

# 1P010 AI/2-amino-4,5-dicyanoimidazole/AI 素子における不揮発性メモリ効果

(DNP-RDC<sup>1</sup>・千葉大工<sup>2</sup>) 加納正隆<sup>1</sup>, 織戸聖子<sup>2</sup>, 鶴岡義秋<sup>1</sup>, 上野信雄<sup>2</sup>

## 【序論】

近年、有機電界発光素子(OLED)、有機トランジスタ(OTFT)、有機メモリ、有機太陽電池などの有機デバイスにおける研究が盛んに行われている。それらの有機デバイスは電気伝導の担体であるキャリア注入のための電極を有しているため、電極/有機界面を詳細に調べることは、デバイスの電気特性を明らかにする

上で非常に重要である。紫外光電子分光法(UPS)は有機デバイス界面の電子構造、電極/有機界面のエネルギー準位接合を議論する上で有用な測定手法である。

AIDCN/AI/AIDCN を Al 電極でサンドイッチした五層構造を有するデバイスにおいて、外場として電圧を印加することで高抵抗状態(OFF 状態)と低抵抗状態(ON 状態)の間を可逆的にスイッチング可能であり、外場を切っても ON 状態が安定であるという不揮発性メモリ効果を有することが Y. Yang らによって報告された。[1] しかし、この物性の発現メカニズムや AIDCN に狭持された Al の効果についても未だ明らかになっていない。

そこで、本研究では AIDCN を上下の電極でサンドイッチした AI/AIDCN/AI 素子の電流電圧特性、電気伝導度の温度依存性を測定した。また、素子の電子構造を明らかにするために、Al 電極上に 2-amino-4,5-dicyanoimidazole (AIDCN) は、電子供与性のアミノ基と電子受容性のシアノ基に由来した大きな分子内双極子モーメントを有している。AIDCN の化学式を Fig. 1 に示す。最近、成膜した AIDCN、AIDCN 上に成膜した Al における UPS 測定を行った。

## 【実験】

### (1)素子作製

清浄なガラス基板の上に 50 nm の Al 電極を 0.3 nm/s の成膜レートでメタルマスクを介して蒸着した。次に、大気中でメタルマスクを交換し、60 nm の AIDCN(東京化成製、97%)を 0.02 nm/s にて蒸着し、大気開放後、メタルマスクを交換し最後に上部電極として 0.03 nm/s のレートで Al を 50 nm 蒸着した。AIDCN の膜厚は ULVAC 製 CRTM6000 でモニターし、Sloan 製 Dektak で測定した。

### (2)電気測定

電流電圧特性は Keithley 2400 ソースメータを用い、窒素雰囲気下、室温にて行った。素子に流れる過大電流を防止するため、正バイアス側における電流リミッターを 80  $\mu$ A に設定した。直流電気伝導度は Keithley 487、Advantest R6551 を用い、80-295 K の温度範囲で 2 端子法を用いて行った。

### (3)UPS 測定

銅基板上に 10 nm の Al を蒸着し、大気中で自然酸化させて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を作成した後、AIDCN を蒸着した(AIDCN/AI)。また、HOPG 基板上に AIDCN を 10 nm 成膜した後、Al を徐々に成膜した(AI/AIDCN)。

## 【結果、及び考察】

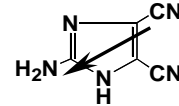


Fig.1. The chemical structure of AIDCN. An arrow guides the direction of the electric dipole moment.

得られた電流電圧特性を Fig. 2 に示す。昇圧方向 (scan 1 in Fig. 2) においては印加電圧が 0-0.5 V の範囲で電流はオームの法則に従うが、それ以上になると徐々に電流が増加した。さらに電圧を上げていくと 2.6 V において電流は約三桁急激に増加し、素子は ON 状態へスイッチングした。降圧方向 (scan 2 in Fig. 2) において ON 状態は維持された。また、この ON 状態は電源電圧をゼロとしても二週間保持されることが分かった。一方、負バイアス側の昇圧方向 (scan 3 in Fig. 2) では、-1.5 V において ON 状態から OFF 状態へのスイッチングが観測された。以上の結果は再現性良く得られたことから、この素子は電荷注入によってスイッチングが発現したと考えられる。また、シンプルな三層構造素子においても、不揮発性メモリ

