

2023 年 5 月 22 日

報道機関 各位

千葉工業大学

千葉工業大学, フラーレン C₆₀ 粒子を用いた超微細なメモリーデバイスを提案**－ ナノ空間に閉じ込めたフラーレン鎖の伝導メカニズムを解明 －**

千葉工業大学 大学院 工学研究科 修士課程 2 年 竹井 慎登、同 工学部 機械電子創成工学科 菅 洋志 教授、同 卒業生 竹内 美洋、物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス研究材料センター 塚越 一仁 主任研究者、同 高分子・バイオ材料研究センター 若原 孝次 主席研究員、筑波大学 岡田 晋 教授、関西学院大学 若林 克法 教授の研究グループは、ナノ空間に閉じ込めた C₆₀ フラーレンの集合に電子注入することで自己組織的に導電性 C₆₀ フラーレン鎖を形成できることを見だし、さらに、その C₆₀ フラーレン鎖は、室温環境において、電気的な制御によって電気抵抗が高い状態と低い状態に切り替わり、不揮発な抵抗スイッチとして機能することを発見しました。抵抗スイッチは情報を保管するメモリーの原理となるため、炭素原子が 60 個連なってボール形状となった、わずか直径 1 nm 程度の C₆₀ フラーレン分子の動きを原理とする超微細なメモリーを形成できることを示唆しています。本技術は、情報量が増大する将来社会に必要とされている 2-3 nm のメモリー創成への道を拓きます。なお、この成果は、世界最大の学術団体の一つ 米国化学学会 (American Chemical Society) が発刊する査読付き学術雑誌 ACS Applied Electronic Materials に 2023 年 5 月 16 日付、掲載されました。また、本論文は ACS Editor's Choice に選定されており、6 ヶ月間どなたでもご覧いただけます。

■研究の背景

情報技術の高度化により社会に流通する情報量は爆発的に増えており、情報の保持媒体（メモリー）にはさらなる大容量化などの高性能化が望まれています。メモリーの大容量化を実現するため、様々な微細化技術が研究されており、新たな方法として量子ナノマテリアルを用いた微細化技術も提案されています。この技術は加工して小さくするのではなく、小さな量子ナノマテリアルを配列させることにより、微細構造を製作するもので、微細化技術にブレイクスルーをもたらすことが期待されています。

C₆₀ は炭素原子 60 個が籠のように結合し直径 1 nm 程度のサッカーボール形状の材料で、内部やその表面に分子を結合させることで半導体、金属、絶縁体など多彩な性質を得ることができるため、古くから電子材料として注目されていました。[1]近年、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた C₆₀ 間の重合/解重合反応を観察する研究が行われています。中谷准教授らのグループでは、規則正しく配列した C₆₀ 薄膜に対して STM 探針から電圧を印加することによって層間 C₆₀ の重合/解重合反応を実証しました。2 から 3 個の C₆₀ が重合/解重合により、その導電性が可逆的に変化することが明らかにされ、最小の不揮発性メモリーとして応用できる可能性が注目されました。しかし、STM は微小対象の観察ツールに過ぎず、デバイス応用までには多くの課題がありました。例えば、電極を備えた電子デバイス構造の実現方法や、デバイス上の C₆₀ の挙動は明らかになっていませんでした。[2]

先に、我々のグループでは C₆₀ フラーレンの表面にカルボキシル基を結合させた C₆₀ pyrrolidine tris acid (CPTA) の塗布型薄膜からデバイスを開発しました。薄膜に対して設計した電子線照射を行うことによって導電性 C₆₀ チャネルを形成することが可能で、この導電性 C₆₀ チャネルは隣接 C₆₀ 間の重合/解重合を電氣的に制御できることを明らかにしました。デバイス形状となっても、C₆₀ の重合/解重合に対応した不揮発性抵抗スイッチ効果を得ることを明らかにしました。しかし、電子線照射部によってチャネルを形成するためチャネルの微細化に課題が残っていました。また、チャネル部の伝導メカニズムも解明されていませんでした。[3]

