

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：55501

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14477

研究課題名（和文）単分子誘電体によるメモリ素子の開発および特性評価

研究課題名（英文）Fabrication and Evaluation of Memory Device embedded with Single Molecule Electret

研究代表者

藤林 将 (Fujibayashi, Masaru)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：30846952

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、単分子内のイオン移動機構を利用することで恰も強誘電体のようにふるまう分子「単分子誘電体」を用いたメモリデバイスの開発に着手した。この材料は分子一つ一つが不揮発性メモリとして振る舞うことができるため、既存の材料を超越した超高密度不揮発性メモリの開発が期待されている。本研究では、「単分子誘電体」のメモリ特性評価を加速させるため、横型トランジスタを採用した。作製した素子に「単分子誘電体」を成膜し特性評価を実施したところ、「単分子誘電体」がメモリとして駆動することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoTが加速する現代社会において、高密度不揮発性メモリの需要が高まっている。高密度不揮発性メモリはビッグデータを格納することに留まらず、不揮発性による消費電力の削減が可能である。しかしながら、これらの条件を満たすメモリ材料は限られており、新規材料の台頭が求められている。本研究では、上記の条件を満たす材料として注目されている「単分子誘電体」を用いたメモリの開発に着手した。研究期間を通して「単分子誘電体」がメモリとして駆動することを見出し、高密度不揮発性メモリの実用化に向け重要な成果を得た。

研究成果の概要（英文）：In our works, the development of memory devices based on Single-Molecule Electret (SME) was carried out. SME behave like a ferroelectrics within a single molecule by utilising ion transfer mechanisms. Since each molecule of SME can work as a non-volatile memory, thus, the development of ultra-high density non-volatile memory is expected. In this study, the lateral-type transistor was employed to accelerate the evaluation of memory properties of the SME. The SME film was coated by cast procedure and the memory properties was evaluated. Our results revealed that the SME can be driven as a non-volatile memory.

研究分野：機能物性化学

キーワード：不揮発性メモリ 強誘電体 単分子 トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

ビッグデータ活用やIoT産業が急速に進み5Gや6Gが提唱される現代社会では、高速応答・高記録密度・低消費電力の3拍子が揃った高性能不揮発性メモリが求められている。この様な背景の中、強誘電体型不揮発性メモリは高速応答・低消費電力を達成し夢のメモリとして注目を浴びた一方、材料の微細化限界に依存した低記録密度のため主役の座を退いた(記録密度限界は、1 Tbit/inch²と算出されている)

【図1】。この問題を解決するため、デバイス業界では多層化や熱アシスト技術などによる工夫が成されているが、材料の抜本的な解決には至っていない。

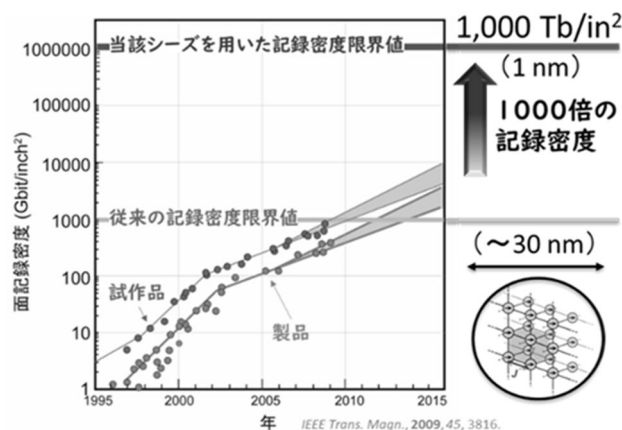


図1. 不揮発性メモリの記録密度限界推移

この様な背景の中、我々は従来の常識を打破し、単一分子で強誘電体的な振舞いを示す「単分子誘電体」の開発に世界で初めて成功した。この分子は、従来の発現機構とは異なり単分子が物性を発現するため、既存の記録密度限界に支配されず超高記録密度次世代不揮発性メモリの開発に繋がる(理論的な記録密度限界は、従来の記録密度を1000倍上回る1000 Tbit/inch²と算出されている)。実際、10 nmの「単分子誘電体」薄膜を実装した電界効果トランジスタ型メモリのプロトタイプを作製したところ、ドレイン電流の履歴減少(メモリウィンドウ)が観測され、メモリとして駆動することを明らかにした【図2】

