

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686051

研究課題名(和文)シリコンプロセスとの融合による多機能分子メモリの開発

研究課題名(英文)Development of a multi-functional molecular memory based on current silicon process

研究代表者

早川 竜馬 (Hayakawa, Ryoma)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90469768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,200,000円、(間接経費) 6,360,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、機能性有機分子を量子ドットに用いた多機能単一電子メモリを開発することを目的としている。有機分子へ注入する単一電子トンネル電流を分子軌道によって制御することにより従来の無機材料量子ドットでは実現できない新しい機能を発現できる。初めに有機分子をゲート絶縁膜中に集積化する技術確立し、分子へ注入するトンネル電流を分子軌道によって制御できることを明らかにした。上記の知見を基に異種分子によるトンネル電流の多値制御および光異性化分子による可逆的なトンネル電流の光制御に成功し、従来の無機材料では実現できない新規機能を発現できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a multi-functional single-electron memory, where attractive organic molecules are embedded as quantum dots in a gate insulating layer. If single-electron tunneling can be controlled by energy levels of molecules, new functions, which are not realized in current inorganic quantum dots, would be integrated into current Si-based memory devices. In this study, we established a technique to embed molecules in an insulating layer without destroying them. As a result, we successfully demonstrated single-electron tunneling through molecules embedded in the proposed device structure. The findings brought us two attractive functions, which are multilevel operation of tunneling current by heterogeneous molecules and optical manipulation with diarylethene photochromic molecules. Our achievements suggest that organic molecules possess high potential for a breakthrough in Si-based technology.

研究分野：有機・分子デバイス、シリコンデバイス

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：単一電子メモリ 分子 光 多値

1. 研究開始当初の背景

“More than Moore”や“Beyond CMOS”という言葉に代表されるように現行のSiデバイスを凌駕する新しい機能を有した電子デバイスの開発が必要不可欠である。単分子デバイスはその中の一つに位置付けられる。近年、単分子トランジスタや単分子メモリなど単一分子が電子デバイスとして機能することが報告されている。しかしながら、その開発はナノプローブやナノギャップ電極による単一分子の電気伝導評価など基礎物性評価に留まり、実用プロセスに用いるには程遠いのが現状である。

一方、シリコンデバイスの分野においては次世代のフラッシュメモリの候補の一つとして単一電子メモリが注目されている。単一電子メモリはシリコンやゲルマニウムのナノドットをフラッシュメモリの浮遊ゲートに用いた構造を有している。クーロンブロック効果によりドットへ注入する電荷を単一電子レベルで制御できる。そのため、高集積、超低消費電力、多値動作を兼ね備えた次世代メモリとして期待される。しかしながら、20年以上前に提案されているにも関わらず未だ実現されていない。その最大の問題は量子ドットのサイズを均一に制御することが困難な点にある。

2. 研究の目的

上記に示した背景から、我々は分子の優れた機能を実用プロセスの中で発現すること、さらに単一電子メモリの抱える問題点を解決し従来の無機材料では実現できない新規機能を発現するために”有機分子を量子ドット”に用いた多機能単一電子メモリを提案している。分子を用いる利点は、それ自体、数ナノメートルサイズの均一な粒子であるため、無機材料を用いた場合に問題となるサイズの不均一性が無い。また、フタロシアニンとそのフッ素化分子化合物に代表されるように電子吸引性（あるいは供与性）の置換基を付加することにより、母体となる分子のエネルギー準位を自在に制御することができる。したがって、これらの分子を組み合わせることにより、多値化が実現できる。さらに、フォトクロミズム現象のような分子の持つ光応答性を利用することにより、光で制御できる単一電子メモリが実現できる。

本課題においては、有機分子を壊すことなくゲート絶縁膜中に集積する技術を確立し、一つ一つの分子が量子ドットとして機能するかどうか確認した。単一電子メモリの基本構造である金属-絶縁体-半導体(MIS)構造を一種のトンネル2重接合とみなし、クーロンブロック効果や共鳴トンネリングといった量子効果を発現することを目指した。さら