■研究内容

上記の問題に対する解決策として、直接的に電極から電子を注入することによって電極間をリンクする C_{60} 鎖チャンネルを自己組織的に配列させる方法に注目しました。中谷准教授らの先行研究では、規則正しく配列した C_{60} 薄膜に対して STM 探針から電圧を印加することによって層間 C_{60} の重合/解重合反応を実証しており、この成果は理論的に電界と電子注入の効果です。本研究では、ナノメートル間隔の 2 端子電極（ナノギャップ電極）を利用して STM 模倣環境を再現することで 20 個程度の C_{60} の反応による不揮発性抵抗スイッチ効果を実証し、その伝導特性を明らかにすることを試みました。

電子ビームリソグラフィプロセスとナノギャップ形成プロセスによって、図 1a 概略図と図 1b の SEM 像に示すようなソース・ドレインを備えた 2 端子電極を作製しました。ナノギャップ形成プロセスでは数 nm から数十 nm の電極間距離と、数 nm の先端曲率半径を持つナノギャップ電極を再現性良く作製することができます。また、CPTA の均一コーティングのため SiO_2 (250 nm) 基板上に原子層堆積装置を用いて AlO_x を 2 nm 堆積させる工夫をしています。電極材料を抵抗加熱蒸着機によって 7.5 nm 堆積した後、スパインコートプロセスを用いて CPTA を製膜しました。室温・真空環境下で測定を行い、低抵抗状態(LRS)へ遷移させる電圧印加は、過剰な電流による素子の破壊を防ぐため電流制限を設けました。図 1(c)に示すように、形成された C_{60} 鎖チャンネルは 650cycle 以上の不揮発性抵抗スイッチ効果を示しました。低抵抗状態と高抵抗状態は、 C_{60} 間の重合状態と解重合状態に起因すると考えられます。重合反応は明確に電圧依存の傾向を示し、隣接 C_{60} 間に印加される実効的な電圧によって重合反応が引き起こされることを示唆しています。解重合反応は過剰電流によるジュール加熱過程によって引き起こされると考えられます。興味深いことにアモルファス層を形成する CPTA 薄膜に対しても電子注入によって C_{60} 鎖チャンネルの形成が可能であり、電界による自己組織化によって配列が可能であることが明らかになりました。