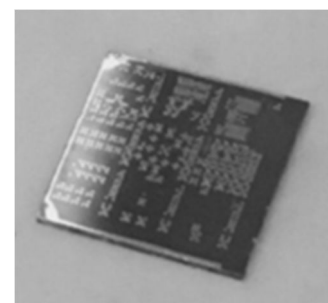


図2. SiO₂/Si上に作製したメモリデバイスの顕微鏡写真。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、電場によって分子内のイオン移動を誘起することで、恰も強誘電体の様な分極ヒステリシスや自発分極を示す分子の開発に成功した。この「単分子誘電体」は、一つ一つの分子がメモリとして駆動するため、従来の記録密度を超越した超高密度メモリの開発が期待される。本研究では、単分子誘電体メモリの実用化を目指し、研究目標：最適なメモリ特性を示す「単分子誘電体」の選定、研究目標：実用化に適した材料への改良、を達成する。

3. 研究の方法

本研究では、高速応答・低消費電力・超高密度の超高性能が期待される単分子誘電体メモリの実用化に向け、研究目標：最適なメモリ特性を示す「単分子誘電体」の選定、研究目標：実用化に適した材料への改良、を達成する。そこで、「単分子誘電体」のメモリ特性を評価するため、「単分子誘電体」を塗布することでのみメモリ特性評価を可能とする横型トランジスタ（通常の電界効果型トランジスタを 90 度回転させ

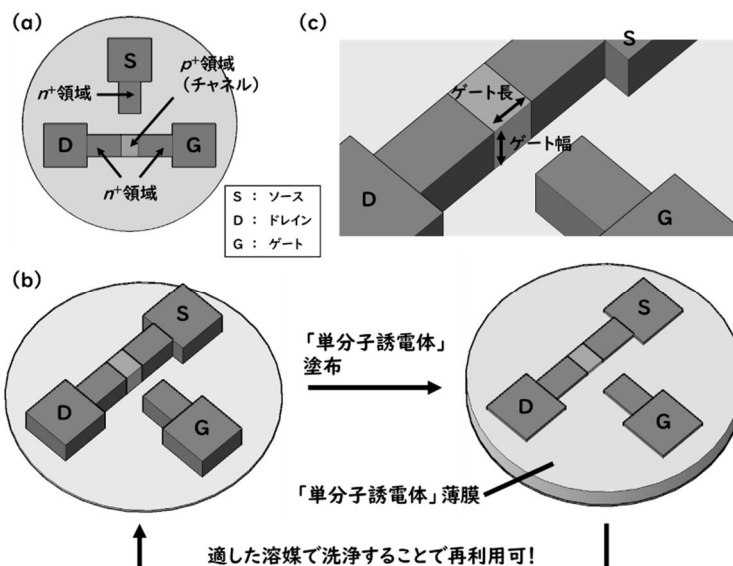


図3.(a)横型トランジスタ上面イメージ図。(b)「単分子誘電体」を塗布する工程のイメージ図。ソース・ドレイン部を構築した後、「単分子誘電体」を塗布することでデバイスが完成する。また、適した溶媒で基板を洗浄することにより再利用が可能となり、大幅な時間短縮が可能となる。(c)チャンネル部の拡大図。

た構造)を着想した【図3】。横型トランジスタ構造を用いることで、「単分子誘電体」薄膜を塗布することでのみメモリ特性評価を可能とし、実用化に向けた圧倒的なブレイクスルーに繋がる。本研究では横型トランジスタに「単分子誘電体」薄膜を成膜し、目標達成を狙った。

4. 研究成果

作製した横型トランジスタに「単分子誘電体」薄膜を塗布した。成膜はキャスト法を応用し、キャスト時の湿度をコントロールすることで、結晶性のある薄膜の成膜に成功した。カウンターカチオンや包接イオンを交換しながら最適な分子構造を選定したところ、 $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Tb}^{3+}$

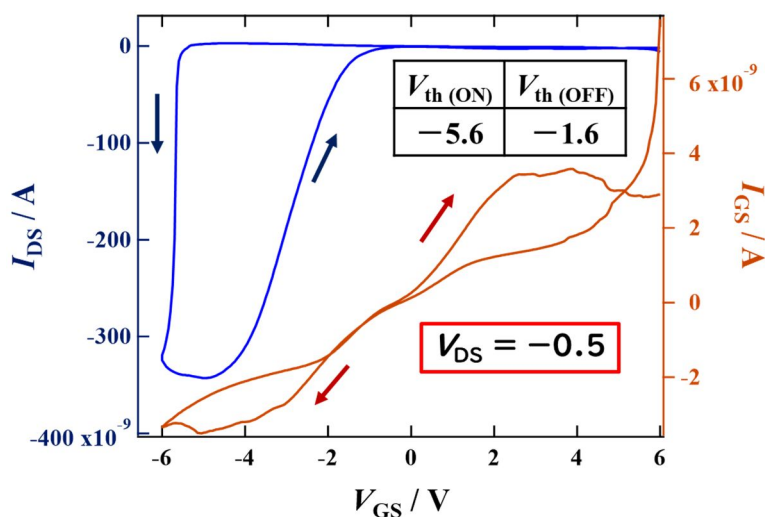


図4.ゲート長10 μm 、ゲート幅200nm、{Tb POM}膜幅1 μm に設定した素子の $V_{GS} - I_{DS}$ 特性評価

ことでメモリ特性の観測に成功した。成膜後のトランジスタについて、半導体パラメータアナライザ(4200A、Keithley社製)を用いて $V_{GS} - I_{DS}$ 特性を評価した。尚、測定は真

