. Binnig, G. Cherubini, M. Despont, A. Dholakia, U. Dürig, M.A. Lantz, H. Pozidis, H.E. Rothuizen, and P. Vettiger, "Millipede—A MEMS-Based Scanning-Probe Data-Storage System," *IEEE Trans. Magnetics*, vol.39, no.2, pp.938-945, 2003.
- 6) H. Pozidis, W. Häberle, D. Wiesmann, U. Drechsler, M. Despont, T.R. Albrecht, and E. Eleftheriou, "Demonstration of Thermomechanical Recording at 641 Gbit/in²," *IEEE Trans. Magnetics*, vol.40, no.4, pp.2531-2536, 2004.
- 7) P. Pauch, T. Tybell, and J.-M. Triscone, "Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol.79, no.4, pp.530-532, 2001.
- 8) Y. Cho, S. Kazuta, and K. Matsuura, "Scanning nonlinear dielectric microscopy with nanometer resolution," *Appl. Phys. Lett.*, vol.75, no.18, pp.2833-2835, 1999.
- 9) K. Tanaka, Y. Kurihashi, T. Uda, Y. Daimon, N. Odagawa, R. Hirose, Y. Hiranaga, and Y. Cho, "Scanning nonlinear dielectric microscopy nano-science and technology for next generation high density ferroelectric data storage," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.47, no.5, pp.3311-3325, 2008.
- 10) H. Park, J. Jung, D. Min, S. Kim, S. Hong, and H. Shin, "Scanning resistive probe microscopy: Imaging ferroelectric domains," *Appl. Phys. Lett.*, vol.84, no.10, pp.1734-1736, 2004.

■10 群 - 4 編 - 6 章

6-2 有機メモリ

(執筆著者：藤田克彦) [2009年3月受領]

6-2-1 有機メモリとは

有機メモリは、その活性層の少なくとも主成分が有機物であることを示し、揮発性・不揮発性の情報保持機能をもつものを言う。有機トランジスタや有機エレクトロルミネッセンス (EL) が実用化され、印刷技術の応用によるプリンタブルエレクトロニクスも現実のものとなりつつある。このような情勢の中、有機メモリにも注目が集まるようになってきた。安価な不揮発性メモリとして大きな市場性を有すると期待されている¹⁾。また、有機デバイスの特徴を活かした低コスト無線タグやコンピュータを展望したとき、有機トランジスタと同様のプロセスでデバイスに組み込むことのできる不揮発性メモリ、ランダムアクセスメモリは必須のものであろう²⁾。

有機メモリはその構造から分類すると、三端子形 (トランジスタ構造) と二端子形 (サンドイッチ構造) とに大別される。それぞれ強誘電性やドーブ・脱ドーブなど材料のバルクの状態変化を用いるものや、絶縁層内でのフィラメントの形成などいわゆる欠陥に分類されるような現象を用いるもの、電荷のトラップを利用するものといった動作機構での分類が考えられるが、現状では十分な動作機構の解明がなされていないものも数多く存在し、明確な分類は困難である。本節では構造上の分類別の現状をまとめる。

6-2-2 三端子形有機メモリ

トランジスタ構造を有する有機メモリでは1トランジスタ1コンデンサ (1T1C) や1トランジスタ (1T) の構成が検討されている。1T1C の構成では強誘電性材料による電気容量変化をスイッチング部位として組み込む強誘電性メモリの研究がすすめられている。この構成ではシリコントランジスタへ有機強誘電性材料を付加することで作製でき、従来のシリコン半導体プロセスとの親和性が高いという利点がある。これに対して、1T の構成ではシリコントランジスタへのゲート部位にスイッチング部位を組み込むほかに、有機電界効果トランジスタ (OFET) へ組み込むことが検討されており、印刷プロセスでのプリンタブルメモリ製造への展開が行われている³⁾。

