

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月22日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360012

研究課題名（和文） 有機分子材料を用いたフラッシュメモリの研究

研究課題名（英文） Study of flash memory using organic and molecular materials

研究代表者

中島 安理（NAKAJIMA ANRI）

広島大学・ナノデバイス・バイオ融合科学研究所・准教授

研究者番号：70304459

研究成果の概要（和文）：不揮発性メモリのために、フラーレンを含む有機ポリマー上に有機ポリマーのトンネル絶縁膜を堆積したスタックゲート構造を開発した。キャパシターの容量－電圧特性において、キャリアがポリマー中のフラーレンに注入される事によるフラットバンドシフトが観測された。また長時間の保持特性も得られた。更にバイアス電圧印加停止直後の保持特性において、フラーレンを含む有機ポリマー中での電荷の再分布を示唆する現象を観測した。

研究成果の概要（英文）：A gate stack structure with an organic-polymer tunneling gate insulator on a C₆₀-containing organic-polymer layer was developed for use as nonvolatile flash memory. Examination of the memory characteristics revealed substantial flatband voltage shifts for carrier injection into C₆₀ molecules. A long retention time was obtained for electron injection. Charge redistribution phenomena were observed in the electron retention characteristics immediately after the bias voltage application was terminated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

C₆₀分子結晶薄膜トランジスタはBell研究所のHaddon等 (Appl. Phys. Lett. (APL) 67, p. 121 (1995)) の最初の報告後、東北大学の岩佐等 (APL 82, p. 4581 (2003)) により移動度等の特性向上が行われている。一方、C₆₀分子結晶を用いたメモリの研究については、Rutger大学のグループが有機材料中にC₆₀分子を分散粒子として含有させた2端子構造有機双安定素子を報告している (APL 89,

203103 (2006))。また、有機材料を用いたフラッシュメモリという観点からは、フローティングドットとして金属ナノクリスタルを用いた報告がある (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 47, p. 1382 (2008)等)。しかし、C₆₀分子を用いたフラッシュメモリの報告は非常に少ない。有機分子材料の利点の一つに物質の多様性が挙げられ、メモリ特性向上を期待できるフローティングドットの研究は必要不可欠である。特にC₆₀分子は高い電子受

容性を持つので電子の保持時間の向上が期待できる。

研究代表者（中島）は前所属機関（富士通株式会社）で、電子線リソグラフィ技術を駆使し世界に先駆け 30nm サイズの poly-Si フローティングドットを幅 30nm の Si ナノワイヤ上に自己整合的に配置したフラッシュメモリを作製し、単一電子メモリ効果を室温で観測した (International Electron Devices Meeting (IEDM), pp. 952-954 (1996))。また、翌年には SiO₂ 薄膜中に金属ナノクリスタルのサイズと位置を均一に制御する方法を開発し、メモリ特性を報告した (IEDM97, pp. 159-162 (1997))。

この様に、研究代表者はナノスケールフローティングドットメモリのパイオニアの一人であり、現在までその研究を引き続き継続している数少ない研究者の一人である。本研究はこれらの研究を、有機メモリを利用した新しい機能デバイスに応用できないか模索する中から着想に至った。

2. 研究の目的

近年有機 EL デバイスや有機トランジスタなどの有機デバイスは、軽量性、柔軟性、低環境負荷、低製造コストの面から研究が盛んに行われている。この中で有機メモリに関しては、研究が少ない。本研究では、電子受容性の高い C₆₀ 分子をフローティングドットに用いたフラッシュメモリを作製し、その実現可能性の検討を行う。

3. 研究の方法

SiO₂ 上にフラーレンを含む有機ポリマーを堆積しその上に有機ポリマーのトンネル絶縁膜を堆積したスタックゲート構造を開発する。更にトンネル絶縁膜上に Al ゲート電極を形成したキャパシタの容量-電圧特性において、キャリアがポリマー中のフラーレンに注入される事によるフラットバンドシフトを観測し、メモリ特性を評価する。

4. 研究成果

図 1 (a) は作製したキャパシタ構造である。n 型 Si 基板にドライ酸化で 10nm の膜厚の SiO₂ を形成する。この上に修飾基を有する C₆₀ 分子を含むポリビニルフェノール (PVP) 膜を堆積し、更にポリスチレン (PS) のトンネル絶縁膜を塗布し Al ゲート電極を堆積する。使用した修飾基を有する C₆₀ 分子はピロリジノフラーレンであり、化学構造を図 1 (b) に示す。ピロリジノフラーレンは PVP 中に 8wt% 混合してある。

