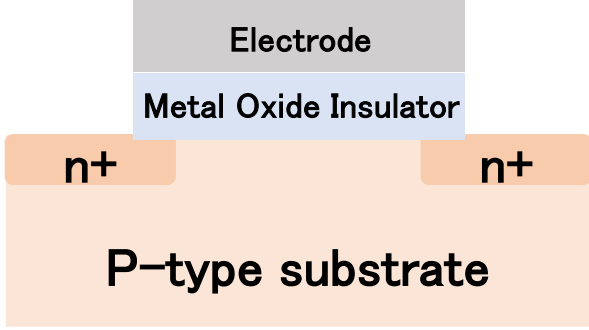
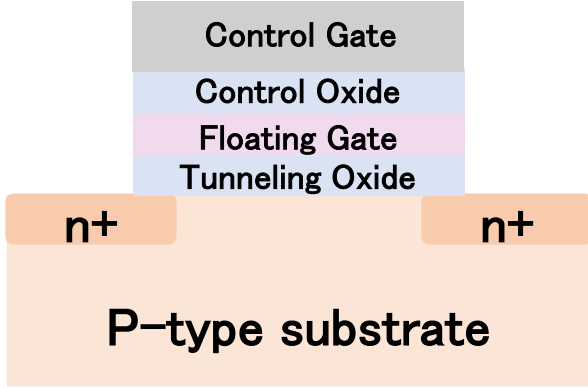


# 超安定な不揮発性 有機分子メモリーの誕生

東京工業大学 理学院 化学系  
助教 大津 博義

令和2年11月17日

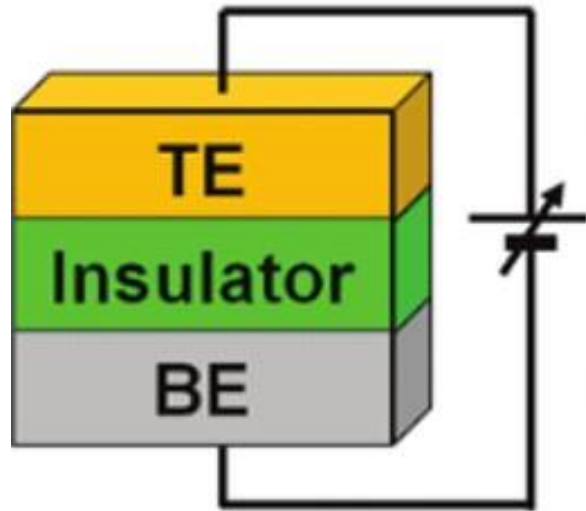
# 従来のメモリデバイス

	DRAM	Flash type
デバイス構造	 <p>1 transistor – 1 capacitor</p>	 <p>1 transistor</p>
利点	高速	不揮発性(Non volatile)
欠点	揮発性(Volatile), 低密度	低速, 低い耐久性
応用	コンピュータメモリ (SDRAM)	ストレージ (USB)

次世代メモリが求められている

# 抵抗変化型メモリ (ReRAM)

Resistive switching memory devices



低抵抗状態: “0”, 高抵抗状態: “1”

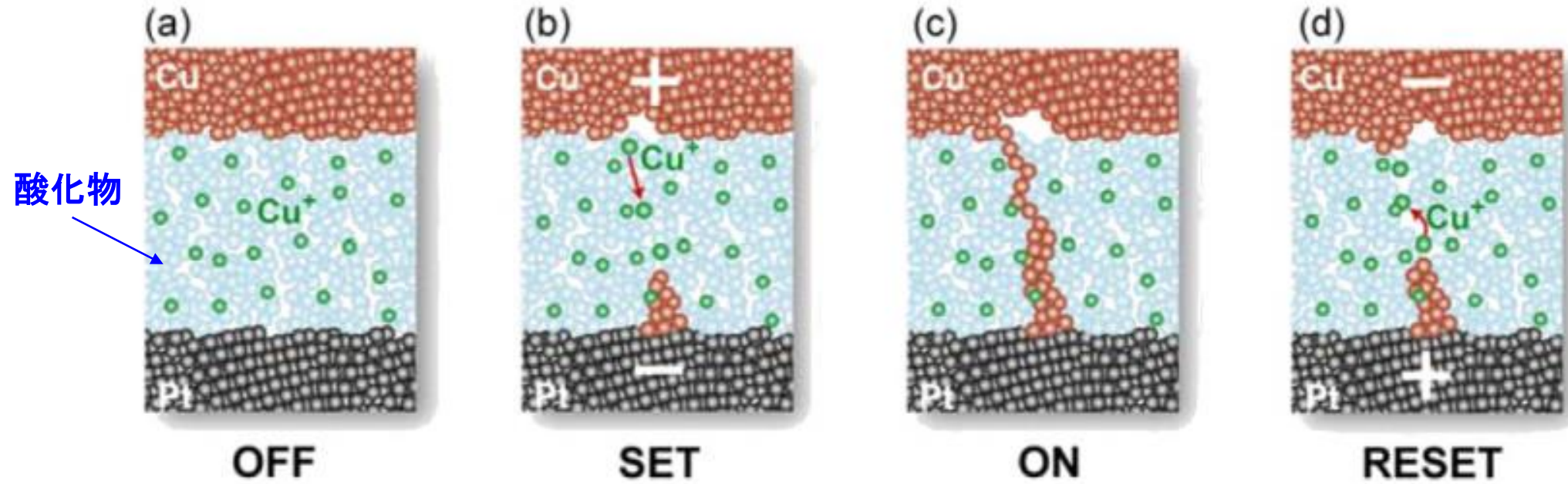
- ✓ 不揮発性(Non-volatility)
- ✓ 低消費電力
- ✓ 低い読み出し電位
- ✓ 高速書き直し
- ✓ **高い拡張性 (Excellent scalability)**

## ■ 既知のReRAM物質

Inorganic	Metal oxides (NiO, TiO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> ), Perovskite (SrZrO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> ), Metal sulfide (ZnS, CeO <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> S)
Organic	Graphene oxide, Polymers (P3HT, PMMA, PVK)

