

「ペタビット時代を支える革新的分子ストレージ技術の確立」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：西原 禎文

1. 研究のねらい

ビッグデータ活用やIoT産業の活性化が進む中、大容量ストレージへの需要は日々高まっている。一方で不揮発性メモリの記録密度は、熱揺らぎによる情報記録消失の問題から、既に頭打ちの状況にあり、解決の糸口さえ掴めない難題として立ちはだかっている。このような背景の中、我々は単一分子で恰も強誘電体の様な振る舞いを示す「単分子誘電体」の開発に、世界で初めて成功した。

「単分子誘電体」は、図1aに示す無機金属酸クラスター分子(プレイスラー型ポリオキソメタレート分子)において観測された。この分子は30個のタングステン、110個の酸素、5個のリン原子からなるドーナツ型の強固な無機フレーム構造を有している。さらに、分子内部には筒状の空洞があり、その中に1つの金属イオン(陽イオン)が格納されている。この分子に格納された金属イオンは、空洞の中心からずれた2箇所の安定サイトのどちらか一方に存在している【図1a】。このとき、分子は金属イオンの停止サイトに依存した分子分極を有しており、イオンが他方のサイトに移動することで分極の反転が起こる【図1b】。このイオン移動にエネルギー障壁が存在するとき、障壁よりも十分低い温度域ではイオンが移動できなくなる為に、分子分極が凍結する【図1c】。

一方、この温度域で電場を印加すると、イオン移動を強制的に誘起することが可能となり、電場による分極反転(イオン移動)を実現できる。実際、この材料は強誘電秩序を示さないにも関わらず【図1d】、室温以上で強誘電体の性質である分極ヒステリシス(メモリ効果)

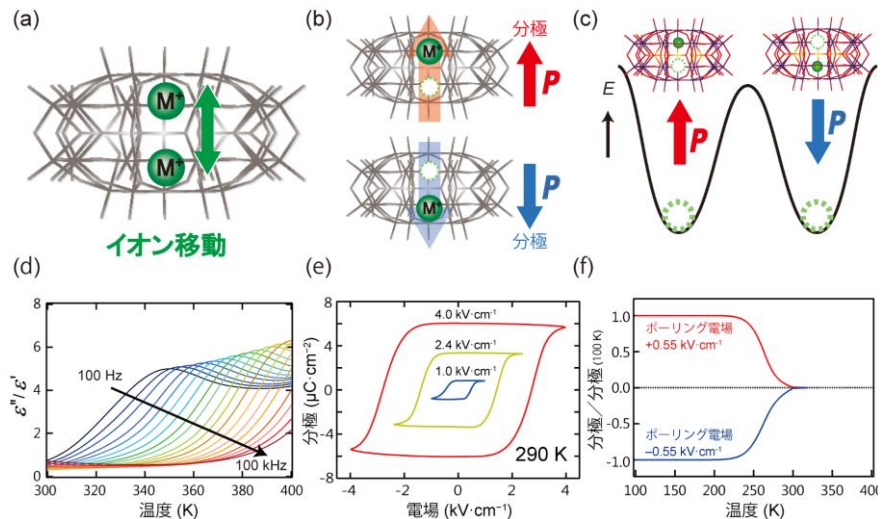


図1. (a)「単分子誘電体」の分子構造。分子内部には2箇所の等価な M^+ イオン安定サイトが存在し、そこに1つの金属イオン(M^+)が格納されている。(b) M^+ イオンの停止サイトによって、分極が反転する様子。(c) 2つのサイト間にはエネルギー障壁が存在し、分極二極小ポテンシャル構造を形成している様子。(d) M^+ として Tb^{3+} を用いた $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ の誘電損失(虚部/実部)の温度依存性。(e) $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ の分極-電場曲線。室温で分極ヒステリシスが観測されている。(f) $[Tb^{3+}P_5W_{30}O_{110}]$ を用いた電界ポーリング処理後の自発分極測定結果。