修飾基を有する C₆₀ 分子を含む PVP 膜は、マイクロピペットを用いて塗布した後、真空中で 50°C 1 時間バークした。その後、マイク

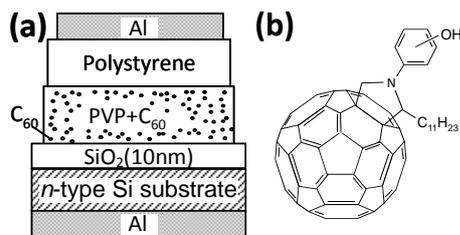


図 1 (a) Al/PS/フラーレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシタ。 (b) 使用したピロリジノフラーレンの化学構造。

ロピペットを用いて PS 膜を塗布し、真空中で 50°C 1 時間バークした。Al は真空蒸着により堆積した。

図 2 に (a) Al/PS/ピロリジノフラーレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシタ及び (b) Al/PS/PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシタの室温における書き込み特性の測定結果を示した。正及び負バイアス電圧を一定時間印加した直後に、0V から -6.0V の範囲において測定周波数 50Hz で容量-電圧 (C-V) 特性を測定した。

PVP 層にピロリジノフラーレンを含む場合は正及び負バイアス電圧印加により、C-V 曲線にフラットバンド電圧 (V_F) シフトが見られた。-6V の負バイアス電圧を一定時間印加した場合、バイアス印加時間が増加するとともに、正の V_F シフトが増加している事が判る [図 2 (a)]。それに対して、PVP 層にピロリジノフラーレンを含まない場合はバイアス電圧を印加しても、V_F シフトが [図 2 (b)]。以上から、バイアス電圧を印加する事により電荷

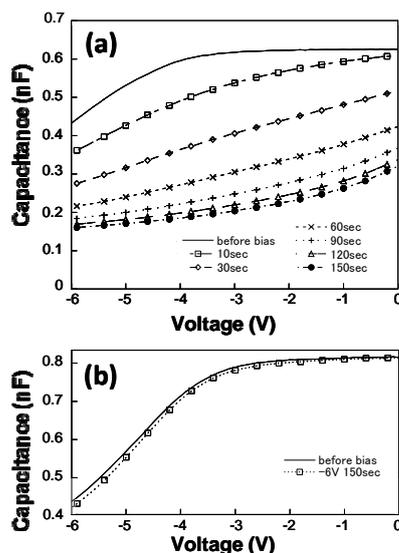


図 2 容量-電圧測定における書き込み特性。 (a) Al/PS/フラーレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシタの場合。 (b) Al/PS/PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシタの場合。

キャリアがピロリジノフラレンに捕捉されている事が判った。

図 3 に Al/PS/ピロリジノフラレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシター (点線) 及び Al/PS/ピロリジノフラレンを含む PVP/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシター (実線) についての室温における電流-電圧特性の測定結果を示した。同じ電圧において前者の電流が後者に比べて非常に大きい事が判る。これは 10nm の膜厚の SiO₂ のバンドギャップが PS に比べて非常に大きい事及びこれに伴う SiO₂ と PVP の伝導帯と価電子帯のバンドオフセットが PS と PVP の場合よりも大きい事に起因すると考えられる。従って、Al/PS/ピロリジノフラレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシターにおける C-V 特性でのメモリ特性は、電子及びホールが Al ゲートから注入されるためであると考えられる。

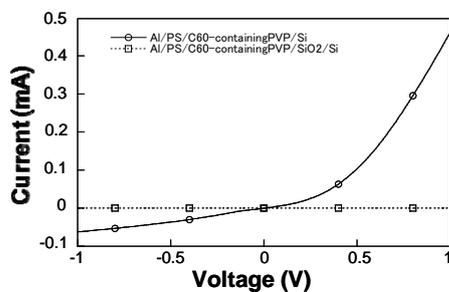


図 3 (a) Al/PS/フラレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシター(点線)と Al/PS/フラレンを含む PVP/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシターの電流-電圧特性。