ReRAMは次世代メモリとして有望

# 従来のスイッチングメカニズム： filament formation

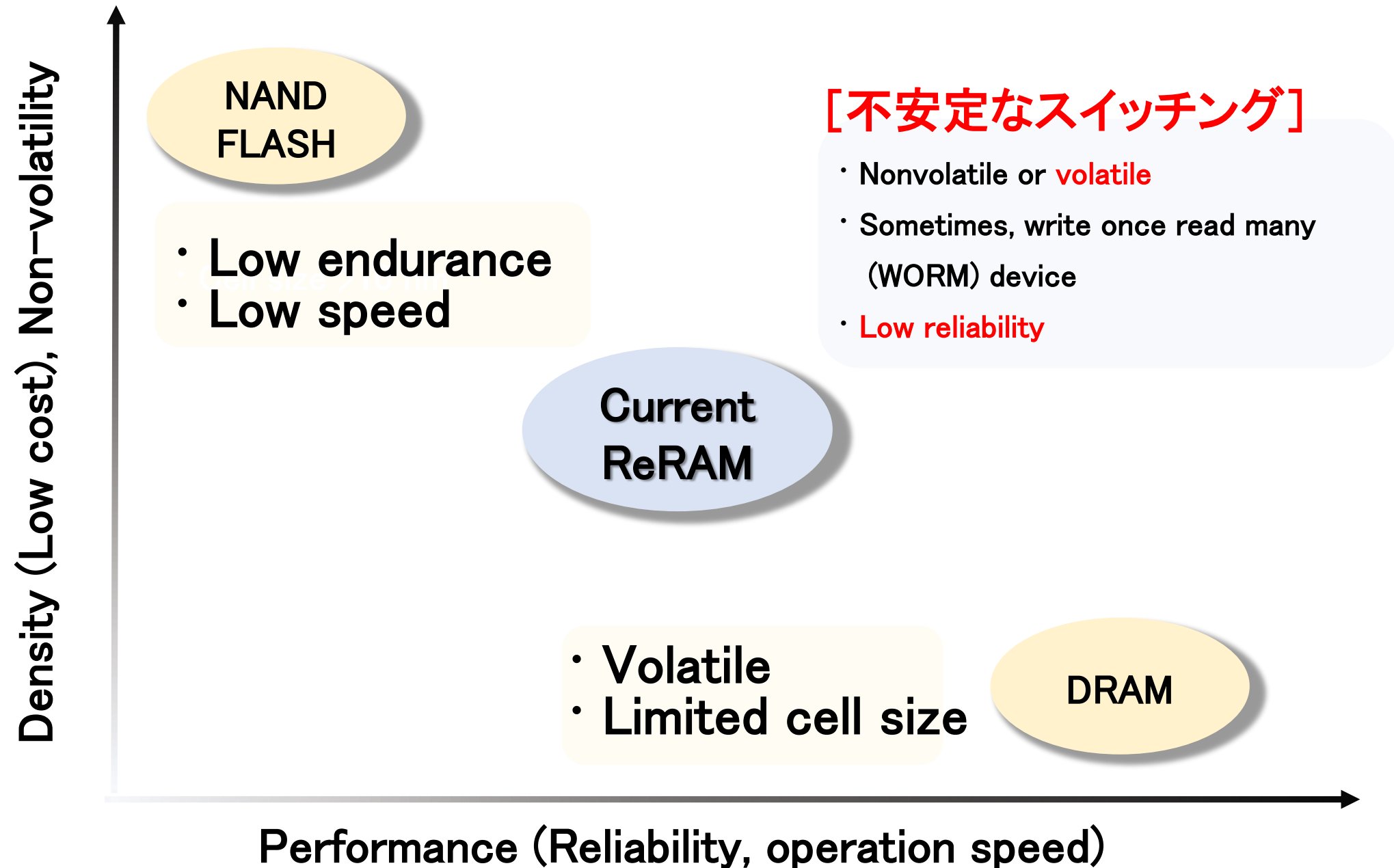


金属Cuの $\text{Cu}^+$ イオンへの溶解  
と金属フィラメントの形成

## [従来技術の課題]

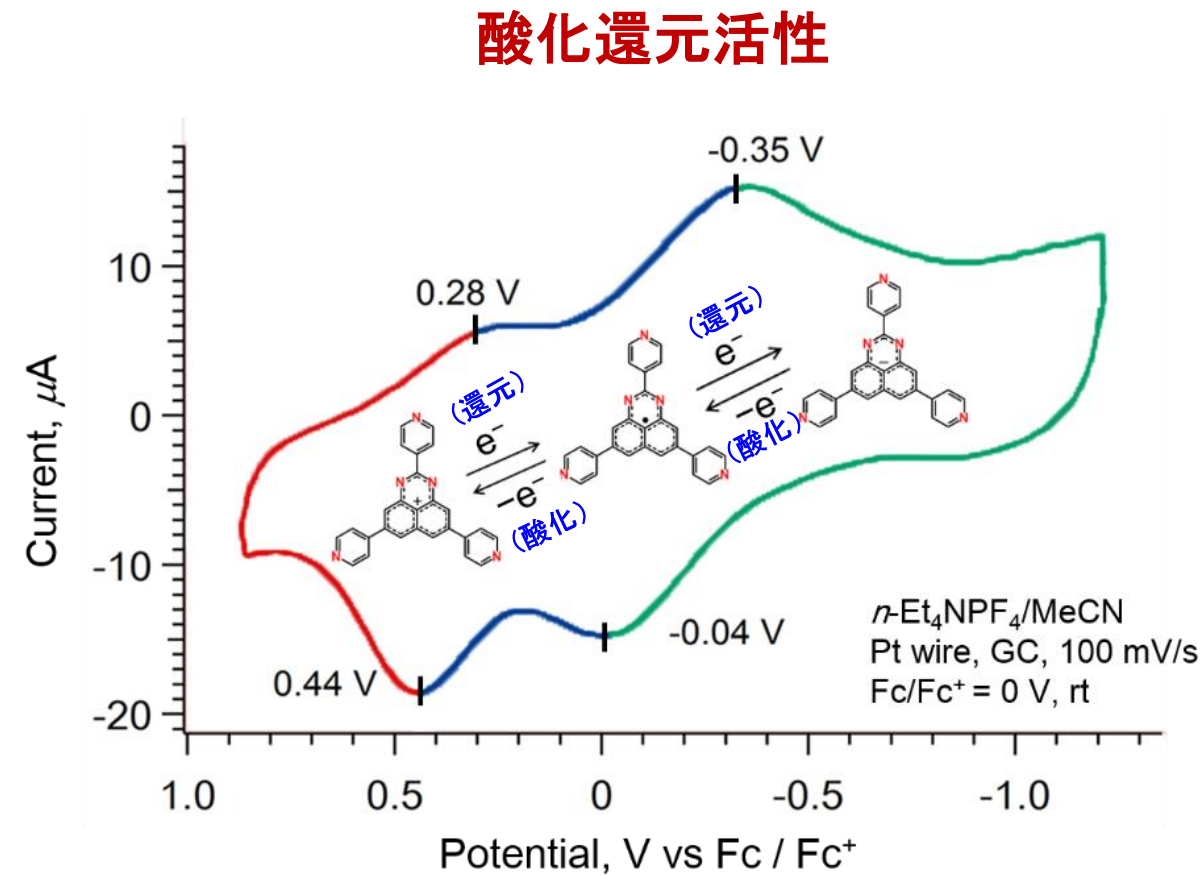
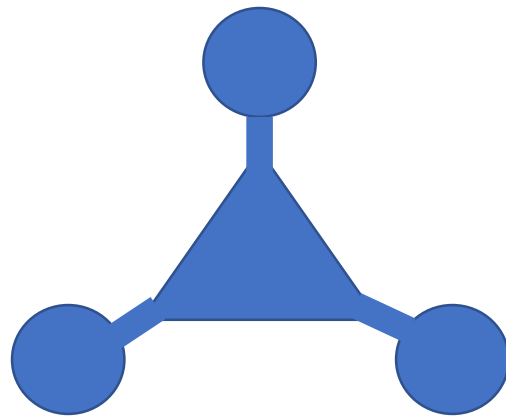
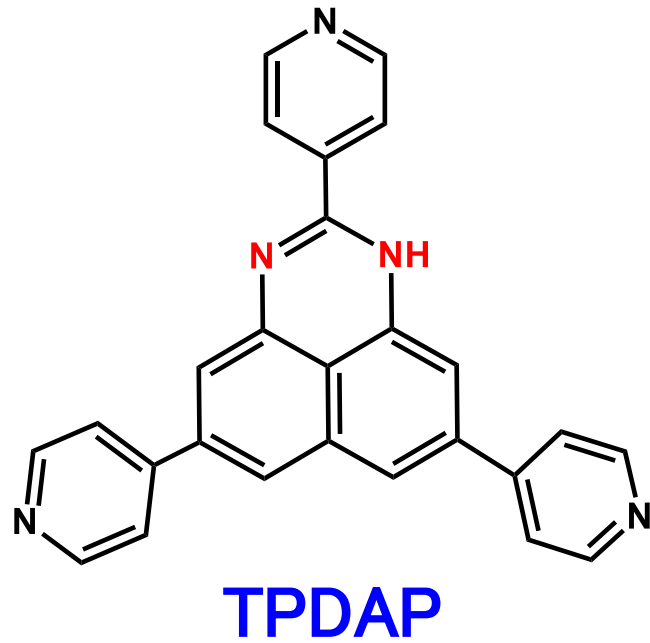
**不安定なスイッチング**: 電極(Pt, Cu, Ag等)からの活性層の**欠陥**への  
フィラメント形成

# 現状のReRAMの立ち位置



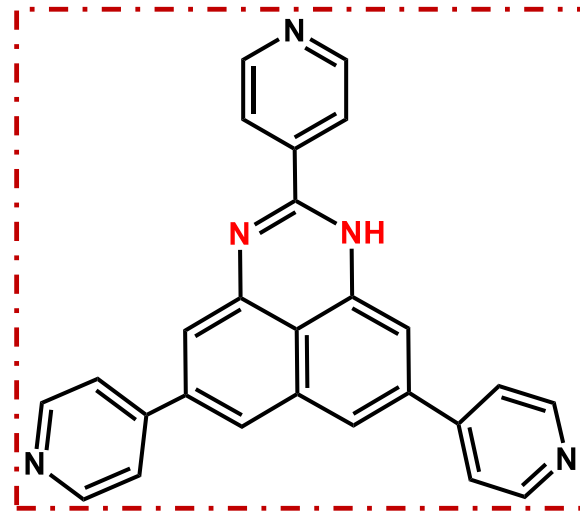
# 新技術の特徴：分子によるメモリ

◆メモリ効果を示す酸化還元活性π型有機分子(TPDAP)



# 新技術の特徴：分子によるメモリ

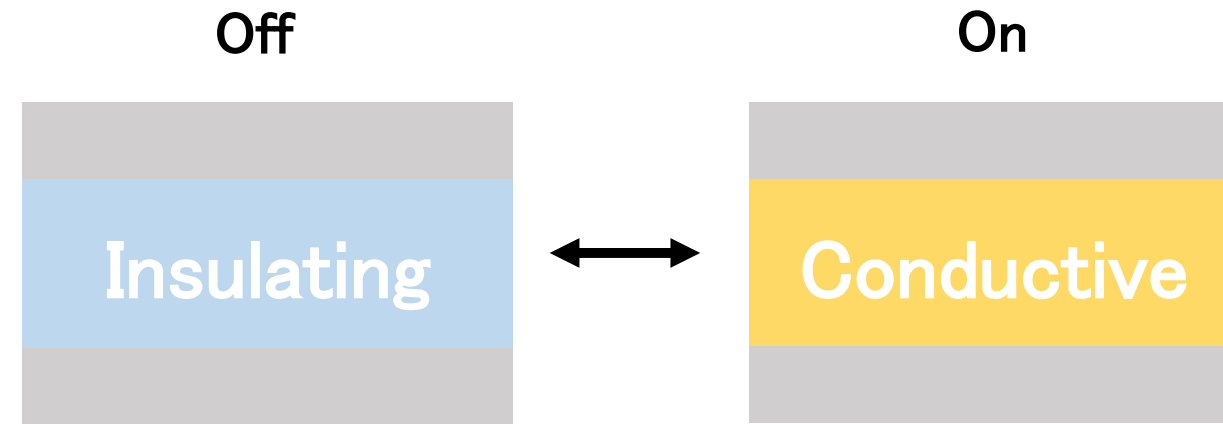
## ◆有機分子に基づく抵抗変化型メモリ (ReRAM)



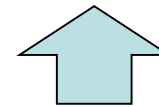
TPDAP

酸化還元活性

配列制御性



活性層の物理的性質のみを変化させる



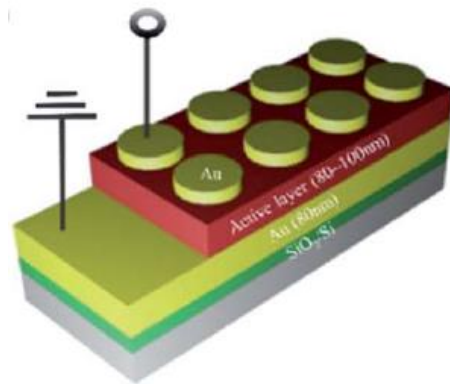
活性層の酸化還元特性を変化させる

- ・有機分子を利用した物理的性質の変化のみに依存する新たなReRAM

# 新技術の概要: 分子によるメモリ

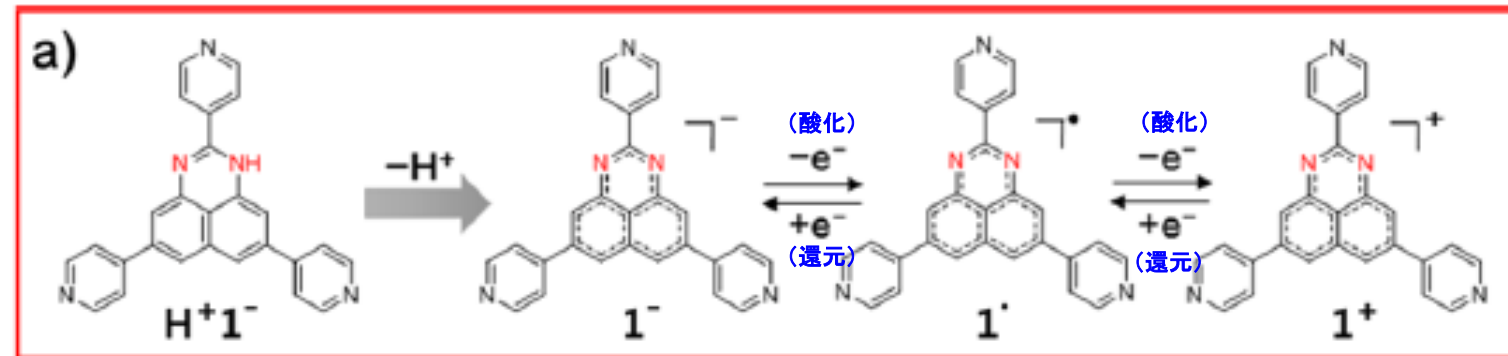
酸化還元活性の有機分子が配向することをを用いた新たな可変抵抗デバイスを提供し、従来のフィラメント形成機構による不揮発性メモリにはない、安定で耐久性の高いデバイス動作が可能となる。

評価デバイスの構造



Au/aniso-TPDAP/Au/SiO2/Si

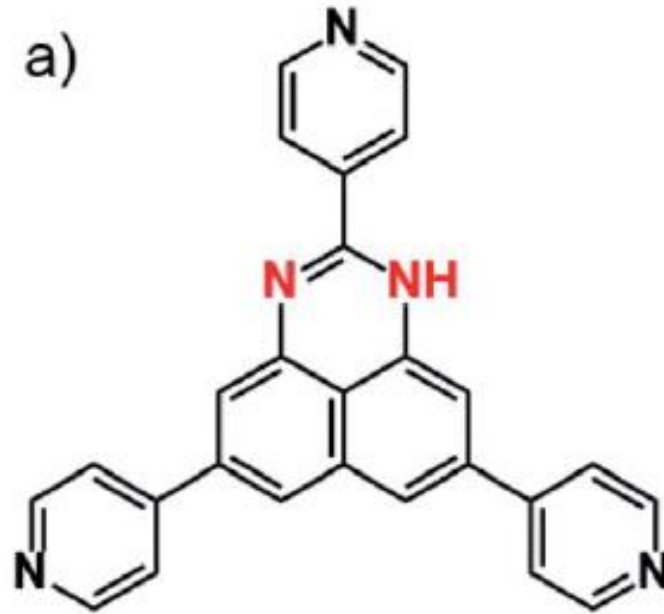
## 酸化還元活性 $\pi$ 型有機分子TPDAP



有機膜: 2,5,8-tri(4-pyridyl)-1,3-diazaphenylene (TPDAP)



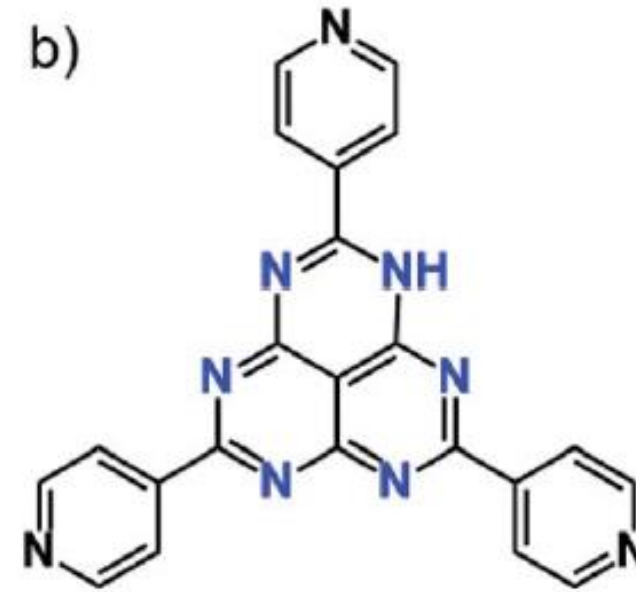
# 新技術詳細：分子構造



(a) 酸化還元活性  
TPDAP

2,5,8-tri(4-pyridyl)-1,3-diazaphenalene

(新技術使用)