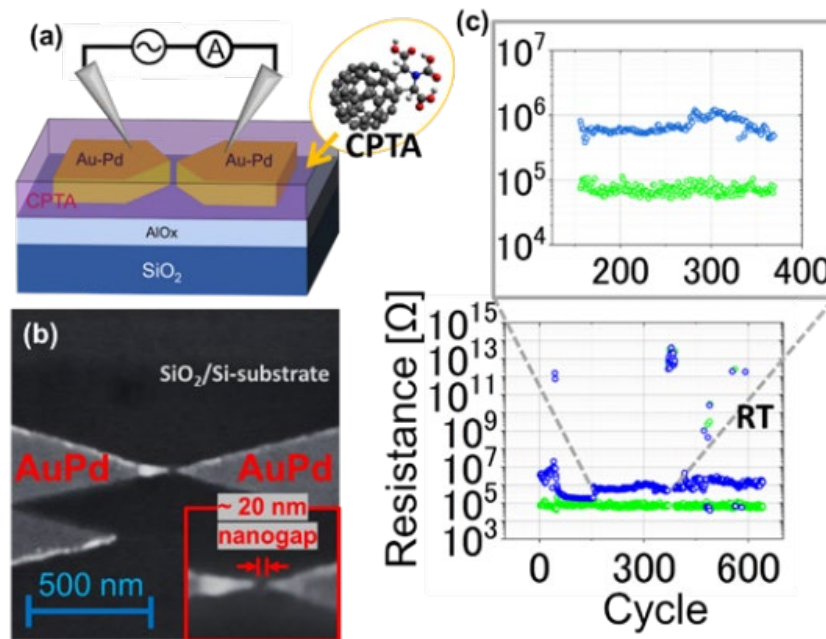


図 1 サンプルの概略図と 2 値抵抗スイッチ効果

図 1c) LRS は C_{60} 鎖が重合化ポリマーとしてチャンネルを成している場合、高抵抗状態(HRS)は C_{60} 鎖が破断されている場合に対応すると考えられます。それぞれの抵抗状態に対して、伝導形式の議論のため、理論フィッティングを行いました。LRS から HRS への遷移過程である図 2a に対して図 2b に示す log-log plot を用いた解析によって空間電荷制限電流に特異的な 2 乗比例に達する変曲点が観察されます。図 2c に示す空間電荷制限領域以前の低電圧領域では Poole Frenkel(PF)型の熱活性ホッピングフローに起因する伝導機構を有することが明らかになりました。図 2d に示す SCLC plot の傾きから移動度を推定するこ

とが可能で、LRS から HRS への移動度の変化量は 5.5~11.0 倍の差であり、移動度の差はアモルファス状の官能化 C_{60} 薄膜と規則的に二次元配列した C_{60} 薄膜の移動度の差に等しいことがわかりました。以上のように、 C_{60} 鎖チャネルの I - V 特性から C_{60} 鎖チャネルの導電特性を議論し、低抵抗状態(電気が流れやすい状態)では3つの伝導の切り替わりが観察されました。それぞれ (I) オーミック伝導 (II) Poole Frenkel (PF) 伝導 (III) Space charge limited current (SCLC) へと変化することが明らかになりました。それぞれの伝導形式に対してフィットを行うことによって得られたキャリア移動度の差は、 C_{60} 間の縮合に適応しました。

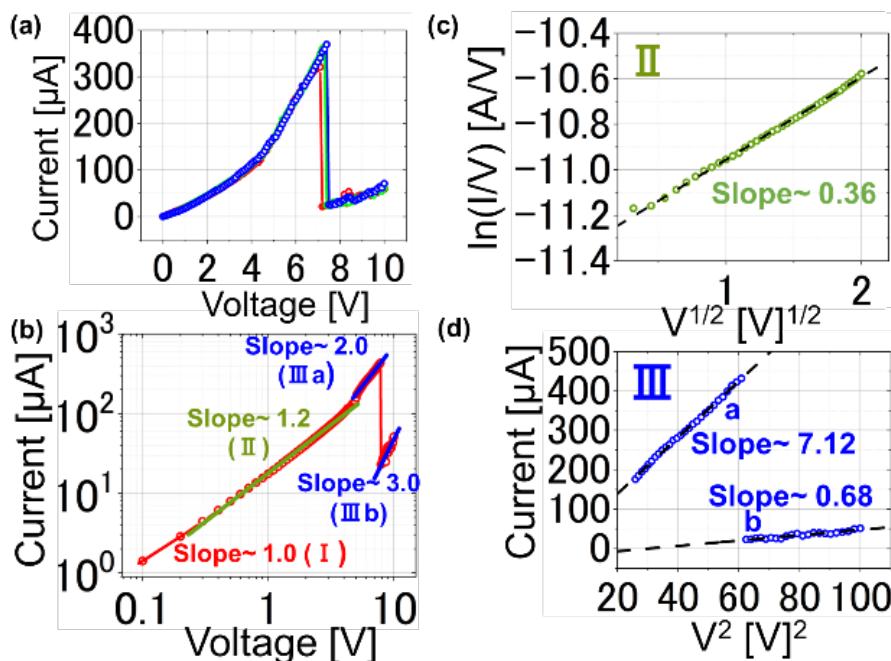


図2 I - V 特性とその解析 (a) I - V 特性、 (b) $\log I$ vs $\log V$ plot, (c) Poole Frenkel plot, (d) SCLC plot