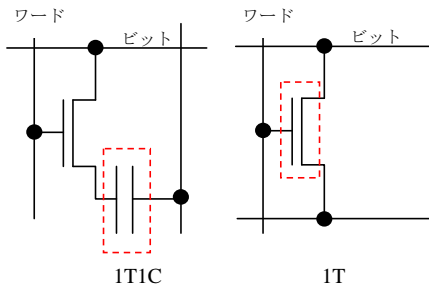


図 6・8 三端子形有機メモリ有機材料は点線矩形内に用いられる

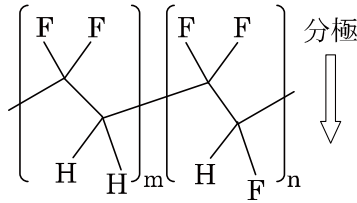


図 6・9 代表的な有機強誘電性材料 P(VDF-TrFE)

これらの構成で用いられる強誘電性有機材料としては様々なフッ素置換ポリエチレンが広く研究されている。その中でもフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体、P(VDF-TrFE)、などは高分子主鎖が全トランス配座をとるとき、フッ素原子から水素原子へ向かう自発分極が主鎖に垂直になり双安定の配向を示す。P(VDF-TrFE)は様々なフッ素置換ポリエチレンの中で、全トランス配座をとりやすく、残留分極値の大きな薄膜を容易に得ることができる。また、その共重合比を変えることで結晶度などを変えることができることが知られている⁴⁾。製膜条件によって高分子主鎖の配向や結晶度などが変わるので分極値は異なるが、電界によって結晶中で分極反転が起こることで電気容量が変化する。S. Ducharmeらは湿式製膜したP(VDF-TrFE)薄膜で残留分極 $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を得ている。この場合で分極反転速度は $2 \mu\text{s}$ 程度、保持時間は1年程度の素子を得ることができるとしている⁵⁾。

1T 構成で強誘電性高分子を用いる場合は、OFET のゲート絶縁膜として組み込み、強誘電性高分子の双安定な分極によって誘起される表面電荷によってメモリ効果を発現させる³⁾。有機半導体としては p 型のペンタセンや、n 型のフルオロ銅フタロシアニンなどが用いられる。J. Karasawa らは、プラスチック基板に印刷プロセスを用いて、高分子半導体 F8T2 と P(VDF-TrFE) を順次積層することでフレキシブルメモリの作製を報告している。書き込み電圧は P(VDF-TrFE) の膜厚に依存し $25 \sim 75 \text{ V}$ 程度必要だが、ソースドレイン電流のオン・オフ比は 10^3 以上、保持時間は数ヶ月の素子が作製できるとしている⁶⁾。

強誘電性材料のほかにも絶縁層内に電荷を誘起することでメモリ効果を発現させる電荷トラップ形メモリも研究されている。金属ナノ粒子を絶縁層中に混入させフローティングゲートとして電荷を蓄積させるもの⁷⁾、無機絶縁材料と高分子の混合絶縁膜により電荷トラップサイトを導入したもの⁸⁾などが知られている。

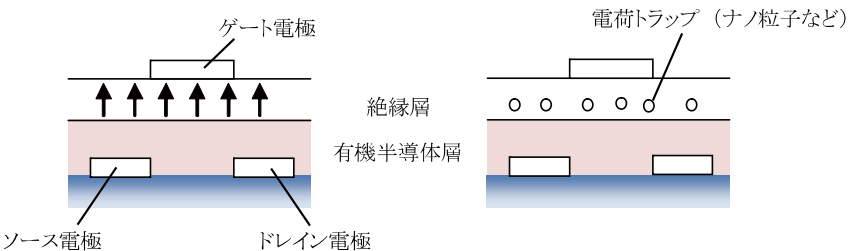


図 6・10 1T 構成の三端子形有機メモリの模式図
(左) 強誘電性 FET メモリ, (右) 電荷トラップ形メモリ

6-2-3 二端子形有機メモリ

有機薄膜を電極ではさんだ二端子形素子は三端子形に比べ構造が単純で高集積化に有利であり、有機デバイスとしての特性を活かせることから、近年様々な素子が検討されている。