空中で実施した。今回、n型-SOI基板を用いたため、トランジスタpn接合により形成されており、ゲート電圧 $< 0\text{ V}$ 、ドレイン電圧 $< 0\text{ V}$ の領域で、トランジスタ特性が観測される。測定結果の抜粋として、ゲート長 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、ゲート幅 200 nm 、{Tb-POM}膜幅 $1\text{ }\mu\text{m}$ に設定した素子について図4に示した。

ゲート電圧の最大値を ± 6

V、ドレイン電圧を -0.5 V に設定し評価したところ、ゲート電圧の掃引に対するドレイン電流の履歴曲線(メモリウィンドウ)を観測することに成功した。特に、このメモリウィンドウは 3 V 以上の広域に渡って開窓していた。加えて、ゲート電流から強誘電体に特徴的な分極反転に伴う電流応答が観測され、ゲート電圧の掃引によって{Tb-POM}の分極反転が誘起されていることが示唆された【図4】。次段階として、同素子について温度依存性測定を実施した。測定は 270 K から 450 K の範囲で行い、一度基板を 270 K まで冷却した後、昇温過程で測定を実施した【図5】。ゲート電圧の最大値は $\pm 6.0\text{ V}$ 、ドレイン電圧は -0.5 V に設定した。その結果、全ての温度範囲でトランジスタ特性、及び、明確なメモリウィンドウを観測することに成功した。各温度における閾電圧をプロットしたところ、温度の上昇に伴い閾電圧が低電圧側にシフトする傾向が得られた。「単分子誘電体」における分子内イオン移動は熱活性化型(温度が高くなるほど、イオン移動に伴う活性化障壁が低下し、より低電圧でイオン移動が誘起される)であり、イオン移動に必要な電圧が小さくなるためであると考察した。

次段階として、繰り返し電圧印加に対する Endurance 評価を実施した。測定装置の都合上、 500 回の繰り返し測定に対する結果を図6に示し、ON、OFF 閾電圧の推移から素子へのダメージを観察した。測定の結果、 500 回測定時点においても明確なON、OFF 閾電圧差を示しており、メモリウィンドウが保持されていた。1回目のデー