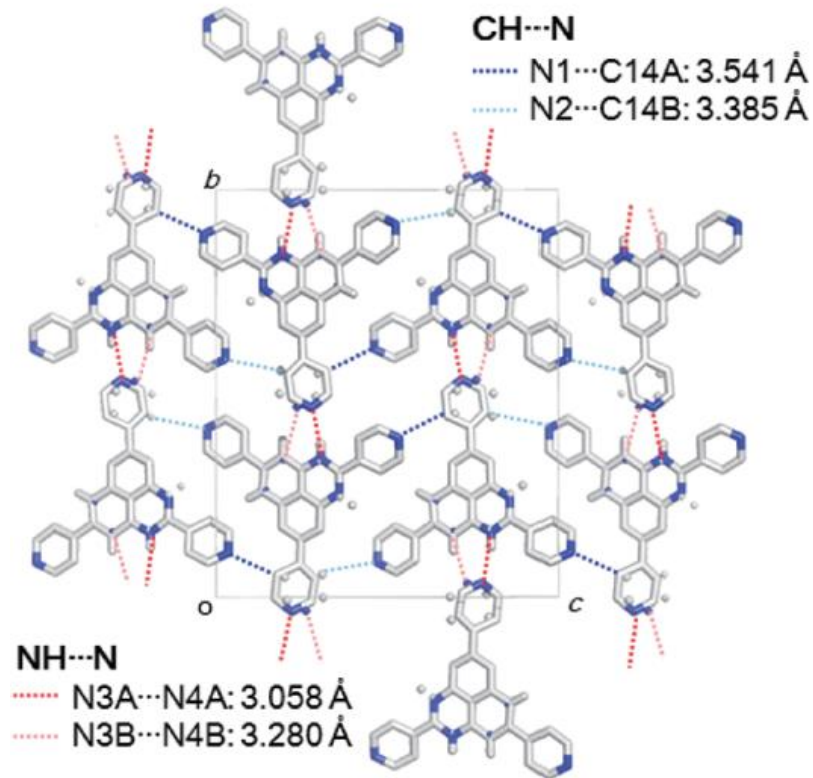
(b) 酸化還元不活性  
TPHAP

2,5,8-tri(4'-pyridyl)-1,3,4,6,7,9-hexaazaphenalene

(参照化合物)

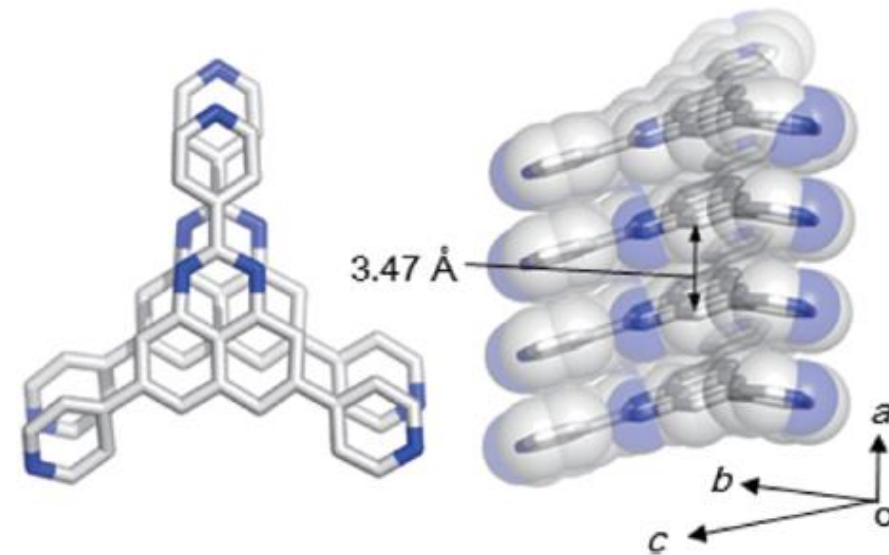
# TPDAP:積層構造と面内ネットワーク

## [面方向水素結合ネットワーク]



面内には電気を流す相互作用はない

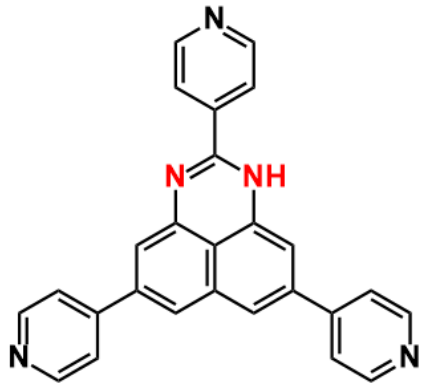
## [積層構造]



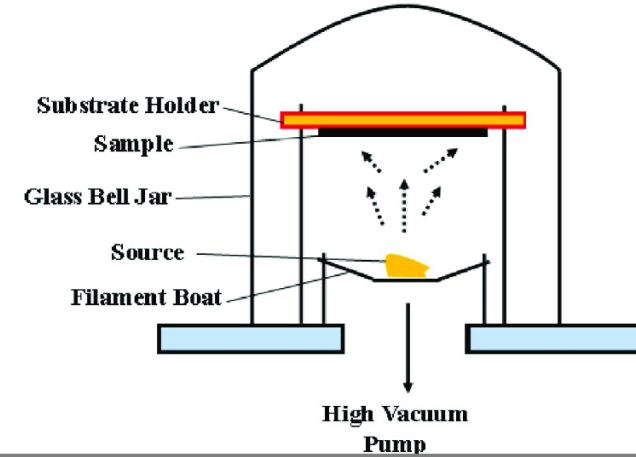
Gray, C; blue, N; white, H.

π-πスタッキングの作用によりに自己整列して密に積層することにより、電流(キャリア)の伝搬路が積層方向に形成可能になる。

# 有機膜の製膜(配向制御)



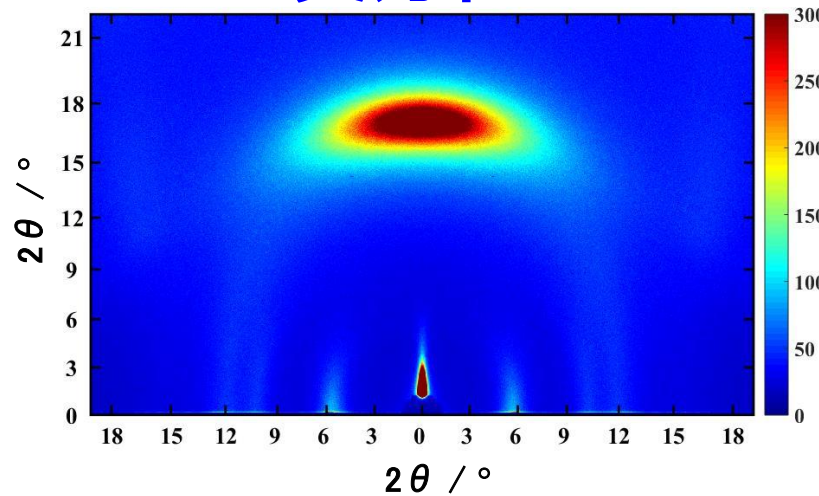
By thermal evaporation  
Sample Temperature : 230 °C  
Vacuum level :  $10^{-6}$  torr  
Rate : 0.05 Å/s



基板温度 $T_s$ 可変

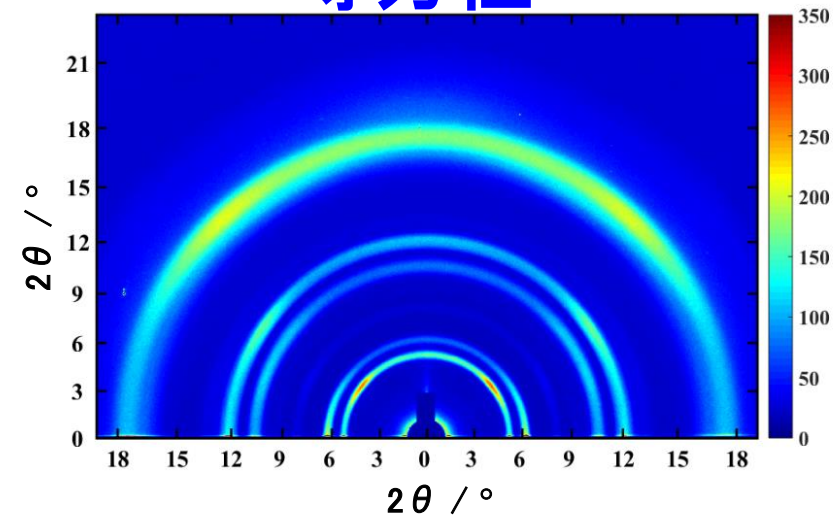
$T_s = 25$  °C: aniso-TPDAP

異方性



$T_s = 80$  °C: iso-TPDAP

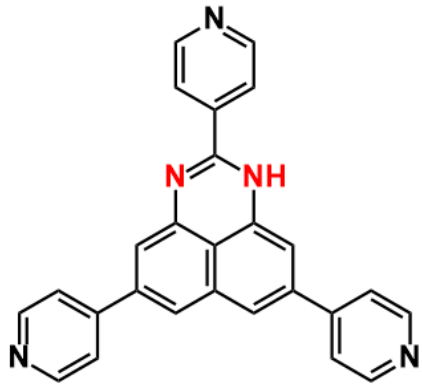
等方性



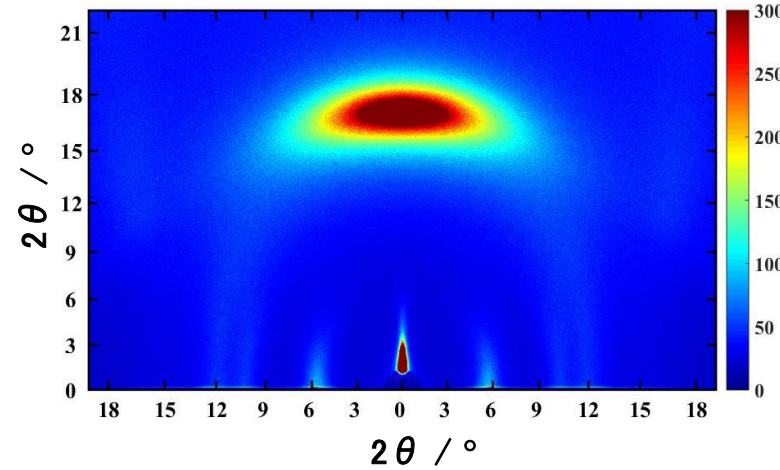
微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)像

# 有機膜の製膜(配向制御)

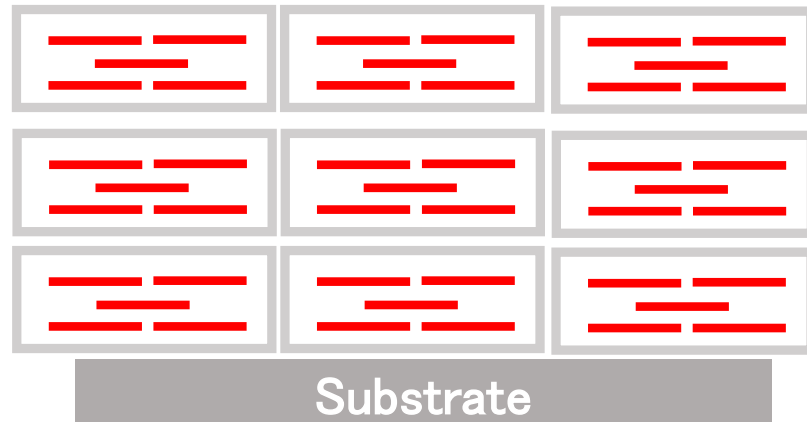
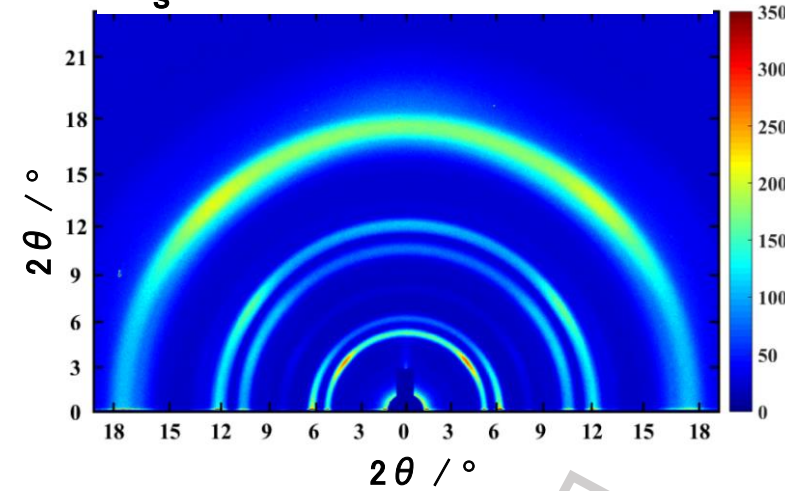
## 微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)像