果)【図1e】や自発分極【図1f】を示す。以上の結果、本材料は単分子として強誘電的な性質を発現していることを明らかにし、我々はこの物質を「単分子誘電体」と名付けた。この「単分子誘電体」を不揮発性メモリとして応用できれば、これまで限界と考えられていた不揮発性メモリの記録密度を更に1000倍以上向上させることが可能となり、ペタビット時代を支える革新的な分子ストレージング技術の実現が期待される。本研究では、「単分子誘電体」メモリの実用化を見据え、「単分子誘電体」の材料改良、及び、メモリデバイスへの実装を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、単分子で電気的なメモリ効果を示す分子「単分子誘電体」を実装したメモリデバイスの実用化を見据え、4つの研究目標を設定し、実施した。

研究目標①「実用化を視野に入れた記録保持温度の向上」では、不揮発性メモリの記録保持温度の向上を目指し、化学的アプローチによる材料改良を行った。具体的な成果の一つとして、ポリオキシメタレートに包接されたイオンを選択することで、既存の記録保持温度を50K以上向上させることに成功した。また、新たな「単分子誘電体」の開発による記録保持温度の向上も達成した。研究目標②「微細化プロセスに適した材料改良」では、メモリデバイスの作製プロセスに適合した材料改良を行った。具体的には、「単分子誘電体」の電荷中和に用いるカウンターカチオンを目的ごとに選択することで、作製プロセスにマッチした材料改良を進めた。まず、陽イオン交換樹脂を用いたイオン交換と、複数回の再結晶化を行うことで、半導体プロセスで問題となる材料中のコンタミ(K^+)を完全に除去することに成功した。加えて、カウンターカチオンを有機カチオンへと交換することで、材料の疎水／親水性のコントロール手法を確立した。研究目標③「微細化による超高密度分子誘電メモリの創出」では、実際に「単分子誘電体」を実装したメモリデバイスの作製に取り組んだ。その結果、マイクロオーダーで良質なメモリ特性(メモリウィンドウ、記録保持、ON/OFF 比など)を示す素子の作製に成功した。本段階は現在も継続して研究開発を進めており、今後、更なる微細化を目指していく。研究目標④「超ビッグデータに基づく革新的なコンピューティング技術の創出」では、当該さがけ領域の中で多くの議論を重ね、新たなデバイス展開への指針を得た。

上記の様に本研究では、材料改良～デバイス作製までの一連の流れを確立し、「単分子誘電体」の実用化に向け有用な成果を得た。特に、今回立案したデバイス作製プロセスは将来的な微細化、集積化工程においても活用可能であることから、今後、研究の加速が期待される。当該プロジェクト終了後は、デバイスの更なる微細化工程を進めると共に、初期集積化工程に着手する。集積化工程確立後は、「単分子誘電体」集積化デバイスプロトタイプを作製し、企業との共同研究など社会実装に向けたプロセスを開始する。

(2) 詳細

研究目標①：実用化を視野に入れた記録保持温度の向上

「単分子誘電物性」は分子内のイオン移動によって分極反転が起こることで発現する。従って、イオン移動を抑制するように分子改良を行うことで、記録保持温度を上げることが可能となる。言い換えると、イオン移動が起こりにくくなれば、記録保持温度が上昇すると考えられる。実際、内包イオンを種々のランタノイドイオンに変更した時、イオン半径が大きくなるに伴ってイオン移動障壁が上昇していた。従って、より大きなイオン半径を有するイオンに置換することで、記録保持温

度の向上を狙った。具体的には、Na⁺イオンを包接した分子について合成し、材料の誘電率-温度測定、及び各温度での分極-電場測定を行うことで記録保持温度を算出した(以降、Naイオンを包接した分子を{Na⁺ POM})と表記する)。

合成した{Na⁺ POM}の結晶粉末を圧縮したペレット試料を用いてインピーダンス測定を実施した。その結果、460 K以下で明確な強誘電体転移は観測されなかった。一方、得られた結果を周波数ごとに誘電損失(tan δ)と温度でプロットしたところ、350-450 Kに誘電分散が出現した。アレニウスプロットより、エネルギー障壁1.25 eV、ブロック温度327 Kと算出され、これはTb³⁺イオンを包接した分子(以降、{Tb³⁺ POM})と表記する)に比べて大きな値を示した(エネルギー障壁0.96 eV、ブロック温度286 K)。