一回書き込み形 (Write-Once-Read-Many: WORM) のメモリとしては有機フェーズが提案されている。これは閾値以上の電流で電気抵抗を不可逆的に変化させることで情報を書き込む²⁾。書き換え可能な素子としても二端子形メモリは基本的には有機薄膜の電気抵抗が双安定性を示す抵抗メモリとして機能する。有機薄膜の電気抵抗のスイッチングは 1969 年に A. Szymanski らが tetracene 薄膜を最初に報告している⁹⁾。600 nm の tetracene 薄膜を Al と Au 電極で挟んだ構造で、一定電圧以上で高抵抗状態 (オフ) から低抵抗状態 (オン) に移行する。メモリ性についても、再現性は低いが、電圧を切っても状態が維持されるとしている。同様に低分子蒸着膜のサンドイッチ構造をもつものとしては、Rose Bengal や pentacene¹⁰⁾を使ったものがあり、H. Kawakami らは使う低分子の双極子モーメントの大きさによってスイッチングが発現するかどうかが決まる^{11, 12)}、と述べている。高分子薄膜でも同様の構造で、poly(p-phenylene vinylene)薄膜で異常な電流-電圧特性を示すとして ON-OFF 比が 10^2 程度のスイッチングが報告されている¹³⁾。

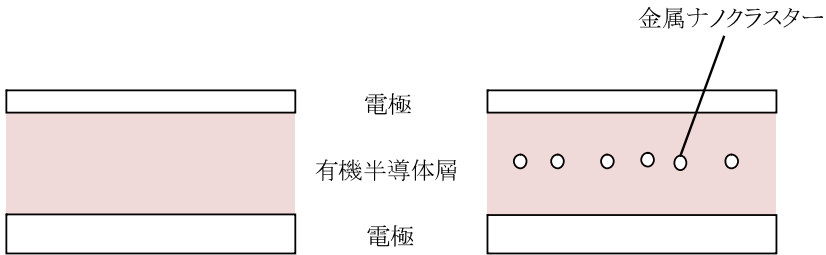


図 6-11 二端子形有機メモリの構造

一方、電荷移動錯体薄膜を用いた二端子型メモリは R.S. Potember らによって、1979 年に報告された¹⁴⁾。絶縁体である完全電荷移動型から導電体である部分電荷移動型に移行することでスイッチングが起こると解釈されている¹⁵⁾。

2002 年、Y. Yang ら UCLA グループは外部電極/有機層/アルミナノクラクター層/有機層/外部電極の構造で有機層として 2-amino-4,5-imidazolecarbonitrile (AIDCN) を用いた素子において大きな ON-OFF 比を示す電流双安定性素子を報告した¹⁶⁾。しかし再現が難しく作製条件が厳しい素子であった。真空チャンパー内の残存酸素による酸化、蒸着速度の微妙なばらつきでナノクラスター表面のアルミナ層の厚さ、ナノクラスターの大きさがばらつくため再現が難しいと考えられている。電流双安定性の原因は、アルミナノクラスターにトラップされる電荷が外部電極からの注入を増幅させて低抵抗状態を作ることだとしている¹⁷⁾。

一方、L.D. Bozano ら IBM グループは同じアルミナノクラスター層を持った素子を作り、電流双安定性発現機構について UCLA グループとは異なる機構を提案している¹⁸⁾。素子構造は類似であるが、I-V 特性に UCLA グループの素子には見られない負性抵抗領域 (negative differential resistance: NDR) が現れる。この NDR はアルミナノクラスター層に電荷がトラッ