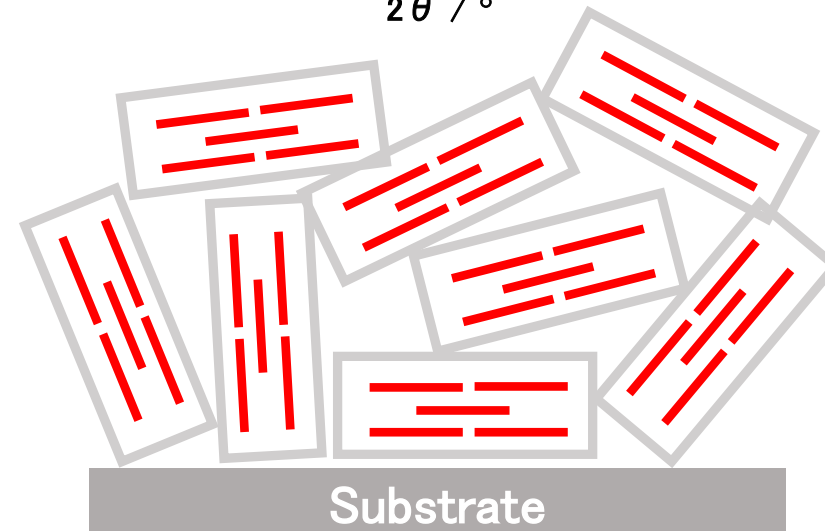
$T_s = 25\text{ }^\circ\text{C}$ : aniso-TPDAP



$T_s = 80\text{ }^\circ\text{C}$ : iso-TPDAP



異方性:分子の向きが揃っている



等方性分子の向きがランダム

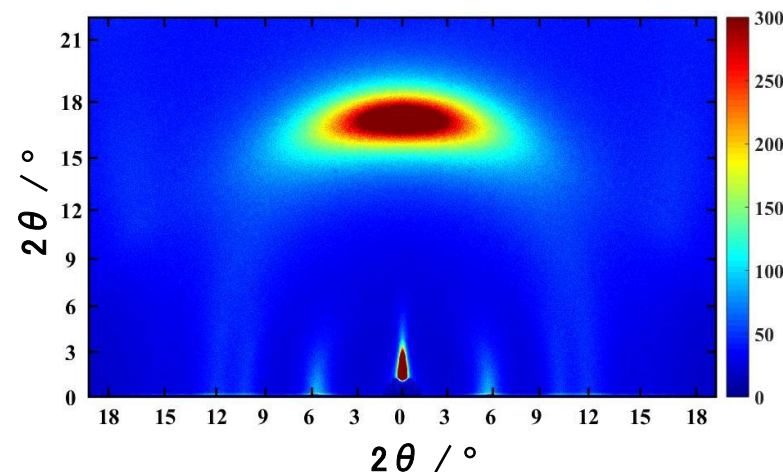
◆分子配向性は、基板温度によってコントロールが可能



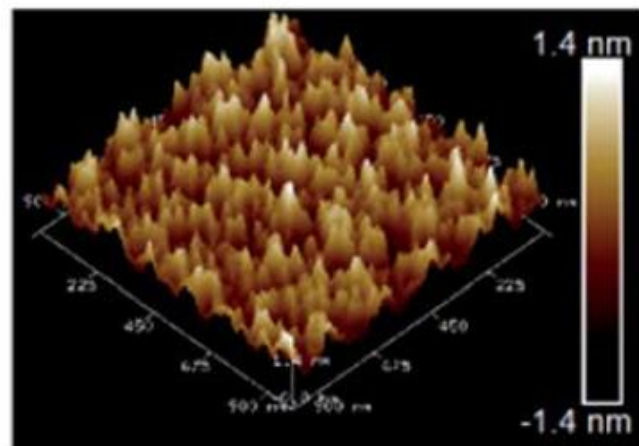
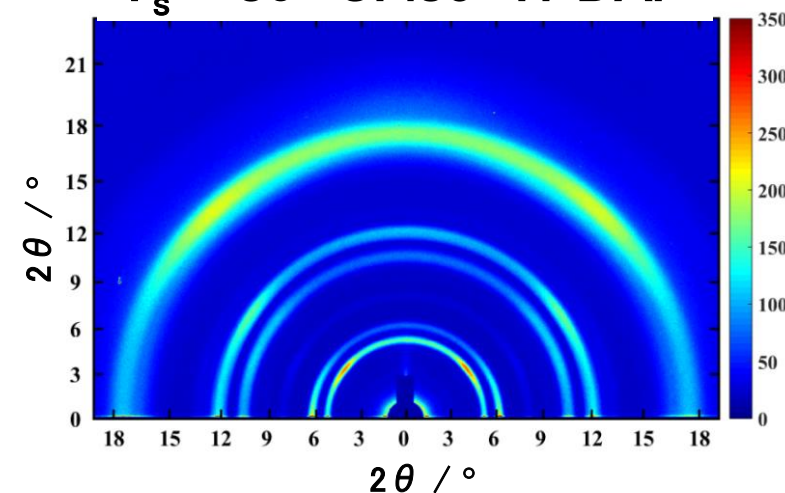
# 有機膜の製膜(配向制御)

## 微小角入射広角X線散乱(GIWAXS)像

$T_s = 25\text{ }^\circ\text{C}$ : aniso-TPDAP

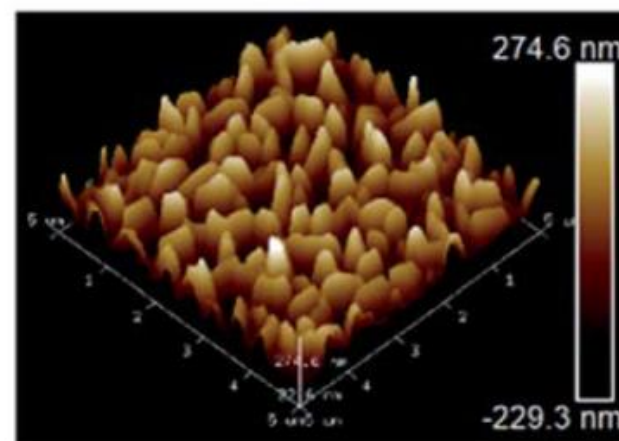


$T_s = 80\text{ }^\circ\text{C}$ : iso-TPDAP



異方性 ( $Ra = 0.33\text{ nm}$ )

AFM像

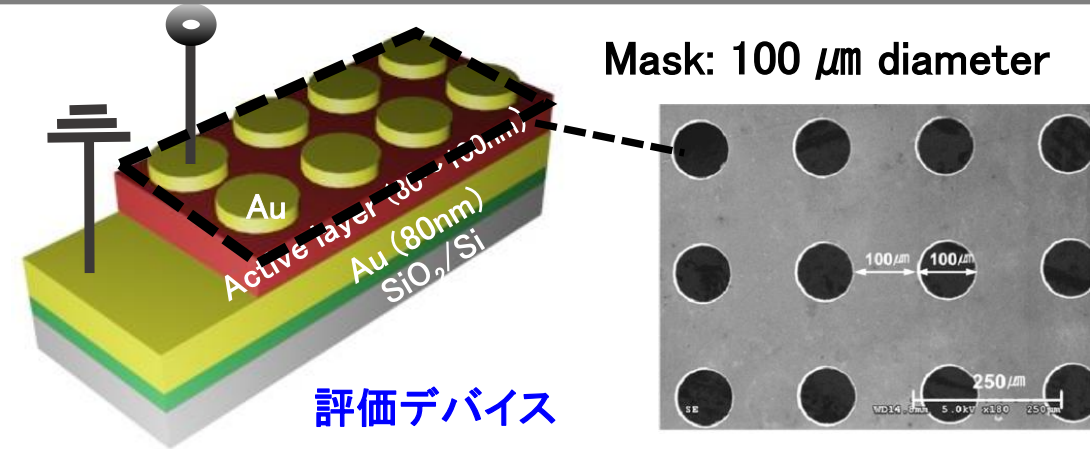


等方性 ( $Ra = 82.6\text{ nm}$ )

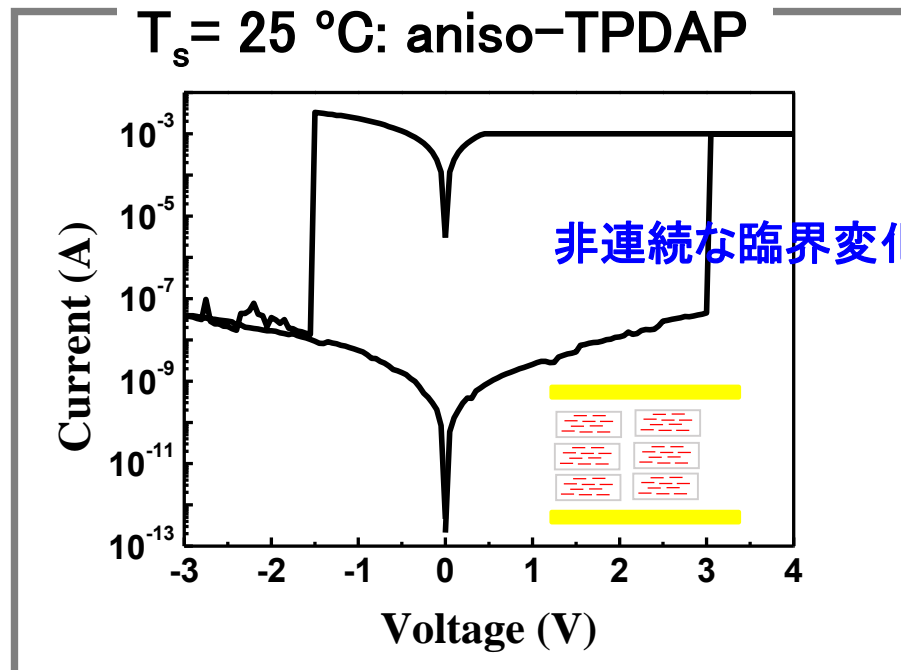
◆異方性配向は、非常に平坦な表面を有する(～1分子層)

# 分子配列によるメモリ効果

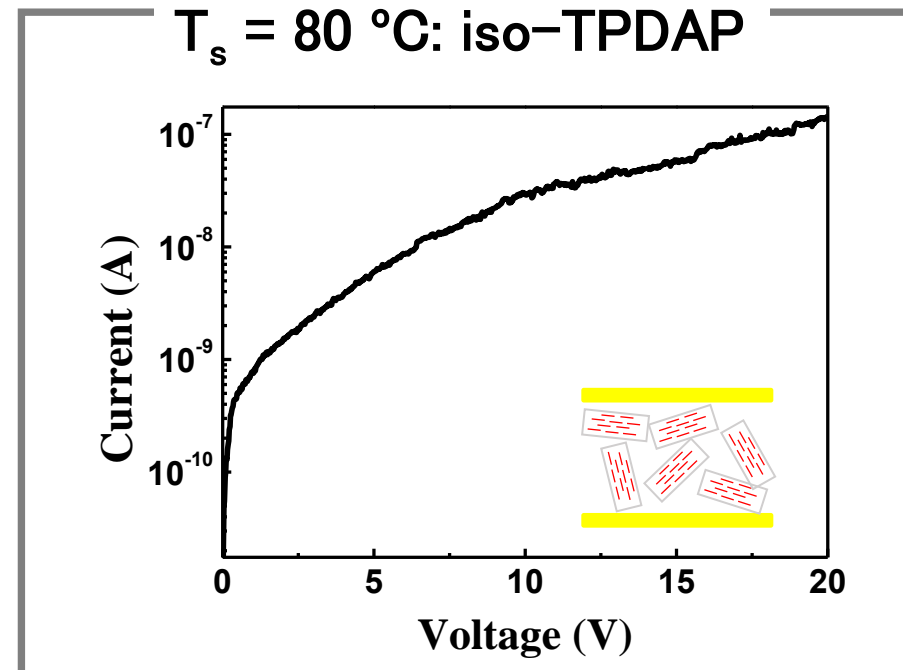
By thermal evaporation  
Sample Temperature : 230°C  
Vacuum level :  $10^{-6}$  torr  
Rate : 0.05 Å/s, 基板温度 $T_s$ 可変



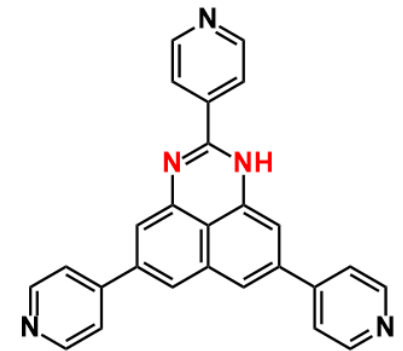
活性層内での分子配列がメモリ効果を引き起こしている



TPDAP(100nm)



