

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15367

研究課題名(和文)次世代単分子メモリデバイスの開発

研究課題名(英文)Development of novel single-molecule based memory devices

研究代表者

藤林 将 (Fujibayashi, Masaru)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・助教

研究者番号：30846952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、我々は単分子で恰も強誘電体の様に振る舞う分子「単分子誘電体」の開発に成功した。この物性は、プレイスラー型ポリオキソメタレートと呼ばれる籠型の分子で発見され、外部電場の印可により分子内のイオン移動を誘起することで、分子分極を反転させ、強誘電体の様に振る舞う。本研究では、「単分子誘電体」を用いた単分子デバイスの実用化を目指し、これらを実装したデバイスの作製検討を行うことで、成膜方法の確立、および、基礎特性の解明に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、IoT産業やAIの目まぐるしい発展が進んでおり、それらビッグデータを記録する不揮発性メモリの需要は日々高まっている。この様な背景の中、我々が開発した「単分子誘電体」は分子一つ一つに情報を書き込むことができるため、従来の材用ではなしえない、超高密度不揮発性メモリの開発が期待されている。本プロジェクトは、新規物性をベースにしたデバイス開発という学術面の意義に留まらず、高性能不揮発性メモリの開発が求められている社会に貢献するものであると考えている。

研究成果の概要(英文)：Recently, our group succeeded in developing "single-molecule Electret (SME)" that show ferroelectric behaviors in single-molecule. SME was discovered in a cage-shaped molecule called a Preyssler-type polyoxometalates. Intermolecule ionic movement by applying of external electric field showed inversion of molecular dipole moments and ferroelectrics-like polarization hysteresis was occurred. In this project, we aim to development of memory devices incorporated SME, consideration of device fabricated process and properties were carry outed.

研究分野：機能物性化学

キーワード：誘電体 単分子 トランジスタ 強誘電体 メモリ 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

IoT産業やビッグデータ活用が急速に進む中、それらを支える大容量不揮発性メモリに対する需要は日々高まっている。この様な背景の中、強誘電体メモリは、高速応答、低消費電力、実質無限の書換耐性など、高性能なメモリ特性を示したため、盛んなデバイス開発が進められてきた。しかしながら、強誘電性は結晶構造に由来したバルクな物性であるため、本質的な微細化限界が存在しており、現在主流である大容量メモリに適さず主役の座を退いた。

この様な背景の中、我々は、単分子で恰も強誘電体の様に振る舞う「単分子誘電体」の開発に成功した。「単分子誘電体」は、アニオン性の分子性金属酸化物 $[M^{n+} P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ (プレイスラー型ポリオキソメタレート) で観測された。この分子は、籠型の分子骨格を有しており、骨格中心の空洞内に1つの金属イオン(図2中、緑球)を格納している【図1ab】。金属イオンは空洞内の上下に2か所の安定サイトを有し、そのどちらか一方に局在化することで分子分極を生じる【図1c】。

この分子に外部電場を印加すると、イオン移動を強制的に誘起することが可能となり(分子分極の反転)、単一分子で強誘電体の特徴的なメモリ効果(分極ヒステリシス【図1d】)や自発分極を示した。さらに、この分子をポリマー内に分散させ、分子間相互作用を断ち切った状態であっても同様な特性を確認した点から、本系は単一分子で恰も強誘電体のような物性を示す「単分子誘電体」であることを明らかにした。

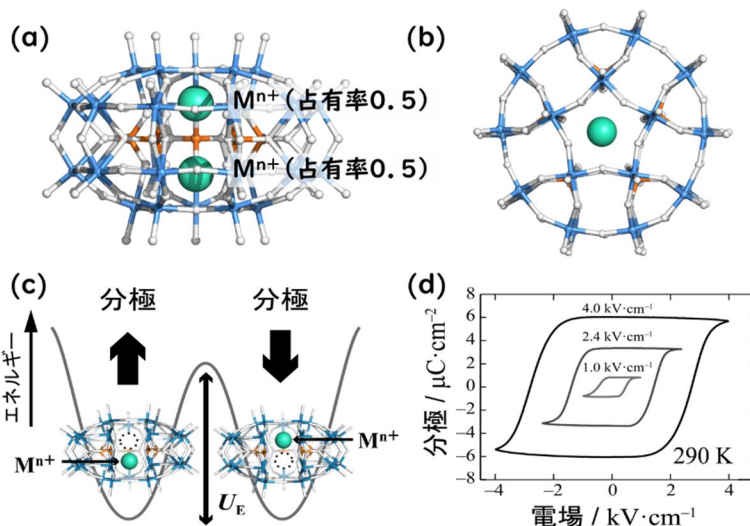


図1.(a)(b)単分子誘電体の分子構造(c)分子内イオン移動によって分子分極が反転する様子。2つのサイト間にはエネルギー障壁(U_E)が存在している。(d)「単分子誘電体」の分極-電場曲線。室温近傍で分極ヒステリシスが観測された。

