

有機電子材料を用いた双安定性素子

川上 春雄（かわかみ はるお）

加藤 久人（かとう ひさと）

山城 啓輔（やましろ けいすけ）

1 まえがき

製品開発，とりわけ電子技術分野の新製品開発においては，高い機能を持つ新材料の適用が強く求められる。有機電子材料は，その基本性能ではシリコンなどにいまだ及ばないものの，光との相互作用，低コストプロセス，大面積素子などの特徴を生かした実用化検討が進められている。図1は，今後市場が広がると言われる情報機器分野の製品群と，それに適用が予想される新技術をまとめたものであるが，そこにおいても有機電子材料の占める位置はきわめて高いものがある。

富士電機は，有機感光体で世界有数のシェアを持ち，また有機エレクトロルミネッセンス（EL）を次世代製品として開発しつつある。これらの事業の根幹である有機電子材料の開発を推進していくことは重要な課題である。

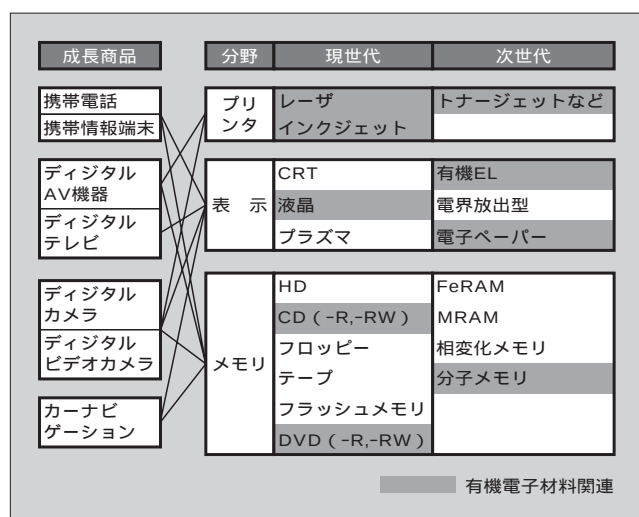
本稿では，この有機電子材料を用いた次世代製品の一つとして開発を進めている双安定性素子の開発の現状と今後の方向について述べる。

2 有機電子材料の特徴

表1は，代表的な有機電子材料の電荷移動度をシリコンと比較したものである。最も高いペンタセン単結晶でも正孔移動度は $3.2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり，電子移動度はさらに小さい。このため，これらの有機電子材料を用いたデバイスは一般的に応答性に限界がある。また，材料によっては大気環境で不安定な場合があり，封止などの対策をとる必要がある。しかしながら，有機電子材料には以下に示すような従来の電子材料にはない特徴があり，それを生かしたデバイス開発が推進されている。

1. 材料設計によるバンド幅の制御が可能であり，光との相互作用の自由度が高い。
 2. 大面積素子の製造が容易である。
 3. 低コストプロセス（塗布など）の適用が可能である。
 4. 有機分子特有の物性（分子配向，双極子モーメント，相転移など）を利用した新規デバイスの可能性がある。
- 例えば，本稿で述べる有機双安定性材料のスイッチング速度は 10 ns 程度と言われており，多くの応用には十分な速度を確保できる可能性がある。

図1 成長商品分野の技術動向



3 有機双安定性材料とその開発動向

特定の化学構造を有する有機電子材料においては，一つの電圧値に対して二つの安定な抵抗値が存在する双安定性が観測される。図2にはその特性例を示す。例えば電圧を 0 V から徐々に上げていくと，低電圧領域ではほとんど電流が流れない高抵抗状態（オフ状態）であるが，あるしき

表1 有機電子材料の電荷移動度

	シリコン	ペンタセン単結晶	チオフェン配向膜	共役系導電ポリマー	液晶	共役系低分子材料
正孔移動度 (cm^2/Vs)	450	3.2	0.1	0.1	1×10^{-3}	1×10^{-5}
電子移動度 (cm^2/Vs)	1,500	0.5	0.02	—	1×10^{-3}	1×10^{-6}



川上 春雄

光機能材料，有機電子材料の開発に従事。現在，富士電機アドバンステクノロジー（株）材料技術研究所技師長。工学博士。応用物理学会会員。



加藤 久人

無機ELディスプレイ，酸化物質磁性材料，有機電子材料の開発に従事。現在，富士電機アドバンステクノロジー（株）材料技術研究所。博士（工学）。応用物理学会会員，日本物理学会会員。