ブされ、その空間電荷によってスイッチングが起こるとされ、スweep電圧を変え、トラップ電荷量を変化させることでオン状態の電流値を制御できるとしている。

金属ナノ微粒子を層としてではなく、有機材料と混合して活性層とした素子でもメモリ性の発現が報告されている。Y. Yang ら UCLA グループから dodecanethiol でコーティングした Au 微粒子 (Au-DT) と 8-hydroxyquinoline (8-HQ) を混合した polystyrene (PS) 薄膜を使用した双安定性素子¹⁹⁾である。この素子では高電界で 8-HQ (ドナー) から Au-DT (アクセプター) へ電子が移動し、帯電したナノ粒子周りの有機半導体のオン状態ができるとしている。一方、2-naphtalenethiol でコーティングした Au 微粒子 (Au-NT) のみを PS に混合した膜を使用した素子は、オフ状態からオン状態に移行すると、その後は逆バイアスをかけてもオフ状態には戻らない WORM タイプのメモリ素子となる²⁰⁾。IBM のグループでも金属ナノ粒子を混入させたメモリ素子を発表している²¹⁾。この場合でも UCLA のグループでは見られない NDR の出現がみとめられ、トラップによる空間電荷制限モデルを支持している。金属ナノ微粒子以外でも PS に methanofullerene[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) と TCNQ を混合した膜でも電流双安定性が出るという報告もある²²⁾。PCBM の周りを TCNQ が覆うことでエネルギー障壁を作り、ここに電荷がトラップされることで注入電流を増幅すると考えられている。高分子内に電子ドナー部位とアクセプター部位を持つ材料を用いて電界誘起の電荷分離によってスイッチングが発現する素子も報告されている²³⁾。

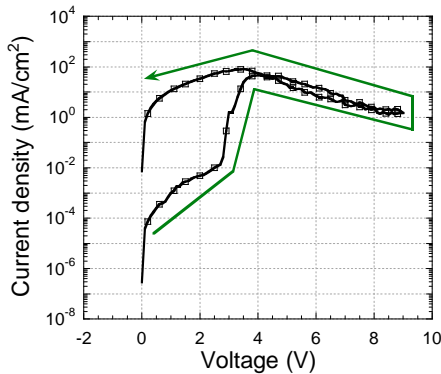
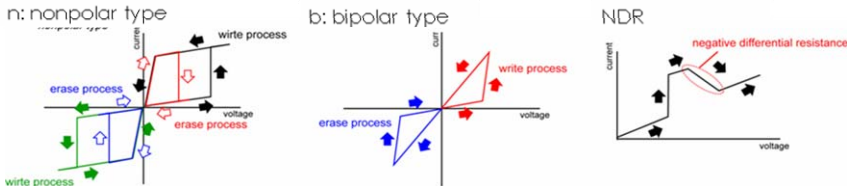


図 6-12 二端子形有機メモリ Al/AIDCN/Ag の電圧-電流密度特性
この素子は NDR を示しノンポーラーモードで動作する^{24, 25)}

これらの二端子形有機メモリには書き込みと消去が極性に寄らず印可する電圧の絶対値によって起こるノンポーラーモードで動作するものと書き込みと消去を逆極性で行うバイポーラーモードで動作するものに分けることができる。電流双安定性の出現機構や動作モードの違いが生じる理由なども、いまだ統一的な定説が確立されているわけではない。有機半導体薄膜中でのカーボンや金属のフィラメント形成など局所的な導電経路によって電気抵抗が変化していると解釈されているメモリ²⁶⁾もあり、今後の研究が待たれる。

表 6-1 二端子形有機メモリ素子の種類

素子構造	活性層の分類	動作モード	NDRの有無	双安定性の起源
ITO/P6OMe/Al	単層-高分子	b	なし	電界による高分子鎖配向
Cu/CuTCNQ/Al	単層-CT錯体			部分CT錯体形成
ITO/Al ₂ O ₃ /CuTCNQ/Al				
Al/PS+AuNPs+8HQ/Al	混合層-金属微粒子混合			D-A分子間の電子の授受
Al/AIDCN/Al NPs/AIDCN/Al	多層-金属微粒子層混合	b, n	あり	Al-NPsへの電荷のトラップ
Al/PCBM+TCNQ/Al	混合層-有機物混合			PCBMへの電荷のトラップ
Al/PS+PCBM+TFE/Al				トラップからの電子放出
Al/Alq ₃ /Al NPs/Alq ₃ /Al	多層-金属微粒子層混合	n	あり	Al-NPsへの電荷のトラップ
ITO/NPB/Ag	単層-低分子			不純物準位へのトラップ