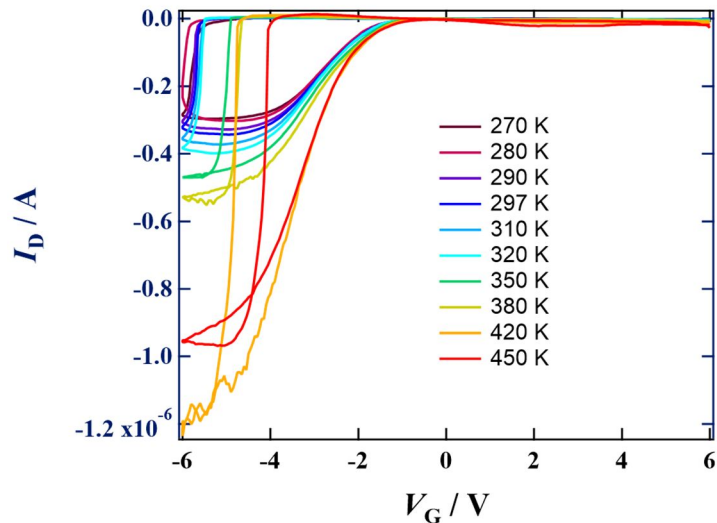


図5 . 温度依存性評価結果。

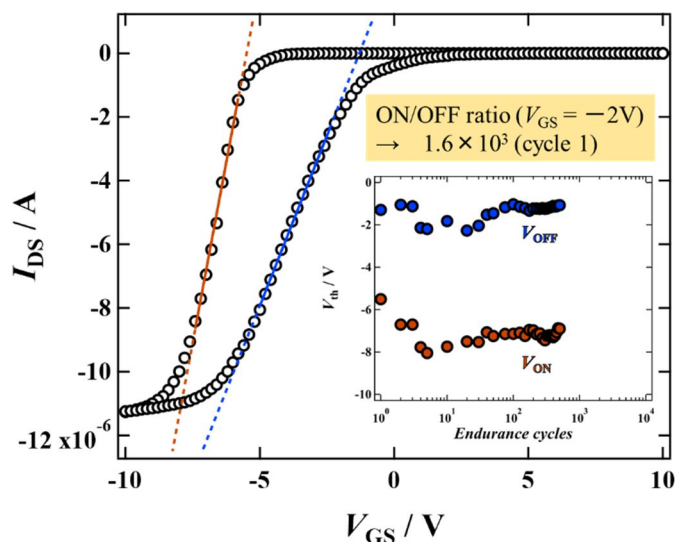


図6 . ゲート長 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、ゲート幅 200 nm 、{Tb-POM}膜幅 $1\text{ }\mu\text{m}$ に設定した素子の Endurance 評価結果。

タと500回目のデータについて閾電圧の推移に着目すると、極端な減衰は観測されておらず以降も同様な変化を示すことが期待される。また、ドレイン電流のON/OFF比については 10^3 程度を保持していた。

以上の結果より、本研究では横型トランジスタを用いて「単分子誘電体」メモリを作製することで、「単分子誘電体」のメモリ特性について明らかにした。特に、温度依存性・サイクル性などの評価を実施したことで、メモリとして「単分子誘電体」が有用であることを示した。これらの成果をもって、我々は2023年6月に大学発スタートアップとして株式会社マテリアルゲートを設立した。現在、研究代表者は技術顧問として同組織に参画しており、今後は産学連携を強化しながら研究を継続し、「単分子誘電体」メモリの実用化を目指す。

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 Wu Dong-Fang, Takahashi Kiyonori, Fujibayashi Masaru, Tsuchiya Naoto, Cosquer Goulven, Huang Rui-Kang, Xue Chen, Nishihara Sadafumi, Nakamura Takayoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Fluoride-bridged dinuclear dysprosium complex showing single-molecule magnetic behavior: supramolecular approach to isolate magnetic molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21280 ~ 21286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA04119G	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 Manabe Jun, Sako Nagisa, Ito Mizuki, Fujibayashi Masaru, Kato Chisato, Cosquer Goulven, Inoue Katsuya, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki, Shimono Seiya, Ishibashi Hiroki, Kubota Yoshiki, Nishihara Sadafumi	4. 巻 26
2. 論文標題 Irreversible Structural Phase Transition in [(9 triptycylammonium) ([18]crown 6)][Ni(dmit) ₂]: Origin and Effects on Electrical and Magnetic Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202300449	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 Matsumoto Daiki, Tanaka Chiaki, Fujibayashi Masaru, Nishihara Sadafumi, Takahashi Kiyonori, Nakamura Takayoshi, Akutagawa Tomoyuki, Masuya-Suzuki Atsuko, Tsunashima Ryo	4. 巻 25
2. 論文標題 Crystallographic and dielectric studies of tetrahedral {NH ₄ @Fe ₄ } crystallized with halomethane molecules	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4793 ~ 4797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CE00429E	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6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤林将、中野佑紀、加藤智佐都、雨宮嘉照、寺本章伸、西原禎文
2. 発表標題 単分子誘電体を実装した横型トランジスタの作製
3. 学会等名 2022年度 応用物理・物理学会系 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaru Fujibayashi, Yuki Nakano, Chisato Kato, Yoshiteru Amemiya, Akinobu Teramoto, and Sadafumi Nishihara
2. 発表標題 Fabrication and Evaluation of Memory Properties of Lateral-type FET with Preyssler-type Polyoxometalates
3. 学会等名 ICPAC KK 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaru Fujibayashi, Yuki Nakano, Chisato Kato, Yoshiteru Amemiya, Akinobu Teramoto, and Sadafumi Nishihara
2. 発表標題 Establishment of novel type of non-volatile memory devices with single-molecular electret
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Fujibayashi, Sadafumi Nishihara
2. 発表標題 Concept and Fabrication of Non-Volatile Memory on Single-Molecule Electret
3. 学会等名 Pre-Xmas Meeting 2023 of EPSRC-JSPS Core-to-Core Collaboration Program International Network on Polyoxometalate Science for Advanced Energy Materials (INPOMs)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Fujibayashi
2. 発表標題 Dielectric Properties of Basket-Shaped Polyoxometalate Grafted with n-Butyl Moieties
3. 学会等名 ICPAC (International Congress on Pure & Applied Chemistry) Bali 2022, バリ島 (インドネシア) (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Basket型ポリオキシメタレートの構造変形に伴う誘電特性
2. 発表標題 藤林 将
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会(2024)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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