次に、{Na⁺ POM}のペレット試料を用いて、P-E測定を実施した。電場掃引速度を0.1 Hz、外部電場の最大値を±3.3 kV·cm⁻¹として測定したところ、332 K以上で明確な分極ヒステリシスが観測され、357 Kで最大

の自発分極値3.9 μC·cm⁻²を示した【図2】。この結果について、横軸を温度、縦軸を分極値として、{Na⁺ POM}と{Tb³⁺ POM}を比較した【図3b】先行研究において、{Tb³⁺ POM}は、290 Kでz残留分極の最大値を示している。Tb³⁺イオンよりもイオン半径の大きなNa⁺イオンを用いることで、57 Kもの記録保持温度の向上に成功した($r_{Tb} = 0.923 \text{ \AA}$, $r_{Na} = 1.02 \text{ \AA}$)。

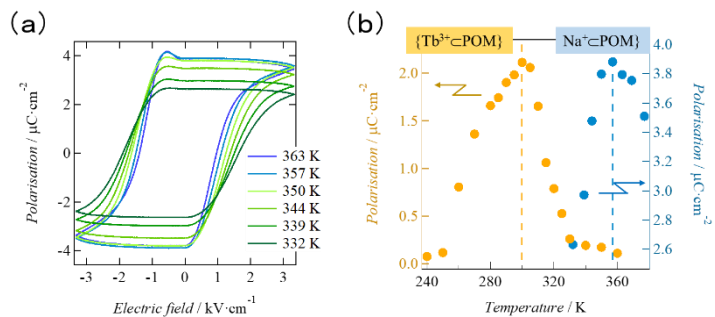


図2. (a) {Na⁺ POM}のペレット試料を用いて測定したP-E測定の結果。室温以上の領域において、強誘電体に類似した分極ヒステリシスが観測された。(b) {Na⁺ POM}、及び、{Tb³⁺ POM}の残留分極の温度依存性比較。(黄色: {Tb³⁺ POM}、青色: {Na⁺ POM})。

研究目標②：微細化プロセスに適した材料改良

工業化プロセスでは水洗工程を多用するため、有機溶媒にのみ可溶性材料設計を目指した。加えて、単分子誘電体のカウンターカチオンであるカリウムイオン(K⁺)が、半導体におけるリーク成分として働くことから、カリウムイオンの完全除去が半導体プロセスに本材料を導入する為の課題となった。そこでカウンターカチオンを有機カチオンに交換し K⁺フリーな材料作製を行った。初段階として K⁺イオンを完全に除去するため、陽イオン交換膜を用いて K⁺を完全に除いた。全反射蛍光 X 線分析装置(TXRF)を用いてイオン種の分析を行ったところ、構成元素以外の元素は検出限界以下であり、コンタミの完全な除去に成功した。K⁺イオン除去後、有機カチオンに交換した材料を作製した。作製した試料をアセトニトリルに溶解後、Si ウエハー上に成膜し、水に対する溶解性を評価した。ウエハー表面は撥水性を示し、透過型電子顕微鏡で観察すると浸水前後の膜厚に変化はなかった。以上より工業化プロセスに最適な材料作製に成功し、当初の目的を達成した。

研究目標③：微細化による超高密度分子誘電メモリの創出

「単分子誘電体」を実装したメモリデバイスについて、既存のC-MOSプロセスと親和性を得るため、「単分子誘電体」の塗布工程、及び、エッチング工程に注力し、新規プロセスを構築した。メモリデバイスの構造には、将来的な集積化工程を見据え、電界効果型トランジスタ構造(FET)を採用した。

実際に、作製したメモリデバイスプロトタイプを図3に示す。今回、ゲート長(L)、ゲート幅(W)をマイクロオーダーで調整し、4インチp型Si基板内にメモリデバイスを作製した。作製したメモリデバイスについて、トランジスタ特性($V_{GS}-I_{DS}$, $V_{DS}-I_{DS}$)を評価した。図5には評価結果の抜粋として、