6-2-4 メモリ素子を組み込んだ有機 EL

有機メモリの利点の一つは有機トランジスタや有機 EL といったデバイスと同様のプロセスで作成でき、有機デバイスと組み合わせることが容易なことである。有機トランジスタを用いて有機 EL 素子などのディスプレイを駆動する場合、シリコンベースの駆動回路と比較してキャリア移動度が低く電気抵抗が高いため、駆動電圧や駆動速度の点で不利と考えられる。ピクセルごとに抵抗メモリ機能を付加することは、これらの欠点を克服する一つの解決策となる可能性がある。

メラミンシアヌレイト (MC) は真空蒸着法により均一で可視光領域にほとんど吸収を持たない透明な薄膜を容易に与える。インジウムスズ酸化物 (ITO) 透明電極と Mg:Ag 電極ではさんだ二端子形素子は分子間水素結合ネットワークの再構成に由来するメモリ性を示す。この MC を有機 EL 素子内に挟み込み、メモリ機能をもつ有機 EL 素子が作製された²⁶⁾。この素子では MC 層が 16 V でオン状態へ、0 V でオフ状態へ遷移する。オフ状態の素子に 12 V を印可するとわずかな発光しか得られないが、16 V のパルス電圧を印可後、オン状態の素子に 12 V を印可すると数倍の発光が得られる²⁷⁾。

有機メモリと有機 EL の複合デバイスは、単純マトリックスの駆動回路でも発光素子にメモリ性を持たせ、発光のデューティ比を上げることができる。これまでに作製されている複合デバイスは有機メモリの安定性や電流-電圧特性に問題があり、実用化には時間がかかると考えられるが、エネルギー効率や素子寿命の改善につながると期待される。

Mg : Ag 電極
発光層・電子輸送層 : Alq3
正孔輸送層 : TPD
メモリ層 : MC
ITO 電極

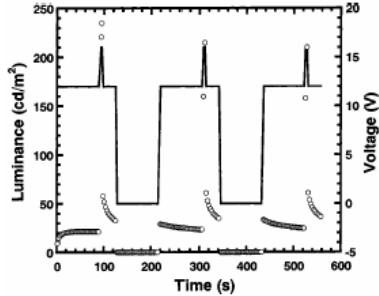


図 6-13 二端子形有機メモリを組み込んだ有機 EL 素子の構造と電圧・輝度タイムコース

6-2-5 まとめと展望

三端子形有機メモリは動作原理の解明もすすみ、印刷プロセスでの試作段階まで進んでいる。有機半導体を用いる場合にはその低いキャリア移動度と複雑な構造のため微細化、集積化に困難が伴う。動作原理や素子特性には問題が多いが二端子形有機メモリが今後発展することでプリンタブルメモリなどへの展開が進んでいくものと期待される。しかし、応答速度や保持時間が全く異なり、駆動機構そのものに様々な動作機構が存在することが容易に推測され、再現性も耐久性も実用素子にはまだほど遠いのが現状である。現状の乾式プロセスおよび湿式プロセスでは微細化に限界があるため情報密度という点でも不利であることは否めない。しかし、プリンタブルデバイスの将来を展望すると不可欠の要素素子であることは間違いなく、一貫したプロセスで有機発光素子への導入が可能といった特徴をいかした活用法を模索しつつ、動作原理の解明・素子性能の向上・微細加工技術の開発が進んでいくと期待される。