山城 啓輔

有機電子材料の研究に従事。現在，富士電機アドバンステクノロジー（株）材料技術研究所。電気学会会員，応用物理学会会員，放電学会会員。

い値電圧 (V_{th2}) で急激に電流が数けたにわたって増加する。この低抵抗状態 (オン状態) は電圧を V_{th2} より下げても安定に継続するが、電圧が別のしきい値電圧 (V_{th1}) より低くなると、再びオフ状態に復帰する。

このような特性を示す有機双安定性材料としては、従来から電荷移動錯体と呼ばれる有機材料が知られていた。これらの電荷移動錯体は、電子吸引性分子と電子受容性分子の二つの分子からなる分子間化合物であり、その組成比を厳密に制御することが必要である。それに対し、最近、カリフォルニア大学のグループは、有機双安定性材料薄膜層内にきわめて薄い金属中間層を設けることにより、単一成分の有機双安定材料で上記電荷移動錯体と同様な双安定性を得ることに成功した⁽⁴⁾。この構成では、従来の2成分系である電荷移動錯体と比較して組成制御性が改善されるが、金属中間層の作製という新たな工程が追加されるという難点があった。

富士電機では、独自の有機双安定材料開発とプロセス開発により、有機膜層内に上記のような金属中間層を設けることなく、かつ、単一成分の有機材料を用いて上記電荷移動錯体と同様な双安定性を得ることに成功した^{(5)~(7)}。これにより、単一の有機膜を金属電極で挟んだだけの簡単な構造で、双安定素子を作製することが可能となった。

図2 双安定電気特性

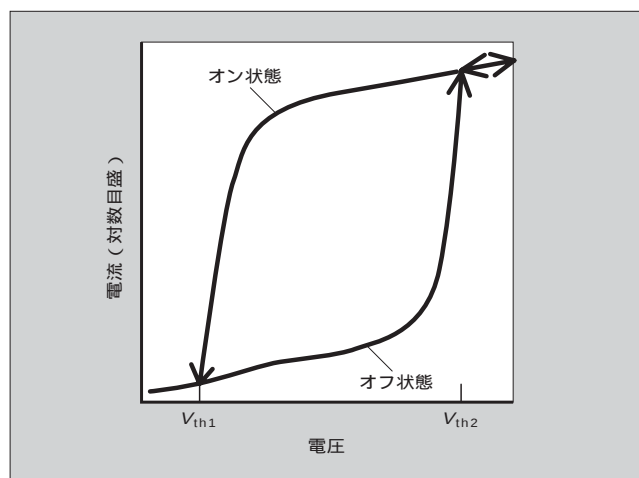


表2 双安定性素子の開発動向

機 関	材 料	概 要	電流密度 (mA/cm ²)	転移電圧 (V)	オンオフ比	参考文献
Indian A.C.S.	Rose Bengal など, 色素系	電解自己組織化膜, スピンコート膜	0.3	4.5	10 ⁵	(8)
ウェールズ大学	チオフェンポリマー	ITO/電解膜/AI	0.004	5.0	10	(9)
九州大学	Melamine cyanurate	蒸着膜	16.0	12.0	10	(10)
千歳科学技術大学	Cu-TCNQ	蒸着膜	8.0	10.0	10 ²	(11)
カリフォルニア大学	AIDCN	蒸着膜	100.0	3.0	10 ⁶	(4)
エール大学, ライス大学	ニトロアミノ分子	自己組織化膜	—	5.0	—	(14)
ヒューレットパッカード	rotaxanes	自己組織化膜	—	1.5	10 ³	(15)
富士電機	DODMT	蒸着膜	2.0	20.0	10 ³	(6)
フィリップス	ZnCdS	スパッタ膜	80.0	0.5	10 ⁶	(12)
東京農工大学	porous Si	—	1.0	17.0	10 ⁵	(13)

これらの材料における双安定性現象の詳細なメカニズムはいまだ明らかになっていない。特に、比較的新規に開発された単一分子で双安定性を示す材料系については、未知の部分が多く残されているのが現状である。富士電機が開発した双安定性素子については、有機双安定性材料層と金属電極の界面に存在する電荷注入障壁により電流が抑制される (オフ状態)、電荷注入障壁に電荷が蓄積し局部的に電界が上昇する、電界の上昇によって電荷注入障壁が破れ、有機双安定性材料膜への電荷の流れ込みが発生する (オフ状態からオン状態への遷移)、などのメカニズムを推定しているが、その詳細特性や有機材料物性との関連などについては検証すべき点はまだ多く残されているのが現状である。