$L=10\mu\text{m}$, $W=25\mu\text{m}$ に設計した素子について測定した $V_{GS}-I_{DS}$ の評価結果を示した【図5a】。また、比較として、「単分子誘電体」を含まないトランジスタについても併せて示した【図5b】。尚、 V_{DS} は0.1 Vに固定した。その結果、「単分子誘電体」を実装した素子にのみ、 V_{GS} の掃引に対する V_{DS} の履歴現象(メモリウィンドウ)が観測された。以上の結果、「単分子誘電体」がメモリとして駆動することが明らかになり、トランジスタ内で「単分子誘電体」の配向制御に成功していることが示唆された。加えて、 $V_{GS}=0.4\text{V}$ (図5a中、黒点線)におけるON/OFF比は 10^6 乗程度であることが明らかになり、市販の強誘電体メモリと比較しても良好な性質を示した。次に、トランジスタの記録保持時間について評価した。現在は測定用のプログラムを改良し、より詳細な評価ができるように調整している。

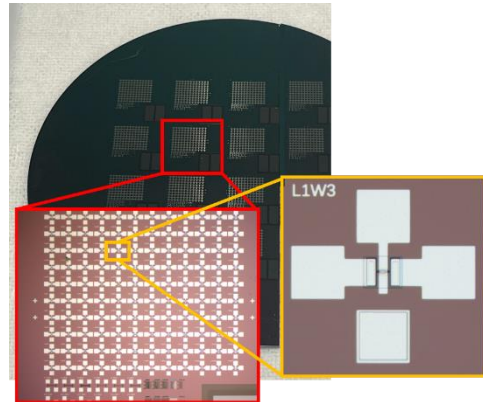


図4. 実際に作製したメモリデバイスの顕微鏡写真

研究目標④：超ビッグデータに基づく革新的なコンピューティング技術の創出

本研究において開発した「単分子誘電体」は、既存の強誘電体とは全く異なる機構で分極ヒステリシスを発現することから、従来の不揮発性メモリの記録密度限界を大きく上回る可能性が示唆されている。一方で、新しい物性材料であるが故、多くの未解明な物性も明らかになり、デバイス作

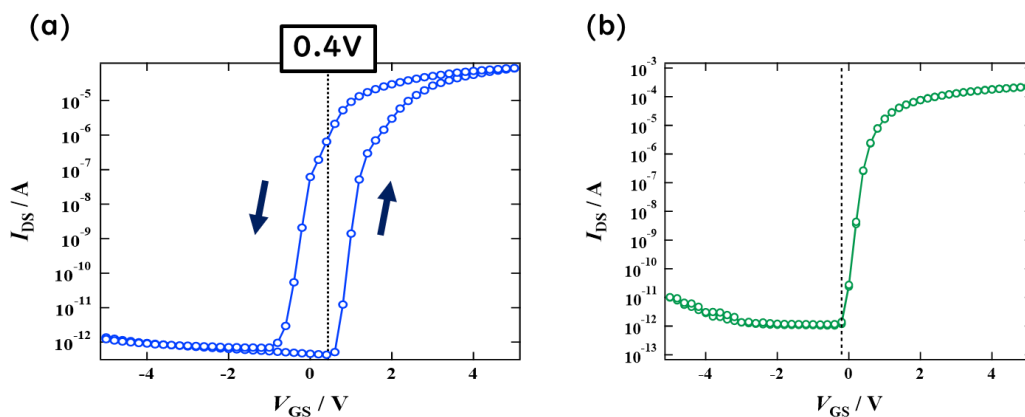


図5. $V_{GS}-I_{DS}$ 評価結果。(a)「単分子誘電体」を実装した素子、(b)同様のプロセスで作製した「単分子誘電体」を実装していない素子、の評価結果

製まで困難を極めた。しかし、これらの新規物性に対し、新たなメモリへの可能性について領域内で議論を重ねること、新たな可能性を見い出すことができた。

3. 今後の展開

上記の様に、本研究では実用化に向けた材料改良とデバイス作製プロセスの構築、及び、メモリ特性を示す素子の開発に成功した。今後は、素子の更なる微細化と集積化工程に着手する。また企業へのタッピング、及び、共同研究環境の構築にも努める。具体的には、初期集積化を完了した「単分子誘電体」デバイスを企業へと持ち込み、ファブでのプロセス実施の可否や外部機関による性能検証などを進める。これらに加え、「単分子誘電体」メモリを基軸とした大学発ベンチャーの設立に着手する。既に起業時の体制やベンチャーキャピタルとの関係構築を終えており、2022年度内のベンチャー設立を計画している。最終的には「単分子誘電体」メモリの社会実装に向けて精力的に進めていく。