■参考文献

- 1) J.C. Scott, Science, vol.304, p.62, 2004.
- 2) S.R. Forrest, Nature, vol.428, p.911, 2004.
- 3) R.C.G. Naber, C. Tanase, P.W. M Blom, G.H. Gelinck, A. Marsman, F.J.W. Touwslager, and S. Setayesh, Nat. Mater., vol.4, p.243, 2005.
- 4) T. Furukawa, Phase Transition, vol.18, p.143, 1989.
- 5) S. Ducharme, T.J. Reece, C.M. Othon, and R.K. Rannow, IEEE Trans. Devices Mater. Reliability, vol.5, p.720, 2005.
- 6) J. Kawashima, 6th IEEE Int. Nat. Symp. Appl. Ferroelec. 1 and 2, p.41, 2007.
- 7) Z.C. Liu, F.L. Xue, Y. Su, Y.M. Lvov, and K. Varshney, IEEE Trans Nanotechnol 5, p.379, 2006.
- 8) H.E. Katz, X.M. Hong, A. Dodabalapur, and R. Sarpeshkar, J. Appl. Phys., vol.91, p.1572, 2002.
- 9) A. Szymanski, D.C. Larson, and M.M. Labes, Appl. Phys. Lett., vol.14, p.88, 1969.
- 10) D. Tondelier, K. Lmimouni, D. Vuillaume, C. Fery, and G. Haas, Appl. Phys. Lett., vol.85, p.5763, 2004.
- 11) H. Kawakami, H. Kato, T. Iwamoto, and M. Kuroda, Proceedings of SPIE 5217, p.71, 2003.
- 12) H. Kawakami, H. Kato, K. Yamashiro, N. Sekine, and M. Kuroda, Ext. Abstr., (2003 Fall meeting), Material Research Society, abs.,no.J3.13.
- 13) V. Cimrová and D. Neher, Synt. Met., vol.76, p.125, 1996.
- 14) R.S. Potember, T.O. Poehier, and D.O. Cowan, Appl. Phys. Lett., vol.34, p.405, 1979.

- 15) 前里光彦, 齋藤軍治, 応用物理, vol.76, p.642, 2007.
- 16) L.P. Ma, J. Liu, and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., vol.80, p.2997, 2002.
- 17) L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu, and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., vol.82, p.1419, 2003.
- 18) L.D. Bozano, B.W. Kean, V.R. Deline, J.R. Salem, and J.C. Scott, Appl. Phys. Lett., vol.84, p.607, 2004.
- 19) J. Ouyang, C.W. Chu, C.R. Szmanda, L.P. Ma, and Y. Yang, Nat. Mater., vol.3, p.918, 2004.
- 20) J. Ouyang, C.W. Chu, D. Sieves, and Y. Yang, Appl. Phys. Lett., vol.86, p.123507, 2005.
- 21) L.D. Bozano, B.W. Kean, M. Beinhoff, K.R. Carter, P.M. Rice, and J.C. Scott, Adv. Func. Mater., vol.15, p.1933, 2005.
- 22) Z. Liu, F. Xue, Y. Su, and K. Varahramyan, IEEE Elec. Dev. Lett., vol.27, p.151, 2006.
- 23) Q.D. Ling, Y. Song, S.L. Lim, E.Y.H. Teo, Y.P. Tan, C.X. Zhu, D.S.H. Chan, D.L. Kwong, E.T. Kang, and K.G. Neoh, Angew. Chem., Int. Ed., vol.45, p.2947, 2006.
- 24) M. Terai, K. Fujita, and T. Tsutsui, Jpn. J. Appl. Phys., vol.45, p.3754, 2006.
- 25) M. Terai, K. Fujita, and T. Tsutsui, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.965, p.0965-S10-10, 2007.
- 26) S. Sivaramakrishnan, P.J. Chia, Y.C. Yeo, L.L. Chua, and P.K. Ho, Nat. Mater., vol.6, p.149, 2007.
- 27) X. Gao, D.-C. Zou, K. Fujita, and T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett., vol.81, p.4508, 2002.