に、従来のシリコンデバイスでは実現できない異種分子を用いた多値制御や光異性化分子を用いた光制御を実現することを最終目的として行った。

3. 研究の方法

シリコン基板(キャリア濃度: 10^{18} cm^{-3})上に熱酸化により1.2 nmのシリコン酸化膜を形成した。その後、真空蒸着により C_{60} 分子を始め様々な有機分子を基板上に単一分散させた。同条件においてSi(111) 7×7 再構成基板上に分子を蒸着した走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscopy: STM)像から、単位面積当たりの分子数は 10^{13} 個/ cm^2 程度と見積った。その後、原子層堆積装置(atomic layer deposition: ALD)を用いて酸化アルミニウムを3.4 nm形成し、分子を絶縁膜中に埋め込んだMISキャパシタを作製した。酸化アルミニウムの製膜には、原料ガスとして、トリメチルアルミニウムおよび水を用い、基板温度120~140 °Cにおいて行った。最後に電子ビーム堆積装置により20 nmの金電極を形成し、分子を絶縁膜中に内包したトンネル2重接合を作製した。光異性化分子を内包した試料に対しては光照射を行うため透明導電膜である酸化インジウムスズ(ITO)をスパッタ装置により形成した。

電流-電圧測定には半導体デバイスアナライザ(Agilent B1500A)と4端子プローバー(日本オートマテック社)を用い、20 K~300 Kの温度領域において行った。

光異性化分子を用いたトンネル電流の光制御に対しては、光異性化を誘起させる光源としてキセノンランプ(Perkin Elmer Optoelectronics, Cermax lamp)を用いた。紫外光(300~400 nm)照射により閉環体から閉環体、可視光(400~700 nm)照射によって閉環体から開環体へ光異性化させた。紫外光と可視光の光強度はそれぞれ11 mW/cm^2 と72 mW/cm^2 で行った。

4. 研究成果

(1) 金属-絶縁体-半導体トンネル2重接合中における分子を介した単一電子トンネル電流の観測

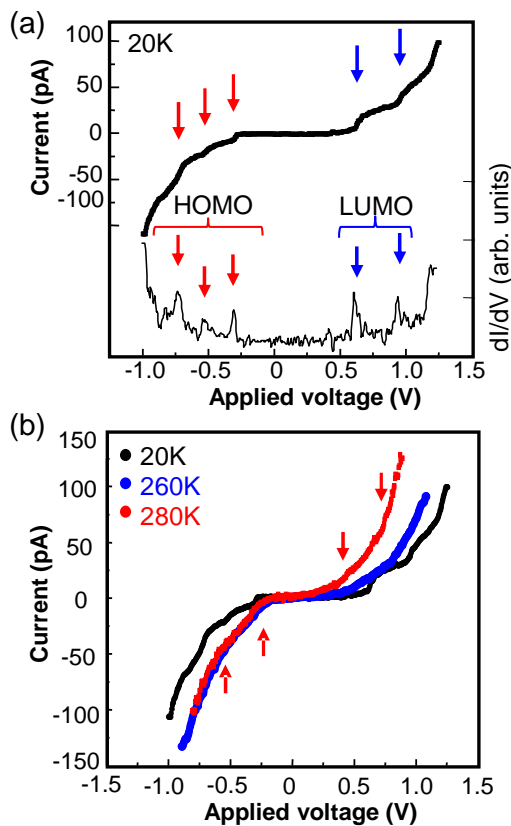
原子層堆積装置(ALD)を用いて酸化アルミニウムを形成することにより分子を壊すことなく絶縁膜中に集積化することに成功した。その結果、単一電子メモリの基本構造であるMIS構造中において分子を介した単一電子トンネル電流を観測することに成功した。代表例として図1(a)に測定温度20Kにおいて C_{60} 分子を量子ドットに用いた場合の電流-電圧特性を示す。電流-電圧特性において

明瞭なステアケースが観測され、 C_{60} が量子ドットとして機能していることが示された。

また、 dI/dV カーブのピークの位置が素子中に埋め込んだ分子のエネルギー準位に非常に良く一致することが分かった。この結果は、本提案素子中で観測された単一電子トンネル電流が共鳴トンネリングによって誘起されていることを示しており、単一電子トンネル電流の閾値を分子準位によって制御できることを示唆している。異なるエネルギー準位を有した異種分子による多値制御や光異性化分子を用いた光制御といった従来のシリコンデバイスでは実現できない新規機能を発現できると期待される。