この双安定性は、高密度記録媒体やスイッチング素子として適用できる可能性があり、ここ数年、当技術の開発を行う機関が増加している。また、有機材料のほか、無機材料についても注目すべき材料系が開発されつつある。主要なものを表2にまとめた。

4 富士電機における開発と成果

富士電機では、この双安定性を応用したデバイス開発を進めている。このデバイスは有機材料を原料として用いるため、低温プロセスで大面積素子の製造が可能であり、かつプラスチック基板などへの適用も可能なため、特に、有機ELなどのディスプレイパネルの駆動素子などへの適用性が高いと考えている。

現在、ディスプレイパネルの駆動方式は、各画素を時系列的に順番に発光させるパッシブマトリックス方式と、各画素に制御回路を設けて発光を継続させるアクティブマトリックス方式に分類される (パッシブマトリックスとアクティブマトリックスについては111ページの「解説」参照)。前者の方式はパネル中の画素は各行ごとに順次発光するため、各画素の発光素子は発光時間が制限され、かつ、発光時間内に瞬間的に強く発光する必要がある。このため低コスト化が可能であるものの、消費電力や寿命の点では課題を有している。これに対し後者の方式では、各画素に薄膜

トランジスタなどからなる制御回路を有し発光状態を連続して維持できるため、各画素の発光素子は平均的に低輝度で発光すればよい。一般に有機 EL は輝度が低いほど発光効率がよく発光寿命は長くなるので、消費電力や寿命の点でメリットはあるものの、コストが高いのが難点である。

これに対し、例えば図 3 に示すように有機 EL と双安定素子を直列に接続し、両端にバイアス電圧を印加することにより双安定素子のオンオフ状態を維持させれば、パッシブマトリックス方式と同様の構成でも発光を継続させることができる。オンオフ状態はそれぞれの転移電圧に相当する電圧を制御パルスとして印加することにより切り換えられる。これにより高価な制御回路を用いることなく、ディスプレイの消費電力や寿命を改善することが可能となる。

図 4 は、上記の有機 EL と双安定素子を直列に接続した画素での動作を詳細に示したものである。双安定素子がオン状態では、両素子に印加される電圧 V_T は双安定素子と有機 EL の抵抗値に応じて分割される。このときの各電圧値をそれぞれ V_B 、 V_O とすると、 V_O は有機 EL の動作電圧となり一般には最大 10 V 程度の値が必要とされる。また、オフ状態では双安定素子はコンデンサと等価になり、両素子に印加される電圧 V_T の全部が双安定素子に印加される。双安定素子の状態が安定であるためには、両状態で印加される電圧 V_B (オン状態)、 V_T (オフ状態) が前述の V_{th1} と V_{th2} の間にあることが必要となる。すなわち、この用途には、有機 EL の駆動電圧と電流に対応するために、オフ状態からオン状態への転移電圧 V_{th2} は V_T より高い (一般には 15 V 以上) が必要であり、かつオン状態での電流密度が高いという特性が必要とされる。富士電機は、独自に開発した有機双安定性材料を用いることにより、単一組

図 3 双安定性素子と有機 EL 発光素子の構成例

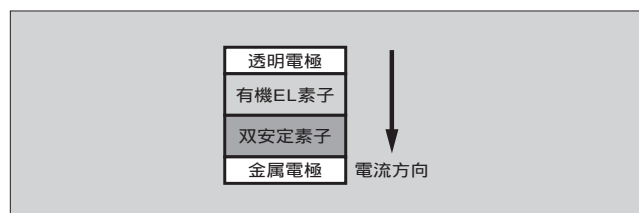
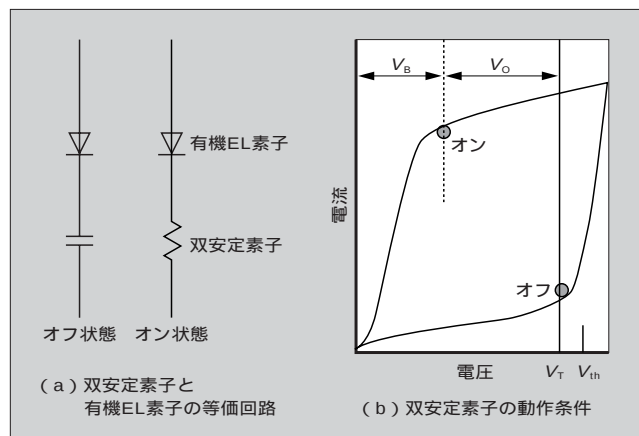