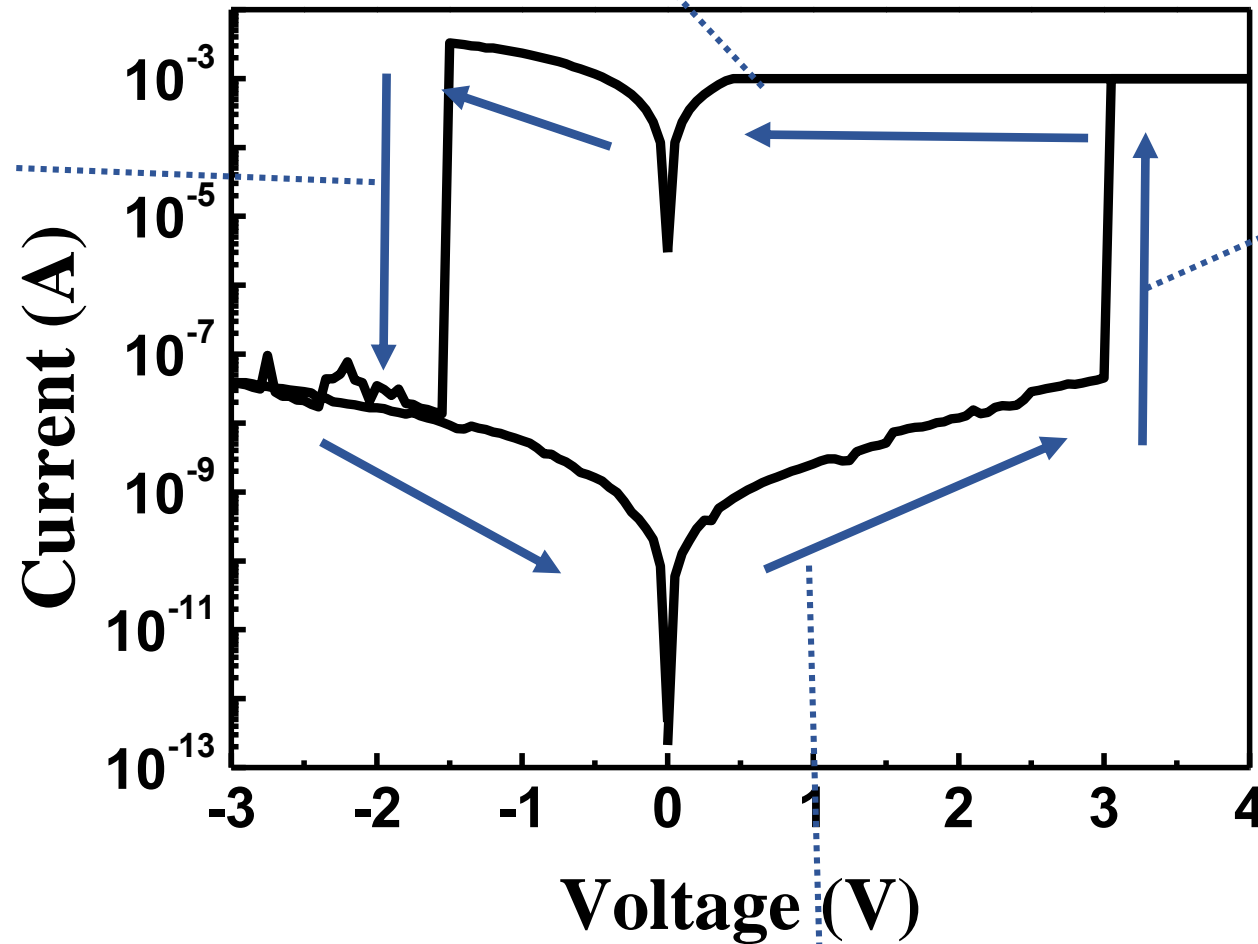
TPDAP(80nm)



# I-V 特性 (Au/aniso-TPDAP/Au)

低抵抗状態 (LRS): "1"

TPDAP(100nm)



高抵抗状態 (HRS): "0"

RESET  
: erase  
(TURN OFF)

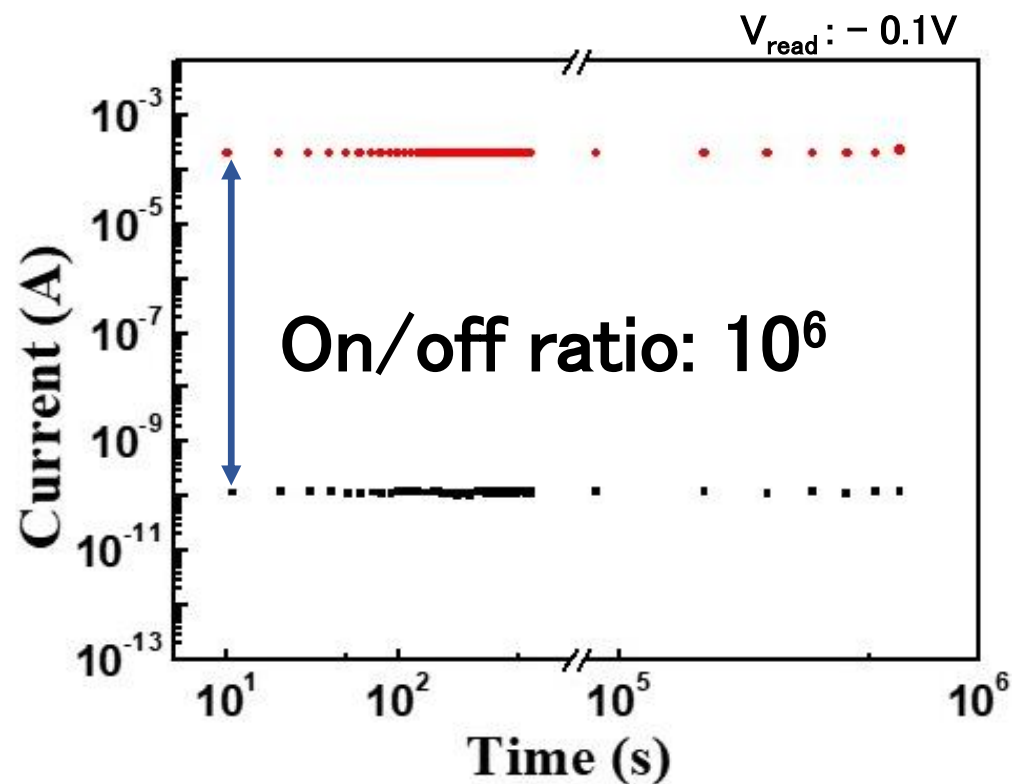
SET: write  
(TURN ON)

低伝導状態と  
高伝導状態の  
抵抗比は、  
「10の6乗」倍ほど  
の大きなオンオフ  
抵抗比を示す。

膜厚を~10nmにすれば  
1Vで駆動

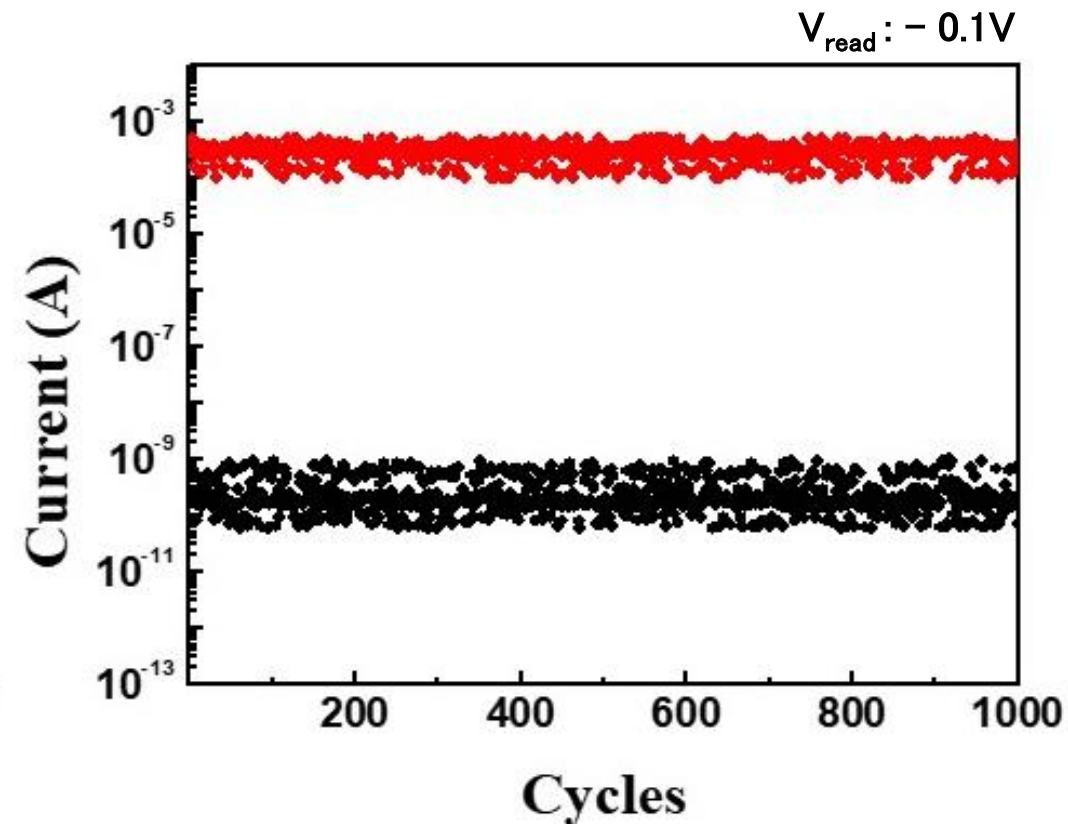
# 試作結果：基本特性評価

## データ保持特性 (リテンション)



**Non-volatile !!**

## エンデュランス特性



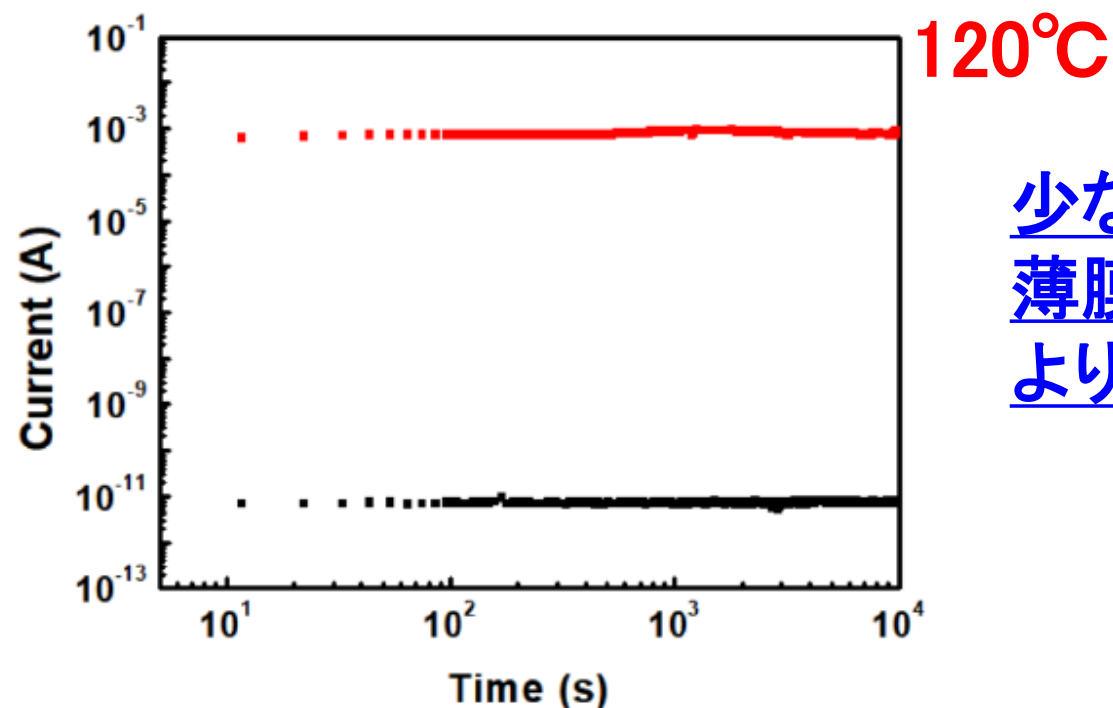
**Re-writable !!**

◆ 高い保持特性と耐久性を備えた信頼性の高いデバイスを実現



# 試作結果：高温保持特性

## データ保持特性 (リテンション)

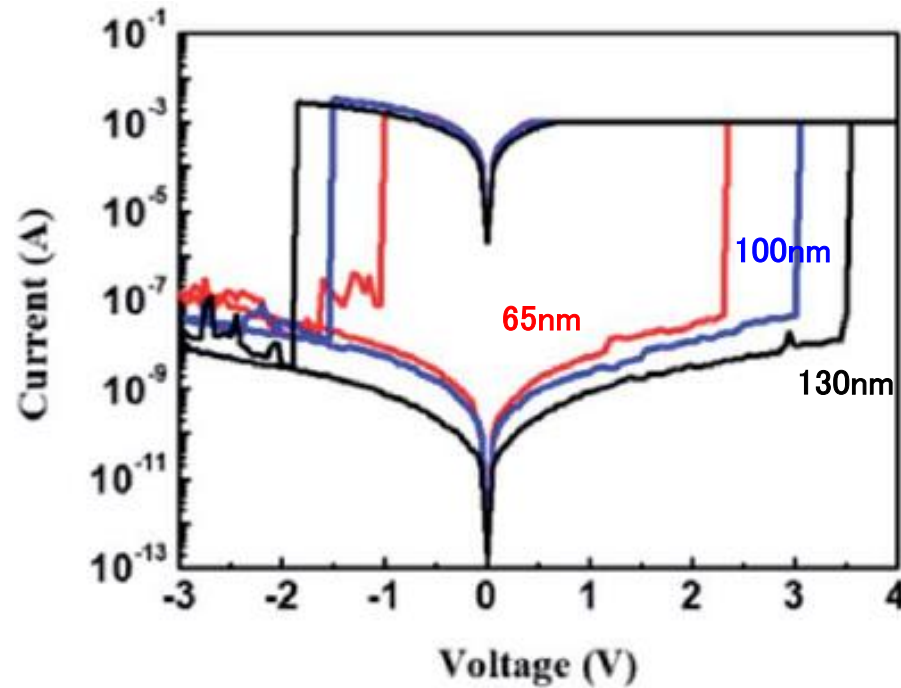


少なくとも120°Cでは動作  
薄膜構造は200°Cまでは安定  
より高い温度で使用できる可能性

Au/aniso-TPDAP (100 nm)/Au/SiO<sub>2</sub>/Si  
reading bias of -0.1 V  
at 120 °C under ambient conditions.

