



Title	金属酸化物単結晶ナノワイヤを用いたメモリスタ素子と動作起源の解明
Author(s)	柳田, 剛; 長島, 一樹
Citation	大阪大学低温センターだより. 2012, 158, p. 1-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8595
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

金属酸化物単結晶ナノワイヤを用いた メモリスタ素子と動作起源の解明

産業科学研究所 †柳田 剛 (内線4294)
長島 一樹

† E-mail: yanagi32@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

ゲート絶縁膜に閾値以上の電圧を加えた際に生じる絶縁破壊は、既存の電子デバイスにおいて克服すべき重要な課題であった。近年、この絶縁破壊における抵抗値変化が可逆的に操作可能であることが示され、材料や操作条件によっては数百ピコ秒で駆動する超高速の不揮発性メモリ効果が実現可能であることが明らかになりつつある^[1-6]。これらのデバイスはメモリスタ若しくはReRAMと呼ばれ、世界中の産官学研究機関で研究開発が進んでいる。メモリスタは最も単純な2端子構造で構成されるために、高密度メモリに向けた高集積化に大きな期待が寄せられている。またメモリ素子としての応用に留まらず、レジスタ、キャパシタ、インダクタに次ぐ第四の新しい回路素子として展開されるに至っている^[7]。これらデバイス応用の礎となる電界誘起メモリ現象が本質的に制限されたナノ空間において特異的に発現していることがこれまでの研究で明らかになってきたが^[2-4]、従来の薄膜素子では固体内部で発現する不揮発性メモリ現象を直接的な手法で明らかにするのは困難であった。本報では、自己組織化現象を介して形成される10 nm級の金属酸化物ナノワイヤ構造体を用いてシリコン基板上でプレーナー型メモリスタデバイスを構築することにより、従来薄膜素子では固体内部に潜んでいた不揮発性メモリ現象のメカニズムについて検証した結果について報告する。

2. 自己組織化酸化物ナノワイヤを用いたプレーナー型メモリスタ素子

自己組織化現象を用いた酸化物ナノワイヤの創製、及びプレーナー型ナノワイヤメモリスタ素子の作製について説明する。金属触媒を介した気・液・固相 (Vapor-Liquid-Solid: VLS) 結晶成長メカニズムを介して酸化物ナノワイヤを作製した。VLS成長を用いて得られる結晶はほぼ例外なく単結晶である。VLS法では気体・液体・固体の三相に跨る複雑な物質移動現象に基づいた動的非平衡プロセスを制御する必要がある。温度・圧力・原料ガス供給量・酸素分圧・触媒サイズ・触媒間距離等の制御因子と自己組織化形成メカニズムの相関性を理解することにより初めて高度に形状が規定された単結晶酸化物ナノワイヤ構造体の形成が可能となる。特にVLS成長と同時に進行するVS薄膜成長を如何に制御するかがナノワイヤ形成の重要な鍵となる^[8-29]。分子動力学法を用いた数値

計算と実験との比較検討から、固液界面においてのみ結晶成長が選択的に生じるメカニズムが、金属触媒原子の存在により固液界面における臨界核生成サイズが気固界面と比較して大幅に減少していることが本質であることを明らかにしてきた^[30-31]。このVLSナノワイヤをナノスケールのテンプレートとしてin-situプロセスでメモリスタ材料を堆積し、メモリスタ材料のナノワイヤ構造化をコアシェルヘテロナノワイヤとして実現した。清浄なヘテロ界面を実現するためには、大気暴露を伴わないin-situプロセスの導入、ナノワイヤ・シェル層間の3次元的な結晶格子整合を考慮した材料選択が重要となる^[19-22]。図1に実際に作製されたMgO/CoO_xヘテロナノワイヤのFESEM・HRTEM像を示す。約5nmの厚みで均一に堆積されたCoO_xシェル層が実現されている。次いで、形成された酸化物ナノワイヤを用いてプレーナー型メモリスタ素子構造をEBリソグラフィー法により形成した^[23-24]。図1に作製されたプレーナー型ナノワイヤメモリスタ素子のFESEM像を示す。