図 4 双安定性素子と有機 EL 発光素子の動作条件



成、単層構造での双安定性を実現するとともに、この種のデバイスでは世界最高となる転移電圧 V_{th2} として 20 V を達成した。

図 5、図 6 にはその特性例を示す。このうち図 5 は単層構造における各種材料の特性を示したものである。このうち材料 A は、従来、中間層構造でのみ双安定性が得られるとされていた材料であるが、富士電機では構造が単純な単層構造 (有機双安定材料層を金属電極で挟んだ構造) にて双安定性を得た。また、材料 B と材料 C は富士電機が独自に開発した有機双安定性材料である。このうち、材料 B は正の電荷 (正孔) を伝導する材料であり、材料 A よりも高い電流が得られている。また材料 C は負の電荷 (電子) を伝導する材料である。有機 EL と接続する場合には素子構成に応じてこれらの極性の異なる材料を使い分けることができる。また、図 6 は材料 C を用い、電極と有機双安定性材料層との間に界面層を設けた素子の特性を示したものであるが、この構成で、オフ状態からオン状態への転移電圧を 20 V 以上に向上させることに成功した。界面層は導電性微粒子を有機材料中に分散したものであり、双安定素子に印加される電圧の一部を分担するとともに、素子への電荷注入を制御して転移電圧を向上させる役割を

図 5 双安定性素子の電流電圧特性 (単層構造)

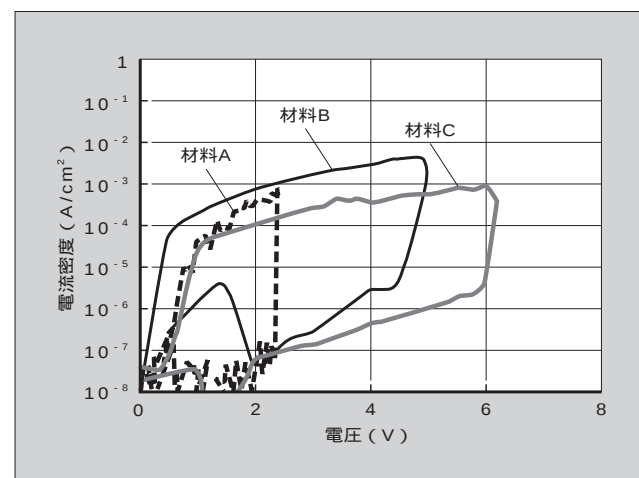
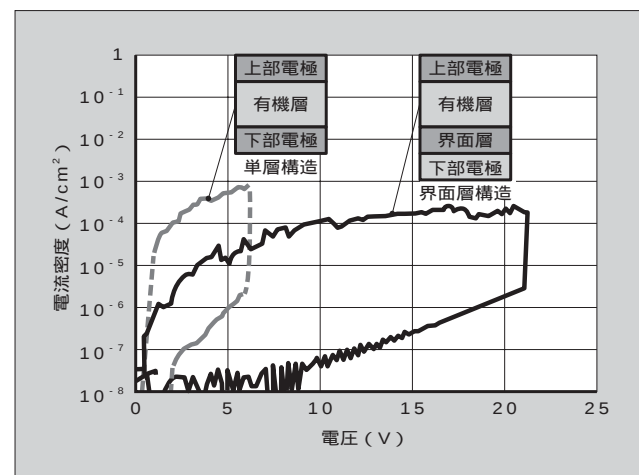
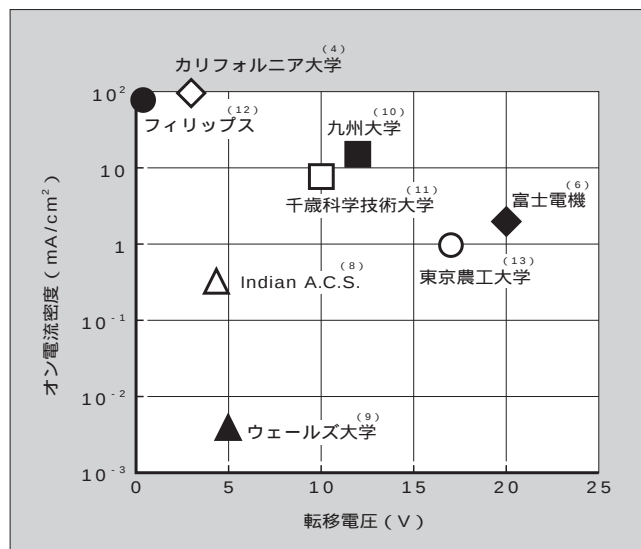