さらに、単一電子トンネル電流をどの程度の測定温度まで誘起できるか確認するために電流-電圧特性の測定温度依存性を評価した (図 1(b))。その結果、280 K とほぼ室温においても単一電子トンネル電流に起因するステアケースが観測された。測定温度の上昇に伴い不明瞭になっているが、単一電子トンネリングの熱散乱による効果よりも温度上昇に伴う絶縁膜中のリーク電流の増加が支配的な要因である。したがって、絶縁膜の膜質を改善することにより、室温において動作する分子内包単一電子デバイスの実現が期待できる。

図 1. C_{60} 分子を内包した Si-MIS トンネル 2



重接合試料の (a) 電流-電圧特性と (b) 測定温度依存性。

(2) 異種分子によるトンネル電流の多値制御

4-1 において本素子中において誘起される単一電子トンネル電流は分子軌道を介した共鳴トンネル電流として理解できることを示した。上記知見は、異なるエネルギー準位を有する分子を同一絶縁膜中に単分散させることにより、多値制御が可能であることを示唆している。上記課題を実現するために異種分子として銅フタロシアニン ($CuPc$) およびフッ素化銅フタロシアニン ($F_{16}CuPc$) を用いた。上記分子は外殻の水素原子をフッ素原子に置き換えることにより分子骨格を変えることなく 1 eV 程度大きく HOMO と LUMO 準位を変調することができる。

初めにそれぞれの分子を単体で集積した試料を作製し、各分子のエネルギー準位に対応するステアケースが電流-電圧測定において観測できることを確認した。さらに、各分子を共蒸着により絶縁膜中に分散させた試料において、それぞれの分子準位に起因するステアケースを観測することに成功した (図 2)。 dI/dV カーブから得られたピーク電圧位置を横軸に、縦軸に観測された回数をプロットしたヒストグラムにおいても各分子の HOMO と LUMO に対応するピークの重ね合わせとして解析でき、それぞれの分子が独立した量子ドットとして機能することが分かった。本成果は分子の多様な組み合わせにより幾通りもの多値制御が可能になることを示しており、無機材料ではできない特徴の一つを示すことができた。

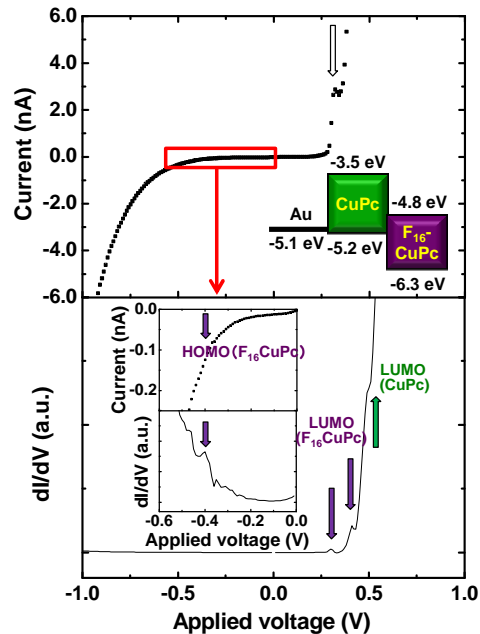


図 2. $CuPc$ および $F_{16}CuPc$ を共蒸着した試料における電流-電圧特性。

(3) ジアリアルエテン分子を用いたトンネル電流の光制御

光照射による単一電子トンネル電流の可逆的な制御を目指して、光異性化分子として知られるジアリアルエテンを量子ドットに用いた。光によって閾値電圧が可逆的に制御できれば無機材料では実現できない分子ならではの利点になる。さらに、光異性化分子は光を切った後もその構造を維持するため光メモリとして機能する。

図3にジアリアルエテン分子を絶縁膜中に集積化した試料の電流-電圧特性を示す。可視光を照射し、ジアリアルエテン分子を開環体にした試料において単一電子トンネル電流を観測した。さらに、紫外および可視光照射により、閾値電圧を可逆的に変化させることに成功した。この現象は、 dI/dV カーブの詳細な解析からジアリアルエテン分子の開環及び閉環体に起因する分子の割合が変化することによって生じていることが明らかになった。また、光照射の後も閾値電圧は変化せず、光メモリ機能を示した。これらの結果は絶縁膜中においてもジアリアルエテンの光異性化が誘起できることを明確に示している。