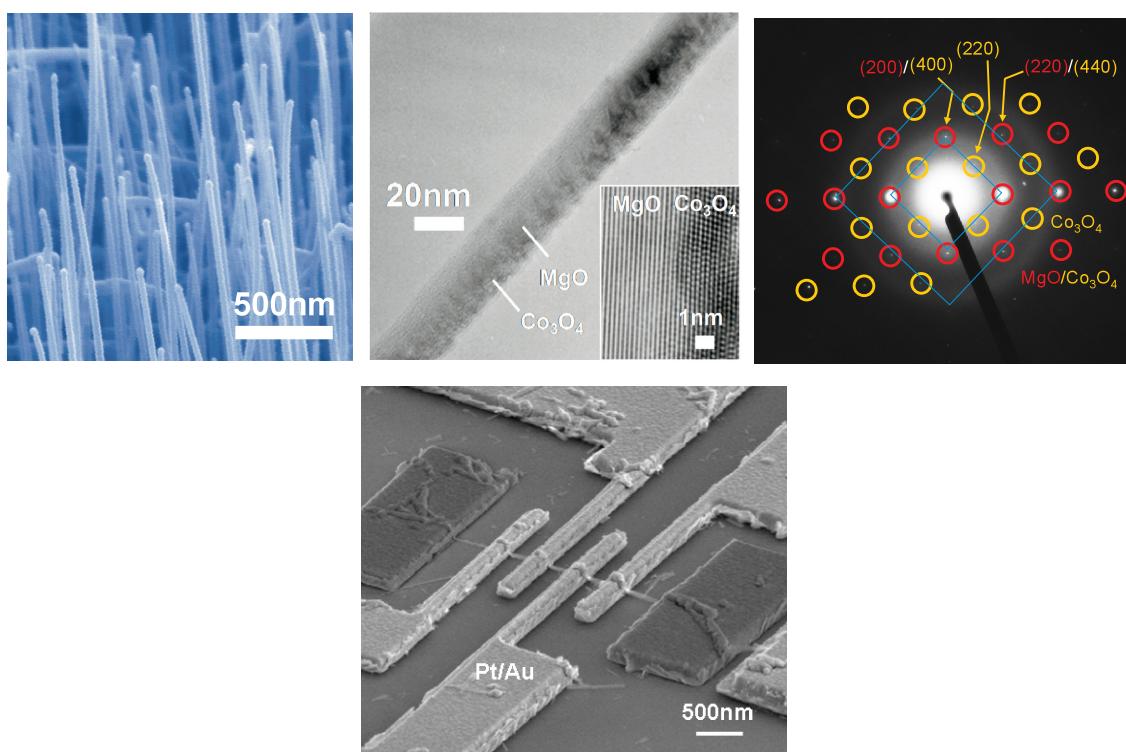


図1 作製されたMgO/CoO_xナノワイヤの走査型電子顕微鏡像及び透過型電子顕微鏡像とプレーナー型酸化物ナノワイヤメモリスタ素子の走査型電子顕微鏡像

3. ナノワイヤメモリスタを用いた極微素子特性の解明

ナノワイヤ素子におけるメモリ層の実効断面積は~10² nm²であり、得られた電流-電圧特性を図2に示す。初期状態が高抵抗であるナノワイヤ素子に電界を印加すると10⁶ V/cm付近でソフトな絶縁破壊を示唆する急激な電流値の上昇が見られた。Compliance currentにより素子に流れる電流をnA程度に制限すると、電圧印加により電気抵抗が可逆的に変化する抵抗スイッチング効果が観測された。正方向の電界印加により高抵抗(OFF)状態から低抵抗(ON)状態へと変化し、負方向の電界印加により低抵抗状態から高抵抗状態へ変化した。以降、OFF ONの過程をSET、ON OFFの過程をRESETと呼ぶことにする。ナノワイヤ素子構造の対称性から正負の電圧極性は任意

に定義可能であるが、初期のFormingと呼ばれる絶縁破壊過程とSETは同じ電圧極性で行われると定義する。抵抗変化には両極性を必要とし、ON、OFFの両状態は電界不印加下でも維持されることから、ナノワイヤ素子で観測されたこの現象はバイポーラ型の不揮発性抵抗変化メモリ効果であることが明らかとなった。メモリスタ動作には正負どちらか一方の電圧極性で駆動するユニポーラ型^[26]と本結果の様に両極性を必要とするバイポーラ型が存在するが、以降の議論をバイポーラ型に基づいて進めていく。ナノワイヤ素子において、メモリ駆動に必要な電界強度は従来のキャパシタ型薄膜素子と同程度であることから、ナノワイヤ素子で得られた伝導特性は薄膜素子中に発生するナノスケール伝導パスと同様のものであることが示唆され、同時に10 nmスケールにおいてもメモリスタ動作が原理的に可能であることが明らかとなった。図3にナノワイヤメモリスタ素子の抵抗スイッチング繰り返し耐性を示す。作製されたナノワイヤ素子において、1億回(10⁸回)以上の安定した繰り返し耐性が観測された。また図3には制限電流値を変化させたときに得られる多値化動作を実証した結果を示している。このように、10 nm級のサイズにおいて、極めて安定な繰り返し耐性と高密度化を可能とする多値化動作が可能であることを実証した。次節では、ナノワイヤメモリスタ素子を用いてキャパシタ構造では固体内部に隠れていた動作起源を解明することを試みる。(図4)