図 6 双安定性素子の電流電圧特性 (材料 C)



(4)~(13)
図7 双安定性素子の初期特性比較



果たしていると考えている。

図7は、現在各研究機関から公表されている双安定素子の転移電圧とオン電流密度を比較したものである。転移電圧は富士電機の界面層構造を用いた材料Cでのデータが最も高く、オン電流密度はカリフォルニア大学の中間層構造を用いた材料Aが最も高くなっている。富士電機では、現在、さらなる特性の改善を目指して、新しい有機材料の開発と層構成の最適化を継続している。

5 あとがき

本開発は緒についたばかりであり、今後解決すべき課題が数多く残されている。特に、オン状態での電流密度のほか、繰返し特性、環境特性など、信頼性、安定性にかかわる課題には高いハードルが予想される。また、これらの技術課題を解決するには、双安定性という現象のメカニズムの解明が不可欠であるが、前述のようにこれについても不明な点が多く残されているのが現状である。

これらの課題を解決していくには、社内のみならず社外各機関との幅広い連携が不可欠と考えている。今後、これらの協力を仰ぎながら、実用化を目指して開発を推進していく所存である。

参考文献

1. Potember, R. S. et al. Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. Appl. Phys. Lett.

vol.34, 1979, p.405-407.

2. Kumai, R. et al. Current-induced insulator-metal transition and pattern formation in an organic charge-transfer complex. Science. vol.284, 1999, p.1645-1647.
3. Gao, H. J. et al. Using a new kind of organic complex system of electrical bistability for ultrahigh density data storage. J. Vac. Sci. Technol. vol.B 15, 1997, p.1581-1583.
4. Ma, L. et al. Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-nanocluster/organic system. Appl. Phys. Lett. vol.82, 2003, p.1419-1421.
5. Kawakami, H. et al. Electrical Bistable Behavior of Organic Materials in Single Layer Structure. Proc. The International Symposium on Optical Science and Technology SPIE's 48th Annual Meeting. vol.5217, 2003, p.71-79.
6. 川上春雄ほか。アミノイミダゾールジカーボニトリルの電気的双安定特性。第50回応用物理学会連合講演会予稿集。29p-B-8, 2003。
7. 加藤久人ほか。ビスキノメタン系有機材料の電気特性における電極依存性、2双安定性。第64回応用物理学会学術講演会予稿集。2a-S10, 2003。
8. Bandyopadhyay, A. et al. Large conductance switching and memory effects in organic molecules for data-storage applications. Appl. Phys. Lett. vol.82, 2003, p.1215.
9. Taylor, D. M. et al. Memory effect in the current-voltage characteristic of a low-band gap conjugated polymer. J. Appl. Phys. vol.90, 2001, p.306.
10. Gao, X. et al. Switchable organic electroluminescence. Appl. Phys. Lett. vol.81, 2001, p.4508.
11. Oyamada, T. et al. Switching effect in Cu:TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition. Appl. Phys. Lett. vol.83, 2003, p.1252.
12. van der Sluis, P. et al. Non-volatile memory cells based on Zn_xCd_{1-x}S ferroelectric Schottky diodes. Appl. Phys. Lett. vol.82, 2003, p.4089.
13. Ueno, K. et al. Light-emissive nonvolatile memory effects in porous silicon diodes. Appl. Phys. Lett. vol.74, 1999, p.93.
14. Reed, M. A. et al. Molecular random access memory cell. Appl. Phys. Lett. vol.78, 2001, p.3735.
15. Chen, Y. et al. Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography. Appl. Phys. Lett. vol.82, 2003, p.1610.



＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。