2. 研究の目的

上述した「単分子誘電体」をメモリ材料として応用することができれば、既存の記録密度を超越した超高密度メモリデバイスの創出につながると期待される。そこで本研究では、超微細化、高集積化が期待される「単分子誘電体」メモリの実用化に向けた初動研究として、マイクロオーダーのデバイス・プロセス開発、および、特性評価を実施した。

3. 研究の方法

本研究では、以下のステップに分けて実施した。

- I. 材料改良(純度, 耐熱温度など)
- II. プロセス検討
- III. デバイス開発
- IV. 特性評価

4. 研究成果

初段階として、シリコンプロセスフローにおいて懸念事項となる材料の不純物濃度について評価した。金属イオンなどの不純物が材料に混入している場合、不純物が酸化膜内に侵

入し、デバイス特性に悪影響を与えることが知られている。実用化を見据えた際には、不純物濃度が 10^{10} 個/inch² 以下である必要がある。材料合成の都合上、反応溶液内に不純物が必ず含まれる。そこで、材料の不純物を除去するため、陽イオン交換樹脂を用いた材料の精製を実施した。精製後、Si 基板上に材料を塗布し、全反射蛍光 X 線測定より不純物濃度を測定した。測定結果から、構成元素以外（基板洗浄のため S 原子（硫酸由来）が検出されている）の不純物は観測されず、半導体レベルでクリーンな材料であることを証明した。

次段階として、プロセス検討を実施した。具体的には、Si 基板上に均質な薄膜を成膜する方法、および、薄膜内の分子配向制御に着手した。その結果、塗布前洗浄工程を綿密に調整することで均質なナノ薄膜の成膜に成功した。また、アニール操作を実施することで、薄膜内の分子配向制御を行う方法を開発した。これらのプロセス開発を経て、マイクロオーダーのデバイス開発を実施した。

開発したデバイスの写真を図 2 に示した。デバイス構造には、微細化・集積化プロセスがある程度確立されている電界効果トランジスタ（FET）構造を採用した。作製した FET について、特性評価を実施したところ、強誘電体に匹敵する高速応答性や、数 V に渡るメモリウィンドウの観測に成功した。今後は、より精密な評価を実施し「単分子誘電体」のポテンシャルを明らかにしていくとともに、微細化・集積化を進める。

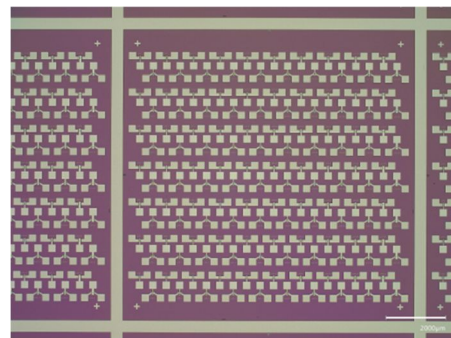


図 2 . 作製した FET の顕微鏡写真。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Manabe Jun, Nishida Kazuki, Zhang Xiao, Nakano Yuki, Fujibayashi Masaru, Cosquer Goulven, Inoue Katsuya, Shimono Seiya, Ishibashi Hiroki, Kubota Yoshiki, Shiga Misaki, Tsunashima Ryo, Tatewaki Yoko, Nishihara Sadafumi	4. 巻 10
2. 論文標題 Gas-Dependent Reversible Structural and Magnetic Transformation between Two Ladder Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 841 ~ 841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10090841	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujibayashi Masaru, Watari Yu, Tsunashima Ryo, Nishihara Sadafumi, Noro Shin ichiro, Lin Chang Gen, Song Yu Fei, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Structural Phase Transitions of a Molecular Metal Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 22446 ~ 22450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010748	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uezu Yuta, Tsunashima Ryo, Tanaka Chiaki, Fujibayashi Masaru, Manabe Jun, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya	4. 巻 93
2. 論文標題 Spin Crossover between the High-Spin and Low-Spin States and Dielectric Switching in the Ionic Crystals of a Fe(II) [2 × 2] Molecular Grid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1583 ~ 1587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200207	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 単分子誘電体膜および単分子誘電体膜の製造法	発明者 西原禎文、藤林将	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-128339	出願年 2020年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 Molecular Memory and Method for Manufacturing Molecular Memory	発明者 S. Nishihara, M. Fujibayashi 他2名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT / 2 0 2 0 / 2 7 6 9 3 0	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 圧電材料及び圧電素子	発明者 西原禎文，栗原英 駿，伊藤（加藤）智 佐都，藤林将	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願 2 0 2 2 - 0 3 2 6 5 2	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------