本研究では、対向電極間が 20 nm の間隙を有するナノギャップ電極から直接的に電子注入することによって、自己組織的に電極間に導電性 C_{60} 鎖を形成することが可能であることを見出しました。形成された C_{60} 鎖は電気的な制御によって抵抗の高い状態と低い状態の2値の抵抗状態を示し、不揮発性抵抗スイッチ効果を発現することが明らかになり、抵抗変化の原理は C_{60} 間の重合/解重合に起因すると考えられ、 I - V 特性の詳細な調査から、重合化は電圧に起因する挙動を示すこと、解重合はジュール熱によって破断されることを示唆する結果を得ました。 C_{60} 鎖の伝導原理は Poole Frenkel (PF) 伝導から Space Charge Limited Current (SCLC) への変曲点によって特徴づけられ、それぞれの理論フィッティングから高抵抗状態と低抵抗状態へのキャリア移動度の差が、 C_{60} 間の縮合に適合することが明らかになりました。

■今後の展望

CPTA を用いたデバイスは作製法が既存の半導体プロセスと適合することから、微細化限界にブレイクスルーを起こすことが可能であると考えられます。将来的には二つの C_{60} のみで駆動するデバイスとなったときに世界最小のデバイスとなる可能性があり、既存の加工を必要としない次世代デバイスとして開発されることが期待できます。

■用語の説明

1) C₆₀ フラーレン

炭素原子 60 個が籠のように結合し直径 1 nm 程度のサッカーボール形状の材料

2) Space charge limited current

電子注入が過剰のために物質界面に電荷がたまり、電子伝導を制限する効果のこと

3) Poole Frenkel 伝導

電子がトラップサイトをホッピング伝導する現象であり、電界によって障壁が緩和されホッピング量が増大する効果を Poole Frenkel 効果と呼ぶ

4) 米国化学学会(American Chemical Society)

米国化学学会(ACS) は会員数 15 万人程度の世界最大の学術団体のひとつ。Journal American Chemical Society(JACS) や ACS Central Science や ACS NANO などの一流誌を含め約 64 以上の論文誌を発刊している。

5) ACS Editor's Choice

米国化学学会が発行する 64 種類以上の査読付き論文の中から、エディターが 1 日につき 1 報の優れた成果や、社会的に影響のある論文を選出し、半年間オープンアクセスにする制度。ACS 全体から出版される年間 3 万件を超える原著論文の中から、Editors' Choice として年間 365 報が選定される。

■参考文献

[1] Takeuchi, M. et al :「Fullerene Nanostructure-Coated Channels Activated by Electron Beam Lithography for Resistance Switching」, ACS appl. nano mater, 5, 5(2022)pp.6430-6437.

[2] Chikamatsu, M. et al :「Correlation of molecular structure, packing motif and thin-film transistor characteristics of solution-processed n-type organic semiconductors based on dodecyl-substituted C60 derivatives」, J. PhotoChem, 182, 3 (2006) pp.245-249

[3] Takei, M. et al :「Electromechanical Switching of a C60 Chain in a Nanogap」, ACS appl. electro mater,

■原著論文情報

雑誌名: ACS Applied Electronic Materials (公開日: 2023 年 5 月 16 日)

論文題目: Electromechanical Switching of a C₆₀ Chain in a Nanogap

著者: Masato Takei, Mihiro Takeuchi, Hiroshi Suga, Takatsugu Wakahara, Katsunori Wakabayashi, 3 Susumu Okada, and Kazuhito Tsukagoshi.

URL: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00253> (6 カ月間オープンアクセスのためこのサイトから閲覧できます)

<論文情報>

論文題目: Electromechanical Switching of a C₆₀ Chain in a Nanogap

著者: 竹井慎登 Masato TAKEI, 竹内美洋 Michiro TAKEUCHI, 菅 洋志 Hiroshi SUGA, 若原 孝次 Takatsugu Wakahara, 若林 克法 Katsunari Wakabayashi, 岡田 晋 Susumu Okada, 塚越 一仁 Kazuhito Tsukagoshi, U R L : <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00253>

〈受賞・研究についてのお問い合わせ〉

菅 洋志（スガ ヒロシ）

千葉工業大学 工学部 機械電子創成工学科 教授

〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

TEL：047-478-0507

E-Mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp

〈広報関連についてのお問い合わせ〉

大橋 慶子（オオハシ ケイコ）

千葉工業大学 入試広報部

〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

TEL：047-478-0222 FAX：047-478-3344

E-Mail: ohhashi.keiko@it-chiba.ac.jp