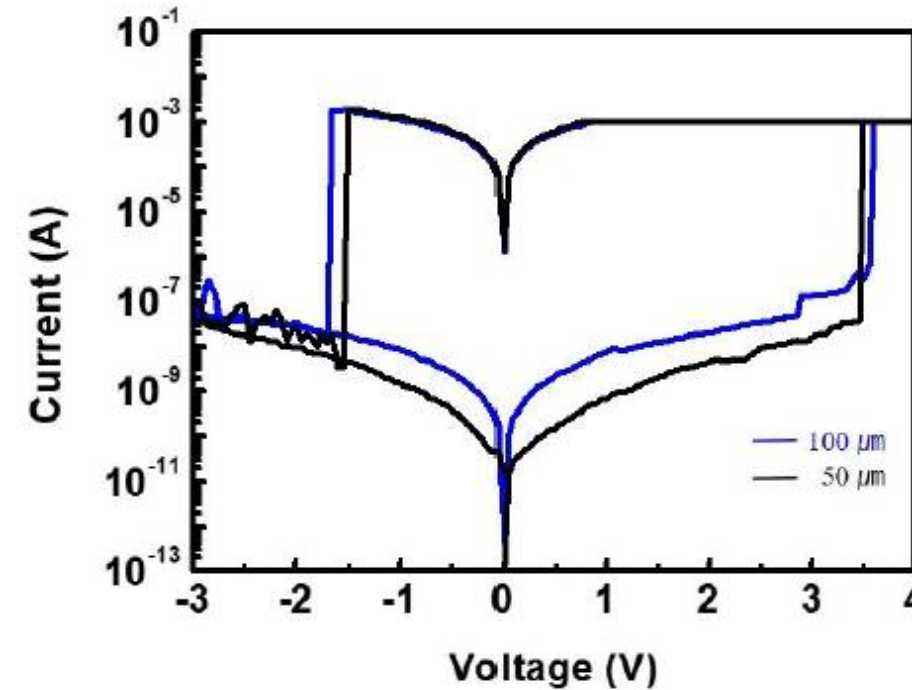
# 試作結果:IV特性 (膜厚、セルサイズ依存)

IV特性(膜厚依存性)



TPDAP膜厚: 65nm、100nm、130nm

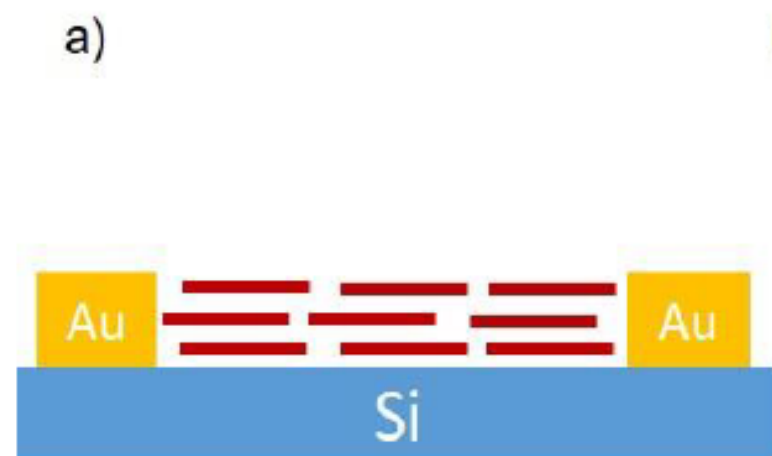
IV特性(セルサイズ依存性)



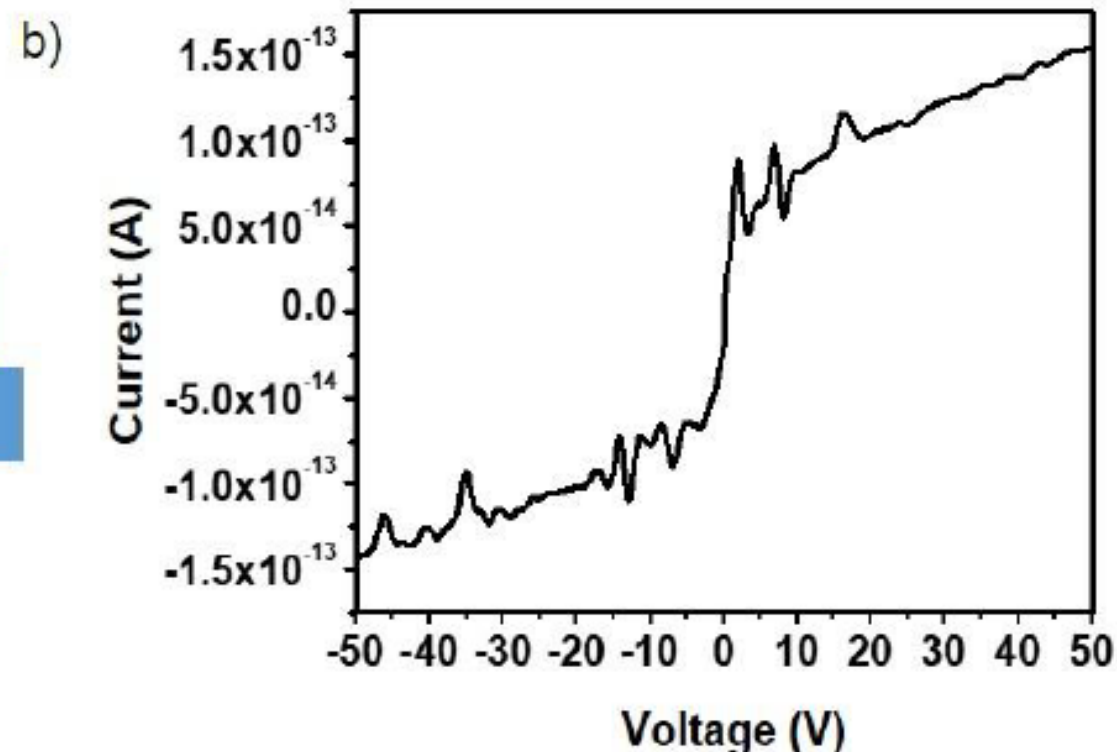
cells was 50  $\mu\text{m}$  (black) and 100  $\mu\text{m}$  (blue)