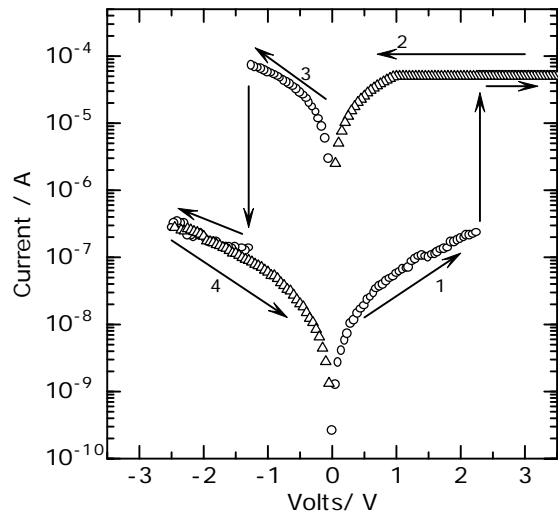


Fig.2 The  $I$ - $V$  characteristics of Al/AIDCN/Al. The arrows and numbers guide the direction of current variation with voltage. The open circle and the triangle show upward and downward scan, respectively.

効果が発現したことが明らかとなった。

ON 状態における電気伝導度の温度依存性は、熱活性型の半導体的な挙動を示し、アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 3 meV と見積もられた。

得られた UPS スペクトルを Fig. 3 に示す。AIDCN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al において、AIDCN の HOMO バンドピークは 3.84 eV に観測された。AIDCN の紫外可視吸収スペクトルから求めたバンドギャップが 3.4 eV であることを考慮すると、AIDCN の LUMO バンドは Al 電極のフェルミレベルに非常に近接しており、素子に注入されるキャリアは電子であることが予想される。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の真空準位は AIDCN の蒸着によって

0.78 eV 増加していることから、AIDCN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面において電気二重層が形成されたことが考えられる。これは、AIDCN の分子内双極子が配向していることを示唆するものである。一方、Al/AIDCN において、HOPG 上の AIDCN の HOMO バンドは 2.58 eV に観測され、0.8 nm の Al 蒸着によって 3.20 eV にブロードピークが得られた。このことから、Al/AIDCN 界面において Al の密度に依存したバンドベンディングが生じていることが予想される。

【参考文献】 [1] L. P. Ma, J. Liu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2997 (2002).

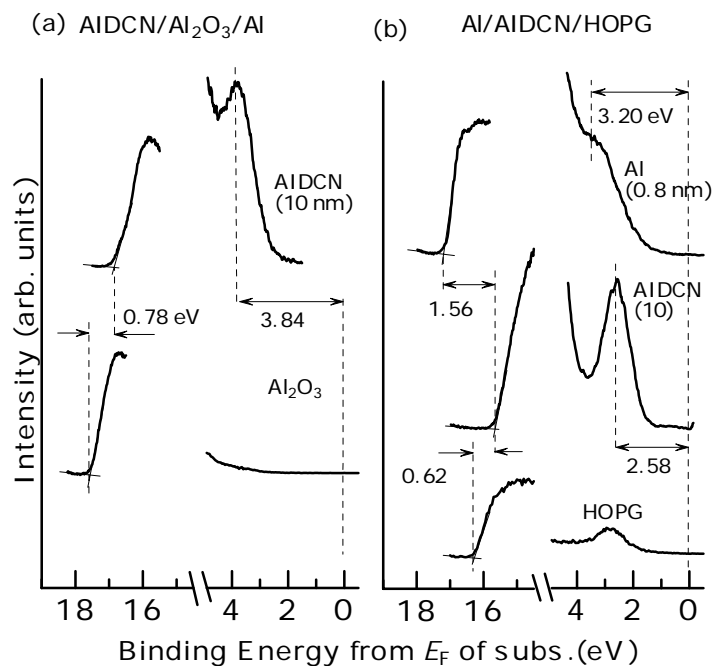


Fig. 3 (a) UPS spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer and AIDCN (10nm)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b) UPS spectra of HOPG, AIDCN /HOPG and Al (0.8 nm)/AIDCN/HOPG.