上記に示す成果は従来の無機材料では実現できない有機分子を用いる利点である。

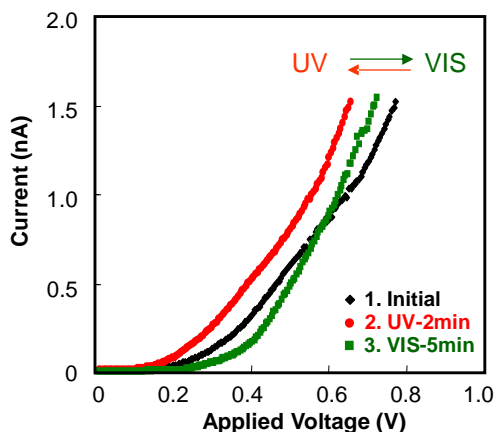


図3. ジアリアルエテン分子を量子ドットにも用いた試料におけるトンネル電流の光制御。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Hoon-Seok Seo, Ryoma Hayakawa, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, Multilevel operation of resonant tunneling with binary molecules in a

metal-insulator-semiconductor configuration, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 118, 2014, pp. 6467-6472
DOI: 10.1021/jp411386s

- ② Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Mtsuda, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, Photoisomerization-induced manipulation of single-electron tunneling for novel Si-based optical memory, ACS Appl. Matter. Interfaces, 査読有, Vol. 5, 2013, pp. 11371-11376
DOI: 10.1021/am403616m

- ③ Ryoma Hayakawa, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama, Optically- and electrically-driven organic thin film transistors with photochromic diarylethene channel layers, ACS Appl. Matter. Interfaces, 査読有, Vol. 5, 2013, 3625-3630
DOI: 10.1021/am400030z

[学会発表] (計11件)

- ① Ryoma Hayakawa, Photoisomerization-induced manipulation of single-electron tunneling in a silicon-based double tunnel junction, MANA international symposium 2014, 2014年3月5日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)
- ② Ryoma Hayakawa, Optically- and electrically-driven organic thin film transistors with diarylethene channel layers, ECME2013, 2013年9月3日, Imperial College London Great Hall (London, United Kingdom)
- ③ Ryoma Hayakawa, Integration of molecular functionalities into Si-based devices, NIMS conference 2013, 2013年7月1日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)
- ④ Ryoma Hayakawa, Optically- and electrically-driven dual-gate transistor with diarylethene channel, ICNME2012, 2012年12月12日, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫県淡路市)
- ⑤ Ryoma Hayakawa, Single-electron tunneling via molecular quantum dots in a silicon-based device configuration, ICEAN 2012, 2012年10月22日, Mercure hotel (Brisbane, Australia)

- ⑥ 早川 竜馬、光異性化チャンネルを用いた光-電界ゲートトランジスタの開発、第73回応用物理学学会学術講演会、2012年9月11日、愛媛大学城北地区・松山大学文京キャンパス（愛媛県松山市）
- ⑦ 早川 竜馬、Room temperature observation of single-electron tunneling via fullerene quantum dots in a Si-based device structure、第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2012年9月5日、東北大学百周年記念会館川内萩ホール（宮城県仙台市）
- ⑧ Ryoma Hayakawa、Single-electron tunneling through molecular dots embedded in a metal-insulator-semiconductor structure、ICSNN 2012、2012年7月22日、Maritim hotel & internationals congress center Dresden (Dresden, Germany)
- ⑨ 早川 竜馬、Siプロセスとの融合による分子ドット単一電子メモリの開発、第26回高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、2011年11月21日、つくばセミナーハウス（茨城県つくばみらい市）
- ⑩ Ryoma Hayakawa、Single-electron tunneling via molecular quantum dots embedded in a metal-insulator-semiconductor structure、MNC 2011、2011年10月26日、全日空ホテル（京都府京都市）
- ⑪ Ryoma Hayakawa、Single-electron tunneling via molecules embedded in a metal-insulator-semiconductor structure、ECME 2011、2011年9月7日、L' Illa Diagonal (Barcelona, Spain)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川 竜馬 (HAYAKAWA, Ryoma)

(独)物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90469768