# 試作結果：面方向IV特性

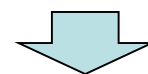
## 面方向のIV特性



aniso-TPDAPの模式図

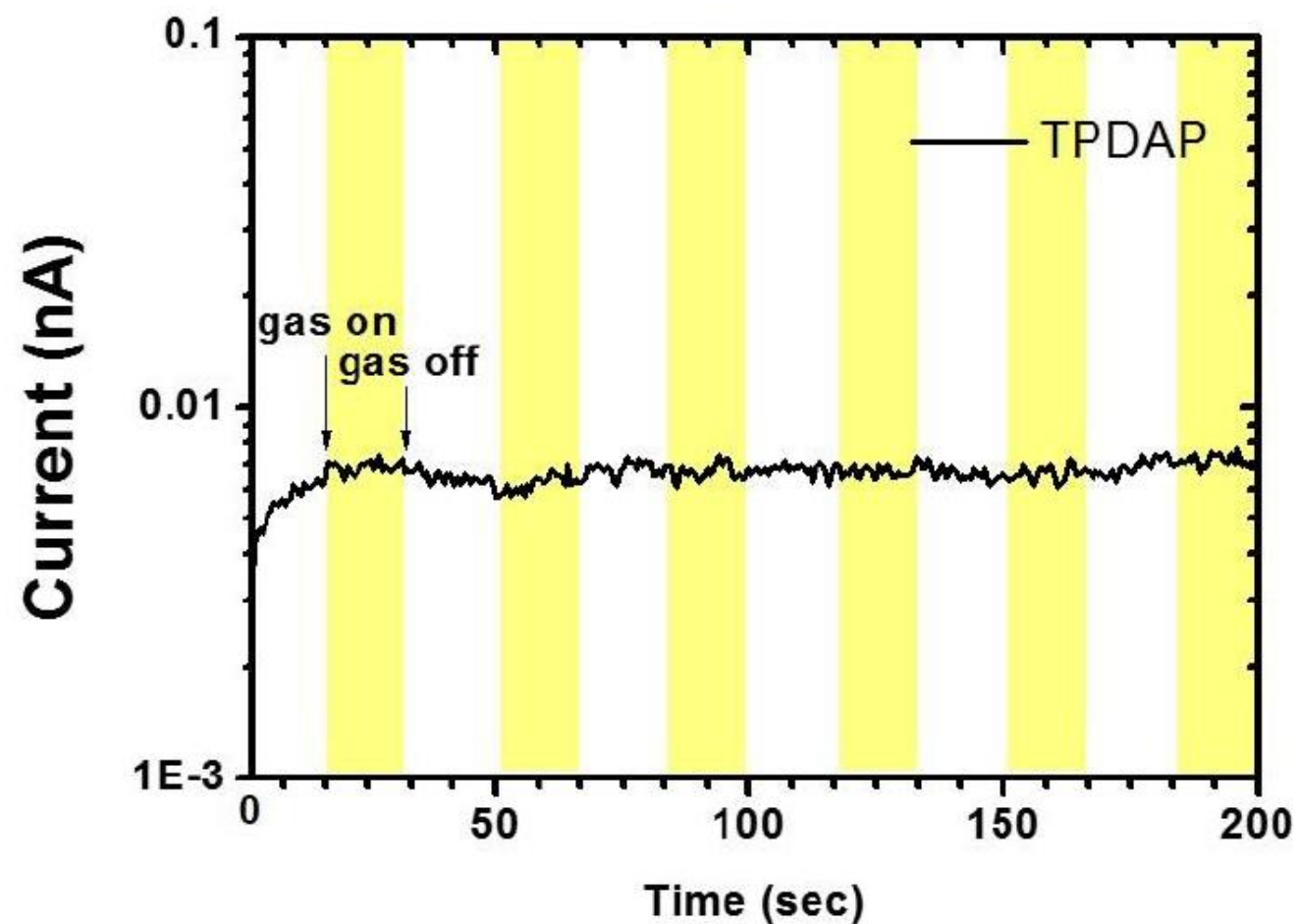


◆ aniso-TPDAPは、面方向には優れた絶縁特性



可変抵抗セル(メモリセル)の隣接境界域には、周囲から電気的に隔離するための絶縁構造を別途設ける必要がない。そのため、簡易な基本構造で構成することができる。

# 試作結果:水蒸気下での大気安定性

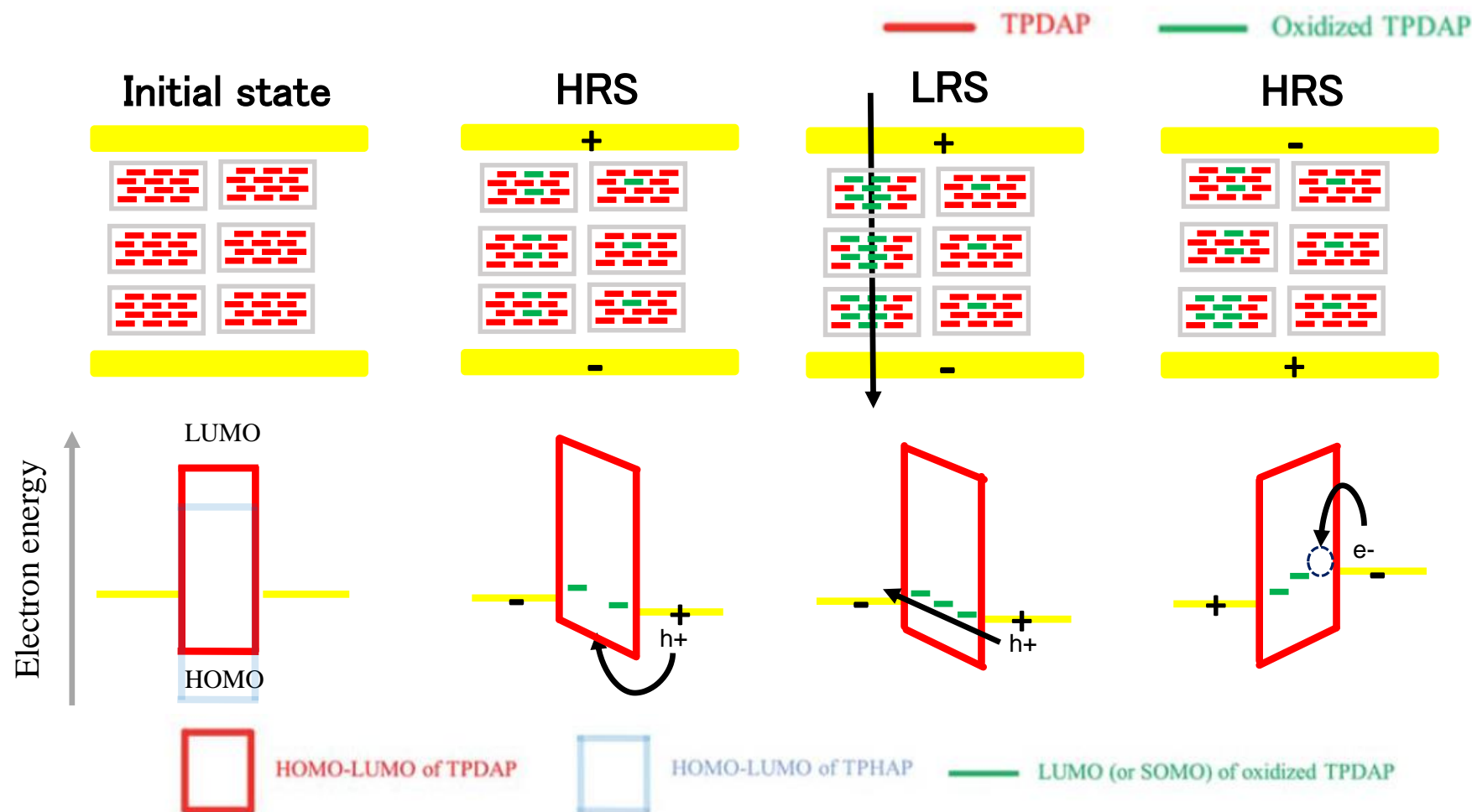


印加電圧:10 V

水蒸気下において高い大気安定性

# 伝導パス形成メカニズム

## [推定機構]



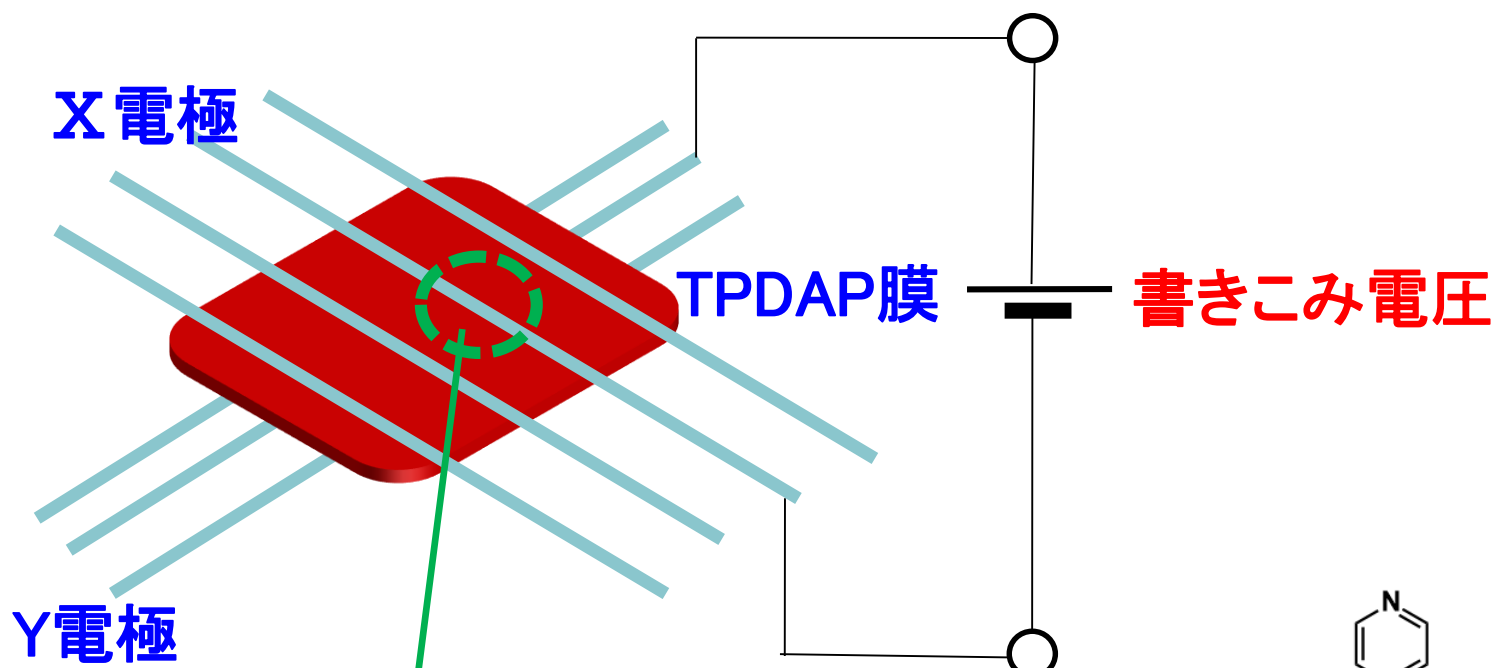
TPDAPのHOMOLレベルはTPHAPのそれよりも低い。Au電極とTPDAP間の正孔注入障壁は、十分小さい。

上部電極に正の電圧が印加されると、ホールがTPDAPに注入される。注入されたホールは酸化還元活性TPDAPにトラップされ、その酸化を引き起こす可能性がある。

酸化片が上部電極と下部電極の間に接続された場合、導電経路は、iso-TPDAPではなく aniso-TPDAPでのみ生成される。

負電圧が上部電極に印加されて Vresetに達すると、酸化TPDAPは、上部電極によって注入された蓄積電子によって還元される可能性がある。

# メモリデバイスイメージ



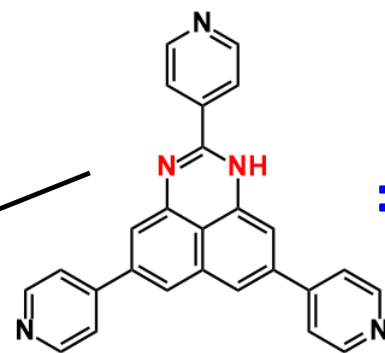
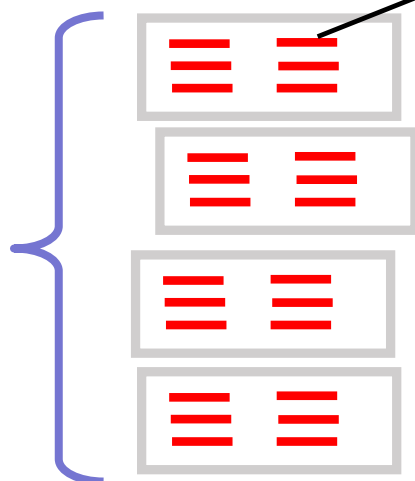
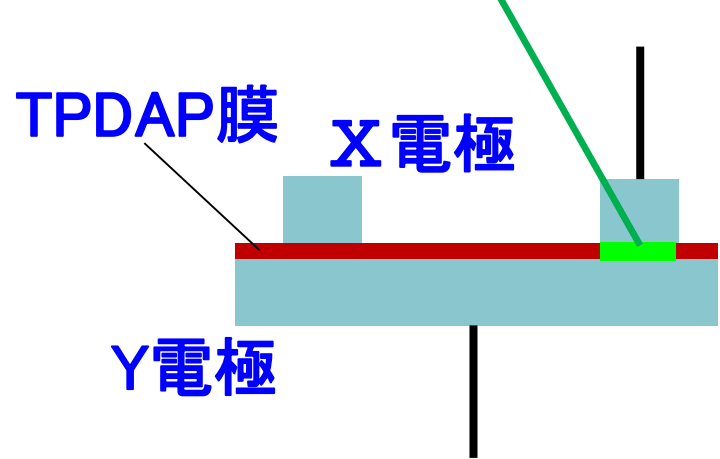
X電極とY電極のCross point  
がメモリー素子

絶縁構造不要

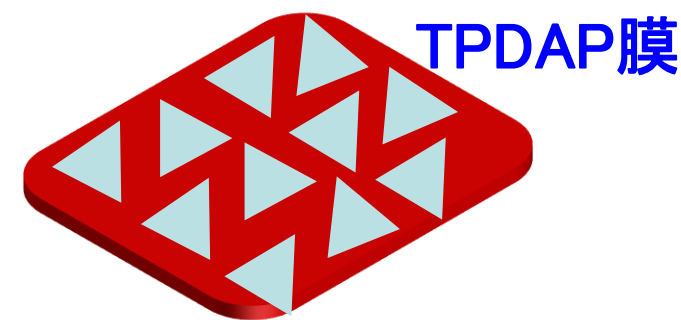
有機膜と電極のみで構成可能

電界印加された部分のみ伝導

書きこみで電荷を注入



= ▲



面内は、絶縁されており、  
電流は流れない

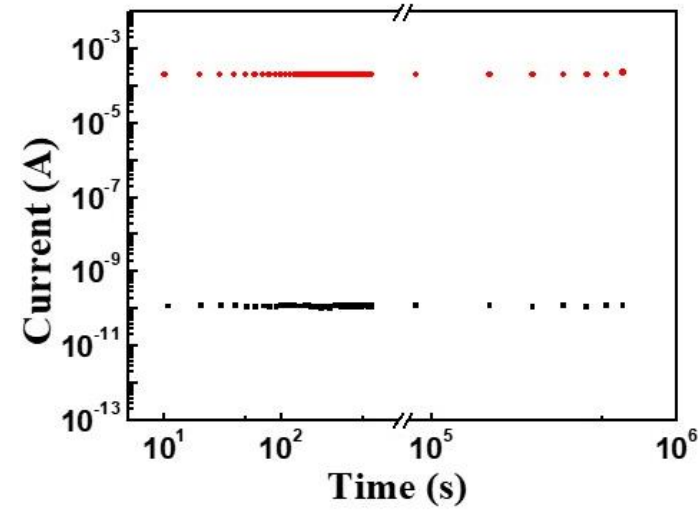
# ReRAMとしての性能比較表

	Storage	On/off ratio	Endurance (cycles)	Remarks	
無機	AlO <sub>x</sub>	> 10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>4</sup>		
	SiO <sub>x</sub>	> 10 <sup>7</sup>	> 10 <sup>8</sup>		
	GeO <sub>x</sub>	> 10 <sup>9</sup>	> 10 <sup>6</sup>		
	TaO <sub>x</sub>	> 10 <sup>9</sup>	> 10 <sup>12</sup>	best	
	SiN	> 10 <sup>7</sup>	> 10 <sup>9</sup>		
有機	<b>TPDAP</b>	<b>&gt; 10<sup>6</sup></b>	<b>&gt; 10<sup>3</sup></b>	<b>Stable</b>	
	Alq <sub>3</sub>	> 10 <sup>6</sup>	> 2 × 10 <sup>4</sup>	unstable	
	Rose bengal	> 10 <sup>5</sup>	> 7.2 × 10 <sup>7</sup>	fluctuate	
	AIDCN	> 10 <sup>4</sup>	-	unstable	
	CuTCNQ	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>	fluctuate	
	高分子	PI	> 10 <sup>8</sup>	> 10 <sup>5</sup>	fluctuate
		PVK	> 5 × 10 <sup>9</sup>	> 10 <sup>3</sup>	unstable
		Parylene-C	> 10 <sup>7</sup>	> 2.5 × 10 <sup>2</sup>	fluctuate