次に Al/PS/ピロリジノフラレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の C-V における保持特性を示した。図 4 (a) に、負バイアス電圧 (-6.0V) を 150 秒印加した後、C-V 曲線の時間依存性を室温で測定した結果を示す。バイアス電圧印加停止直後から 10 分程度までの間では、バイアス電圧印加前からの V_F シフトが増加している事が判る。10 分以上時間が経過すると、V_F シフトは減少している事が判る。90 分後には V_F シフトはバイアス印加停止直後に比べて、約半分になっている。更に V_F シフトが 0 になるには 6 時間以上かかっており、保持時間は非常に長い事が判った。また、図 4 (b) に、正バイアス電圧 (4.0V) を 150 秒印加した後、C-V 曲線の時間依存性を測定した結果を示す。バイアス電圧を印加する事により、V_F は負電圧方向にシフトし、印加を停止すると正方向にもどる事が判った。従って、

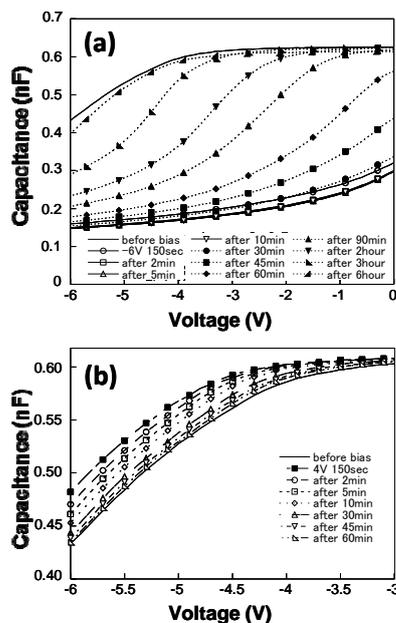


図 4 Al/PS/フラレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシターの容量-電圧測定における保持特性。(a) 負バイアス電圧印加の場合。(b) 正バイアス電圧印加の場合。

正バイアス電圧を印加する事により、ホールがフラレンに注入され、印加停止後は注入されたホールが Al 電極に放出される事が判った。バイアス印加停止直後から 10 分程度で、V_F シフトはバイアス印加停止直後に比べて約半分になっており、約 1 時間で V_F シフトが 0 になっている。

図 5 に室温における負バイアス電圧印加後の C-V 曲線の保持特性の詳細を示す。負バイアス電圧 (-7.0V) を 150 秒印加した後、1 時間までの C-V 曲線の時間依存性を詳細に測定した。負バイアス電圧 (-6.0V) の場合 [図 4 (a)] と同様に、バイアス電圧印加停止直後から 10 分程度までの間では、バイアス電圧印加前からの V_F シフトが増加している事が判る。電子がフラレンから Al 電極に放出される場合には V_F シフトは減少するので、この原因は別にあると考えられる。負バイアス印加を停止した直後に、電子の PVP 内での濃度分布が定常な状態に未だ達していないと考えた場合、その後ある一定の時間内に電子は濃度勾配が減少するように再分布すると考えられる。この再分布の際に、全電子の重心が Si 基板方向に移動する場合には、V_F シフトは増加する。この考えに従った場合、図 4 (a) と図 5 から電子の再分布に要する特徴的時間が 10 分程度と同定される。この再分布により全体として保持時間は増加すると考えられる。

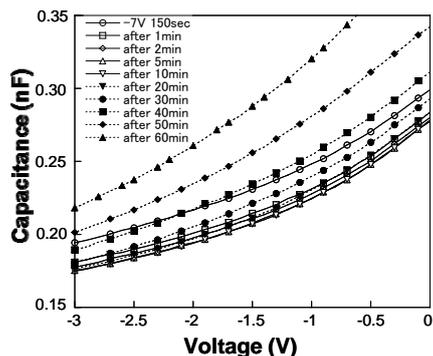


図5 Al/PS/フラーレンを含む PVP/SiO₂/n 型 Si 基板の構造を持つキャパシターの容量—電圧測定における負バイアス電圧印加後の保持特性の詳細。

以上より、Si 基板上の PS/フラーレンを含む PVP/SiO₂ スタックゲート構造は有機材料を用いた不揮発性のフラッシュメモリの実現のために有望であると結論できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Anri Nakajima and Masatochi Uchino, “Charge redistribution in a charge storage layer containing C₆₀ molecules and organic polymers for long electron retention,” Appl. Phys. Lett. Vol. 101, No. 21, Art. No. 213301 (4 pages), November (2012).査読有

[学会発表] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 安理 (NAKAJIMA ANRI)

広島大学・ナノデバイス・バイオ融合科学
研究所・准教授

研究者番号：70304459

(2) 研究分担者

横山 新 (YOKOYAMA SHIN)

広島大学・ナノデバイス・バイオ融合科学
研究所・教授

研究者番号：80144880

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：