4. 自己評価

研究代表者の開発した「単分子誘電体」は、従来の微細化限界を超越する超微細メモリデバイスへの期待から、新聞やメディアなど多岐に渡る注目を浴びてきた。今回、本さがけ領域内で実施した研究成果は、「単分子誘電体」メモリの社会実装に向け核となる役割を果たし、研究目標を高い水準でクリアしたと認識している。今後は社会実装に向け、集積化工程を中心に研究を進め、2022年度中のベンチャー企業設立を目指す。今回得られた成果により、「単分子誘電体」メモリのコンセプトが揺るぎないことを立証することに成功した。これにより、今後「単分子誘電体」メモリのプロトタイプ作製が進むことで、半導体業界に新たな一手を打つことができると確信している。以上、本さがけ領域での研究目標である革新的なコンピューティング技術の創出にハード面から貢献できたと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:22件

1. S. Nishihara, "Welcome to the single-molecule electret device", <i>Nature Nanotechnol.</i> , 15 , 966-967 (2020).
当該論文は、申請者が開発した「単分子誘電体」を実装した単分子メモリに関する解説論文である。研究代表者が <i>Nature Nanotechnology</i> 誌から当該分野の Leading Researcher として解説を依頼され、執筆したものである。
2. 伊藤(加藤)智佐都, 西原禎文, 「単分子誘電体」の開発, 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター, <i>LPM Lett.</i> , 25 , 20-23 (2021)
当該論文は「単分子誘電体」の物性発現機構に関する日本語解説と今後の展開について記したものである。
3. 藤林将, 西原禎文, 「単分子誘電体」の開発, <i>MRS-J NEWS</i> , 32 (2), 4-5, (2020)
当該論文は「単分子誘電体」の物性発現機構に関する日本語解説記事である。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 3 件(特許公開前のものも含む)

1	発明者	西原禎文、藤林将
	発明の名称	分子メモリおよび分子メモリの製造方法
	出願人	広島大学
	出願日	2020/7/16
	出願番号	特願 2021-543643, 米国 17/639579
	概要	本特許は、「単分子誘電体」の包接イオンを交換することで、狙った記録保持時間へと調整可能な手法を開発した発明である。
2	発明者	西原禎文、藤林将
	発明の名称	単分子誘電体膜および単分子誘電体膜の製造方法
	出願人	広島大学
	出願日	2020/7/29
	出願番号	特願 2020-128339
	概要	本特許は、「単分子誘電体」薄膜の製造法法に関するものであり、成膜後、アニール処理を施すことで分子配向の揃った膜を作製する手法を開発した。
3	発明者	西原禎文、栗原英駿、伊藤(加藤)智佐都、藤林将
	発明の名称	圧電材料及び圧電素子
	出願人	広島大学
	出願日	2022/3/3
	出願番号	特願 2022-032652
	概要	本特許では、「単分子誘電体」に一定圧力を印加することで、継続的に放電し続けることを見出し、従来の圧電体とは異なることを明らかにした発明である。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】

1. 衛藤細矢記念賞, 公益財団法人双葉電子記念財団, 「室温で駆動する不揮発性単分子誘電メモリの開発」, 2022 年 7 月
2. 村川・難波技術奨励賞, 社団法人山陽技術振興会, 「超高密度不揮発性メモリに資する単分子誘電体の開発」, 2022 年 5 月
3. 広島大学学長表彰, 広島大学, 「単分子誘電体の開発」, 2021 年 11 月 6 日
4. ひろしまベンチャー育成賞(金賞), 公益財団法人ひろしまベンチャー育成基金, 「ビッグデータ社会を支える超大容量メモリの開発・製品化」, 2019 年 12 月

【主要な学会発表】

5. S. Nishihara, “Development and application of Single-Molecule Electret (SME) based on polyoxometalate” 70th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, on line, 2020 年 9 月