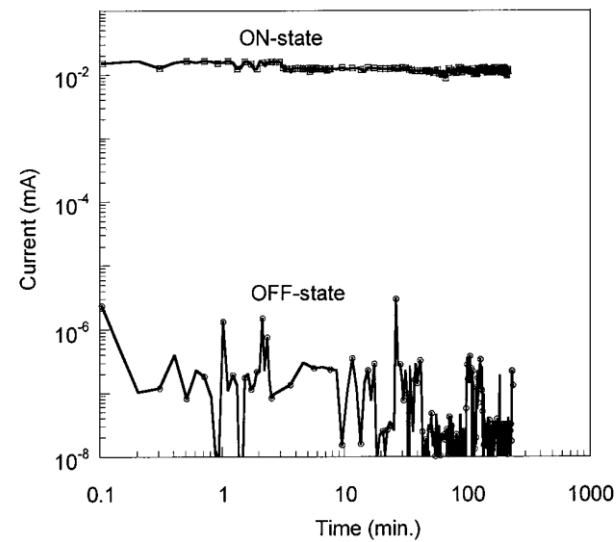
有機物の中では群を抜いて安定であり、十分な性能を持つ

# ReRAMとして極めて安定

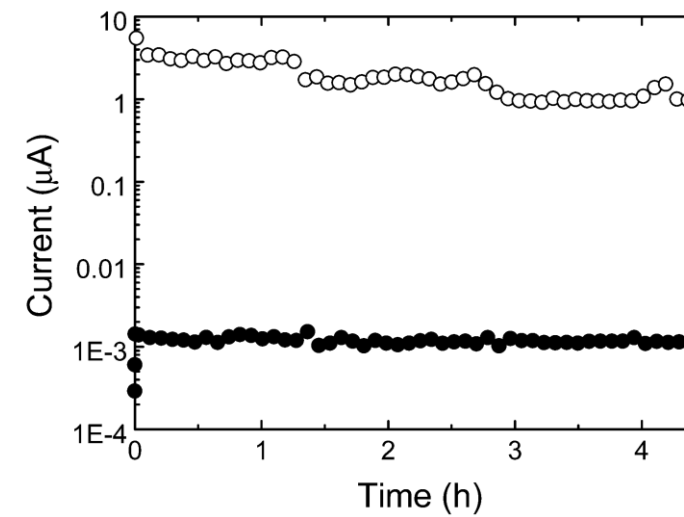
## TPDAP



## AIDCN



## Rose bengal





# ReRAMとして

新技術では、分子の特性変化によるメモリ効果を発現するため、これまでのフィラメント形成を基本としたメモリでは実現不可能であった高耐久性、低エネルギーコストのメモリを実現することができる。さらに、不揮発性メモリとして用いることができ、熱安定性も少なくとも120°C程度までは十分であるため、ある程度低温で駆動させるメモリ、またフレキシブル、ウェアラブル用途として期待される。

ただし、400°C程度の高温では分子構造を保てないため、LSIプロセスに組み込むよりは有機半導体と組み合わせた印刷エレクトロニクスやフレキシブルデバイスとしての活用が望ましい。

更に、本発明により最小単位で分子からなるメモリが可能となる。これまでメモリの高密度化はメモリデバイス構造の微細化に終始してきたが、分子からなるメモリができれば、これを並べることで、従来にはないレベルでのメモリの高密度集積化が可能である。

# 想定される用途

- ・フレキシブルな不揮発性メモリ(ReRAM)

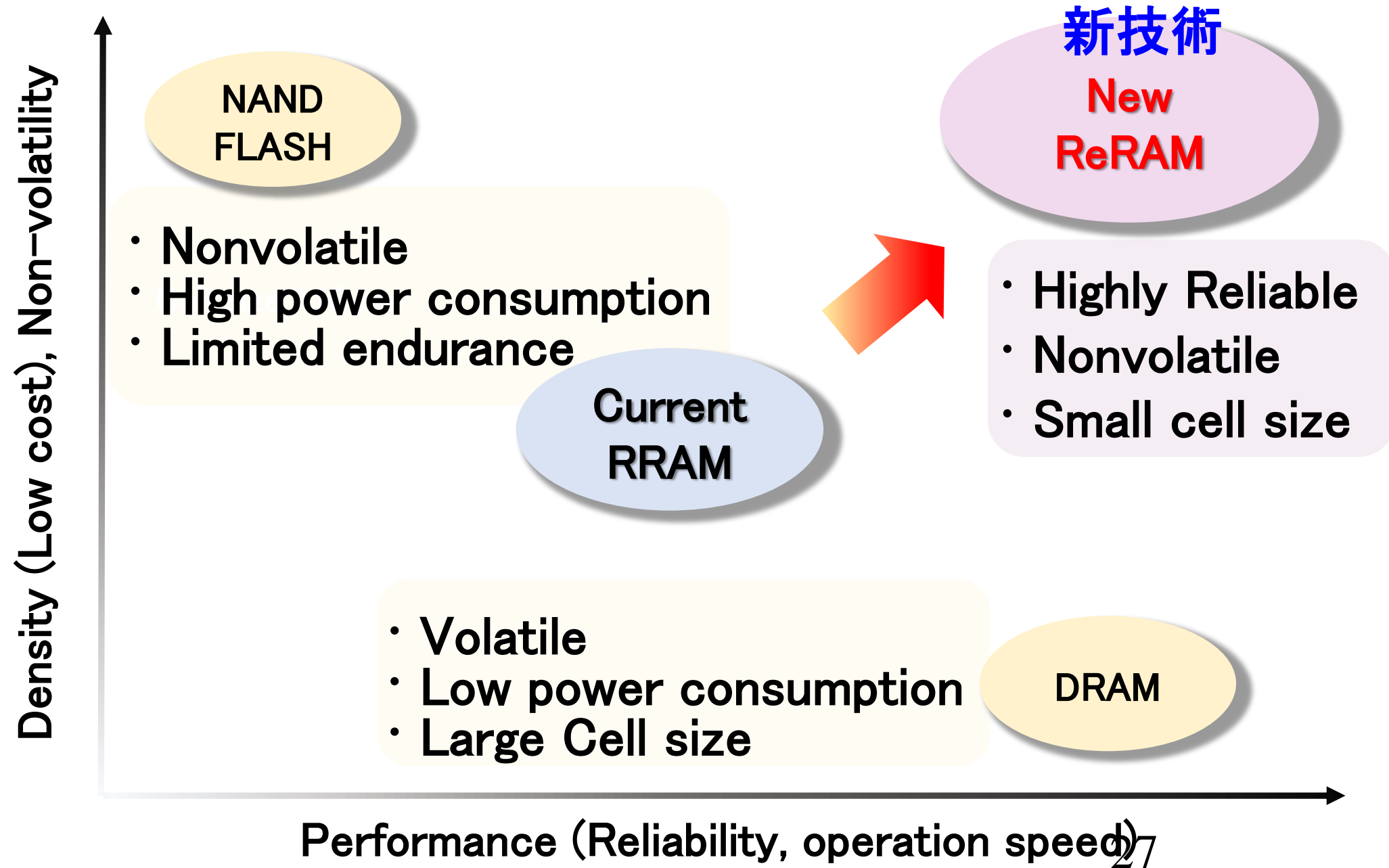
分子サイズでのメモリ効果なので、曲げなどにも非常に強い有機分子からなるため、フレキシブル。

ナノサイズでメモリ効果を出すことが可能。

- ・ウェアラブルデバイス用途でのメモリ応用

人肌に装着するセンサを作動させるの極小スイッチング素子など。

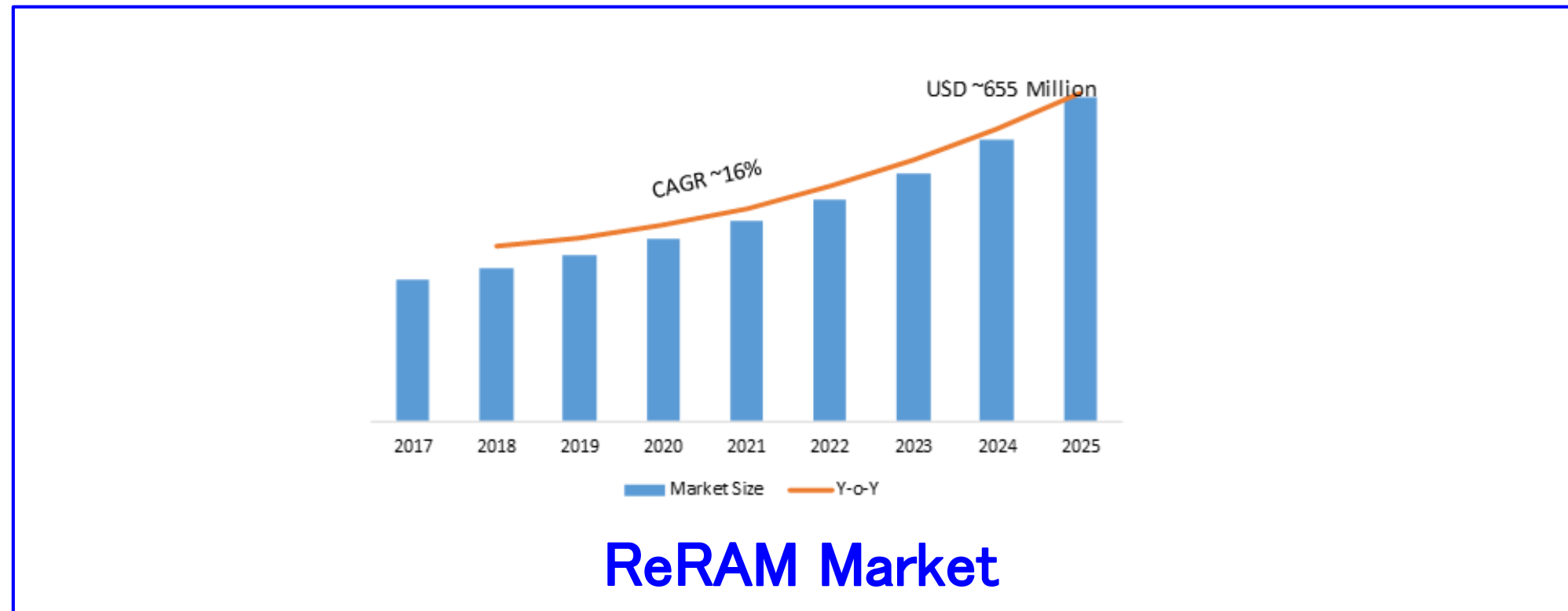
# 酸化還元活性有機分子に基づくReRAM



# ReRAMの世界市場

The Global ReRAM Market is expected to grow from USD 310.6 million in 2018 to USD 655 Million by 2025, at a CAGR of 16% during the forecast period.

出典: Global Memristors Market Growth, Trends, and Forecast Report 2019–2024 – ResearchAndMarkets.com



出典: <http://market-newsflash.over-blog.com/2019/11/reram-market-expected-to-cross-usd-655-million-by-2025-global-forecast-news.html>

# 実用化に向けた活動状況と今後の計画

## ・TPDAPの大量合成

TPDAP使用の一番の課題は現在の方法では、大量合成が困難であること。まずは合成プロセスの改良により、大量合成を可能とする。現在、合成収率に対するネックとなっている精製過程を再検討している。将来的には、自動化プロセスに持っていくことが可能であると考えられる。

## ・プロセスへ適用可能な系の構築

実際のプロセスへの応用では、現在使用している昇華によるデバイス形成には限界がある。そのため、溶液を用いたディップコーティングやスピンコーティングの適用可能な系を構築している。これは印刷エレクトロニクスへ応用可能な系となりうる。

具体的にはTPDAPのピリジル基をアルキル基にするなどの変更を試みている。

## 企業への期待

- 材料の提供は可能であるが、**デバイス作成がボトルネック**となっている。そのため、有機物を用いてデバイスを作成できる企業との共同研究を希望する。
- 特にprinted electronicsとの相性が良いと考えられる
- また、フレキシブルでバイスの分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 可変抵抗デバイスおよびその製造方法  
出願番号 : 特願2019-096797
- 出願人 : 東京工業大学
- 発明者 : 河野 正規、大津 博義、キム ジェジュン

# お問い合わせ先

**東京工業大学**  
**研究・産学連携本部**

**TEL 03-5734-3817**

**FAX 03-5734-2482**

**e-mail [sangaku@sangaku.titech.ac.jp](mailto:sangaku@sangaku.titech.ac.jp)**