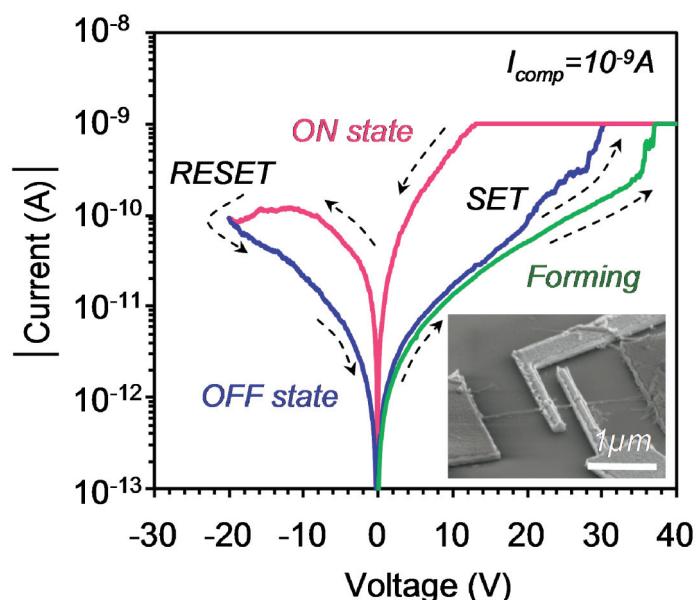


図2 ナノワイヤメモリスタ素子における電流-電圧特性

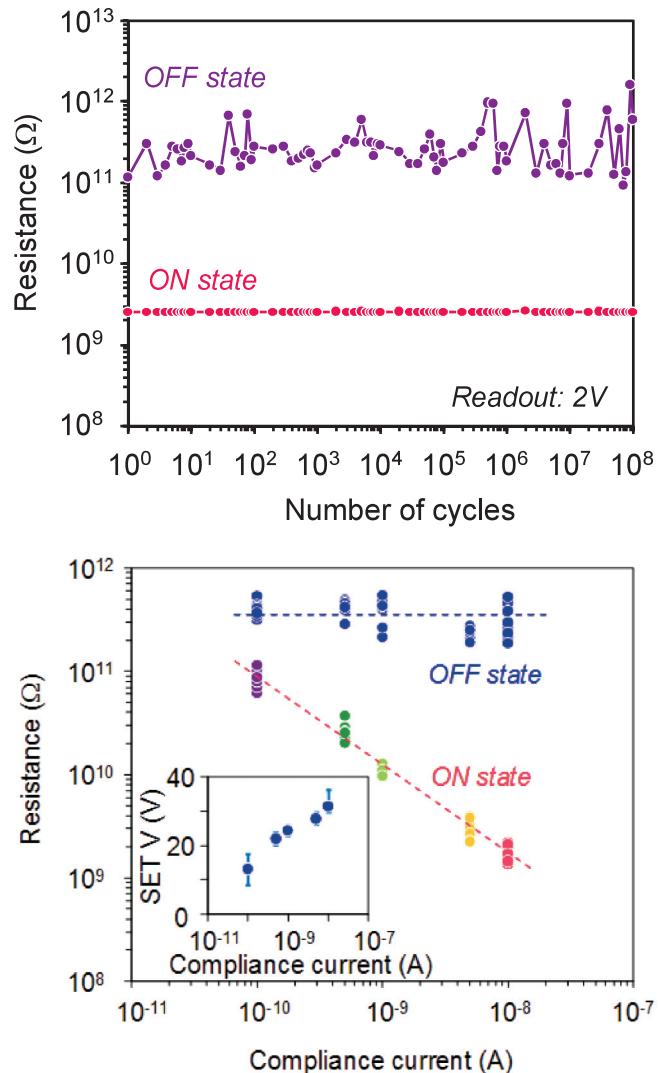
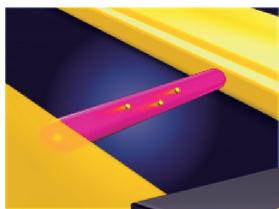


図3 ナノワイヤメモリスタ素子の抵抗スイッチング繰り返し耐性と多値化動作特性

How switching is induced?



When resistance change occur?



What is conducting carrier?



Where is active switching location?



図4 ナノワイヤメモリスタ素子を用いた動作起源へのアプローチ

4 . ナノワイヤメモリスタ素子を用いた動作起源の解明

2端子キャパシタ構造では内部で生じるナノスケールの現象を抽出することが極めて困難であり、その動作メカニズムは現在も議論の対象となっている。従来研究において、閾値以上の電界印加に伴い酸化物中の酸素イオンが陽極側に移動し、陰極側から酸素欠損或いは金属原子が鎖状に繋がりナノスケールの伝導パスを形成し、最終的に伝導パスが到達する陽極近傍で抵抗変化が生じる、といった酸素欠損伝導モデルがメカニズムとして提唱されているが、その直接的な実験証拠を得ることは難しかった。プレーナー型ナノワイヤメモリスタ素子では、伝導パスの形成が面内で生じ、加えてナノワイヤ中に制限されているため、従来薄膜キャパシタ構造では困難であったナノ伝導パスの直接的・空間的な評価が可能である。例えば、これまでにジュール熱による効果と電界による効果の競合現象が議論の対象になっていたが、これら両因子を実験的に区別することは困難であった。我々はナノワイヤ素子の規定されたナノ制限空間においてこれらの因子を区別することを試みた。我々の素子では電流変化幅 電圧幅であったことから、ジュール熱効果（電力）では主に電流が、電界効果では電圧が支配的な因子である。図5にナノワイヤメモリスタ素子におけるSET電流-RESET電流、及びSET電圧-RESET電圧の相関関係を示す。SET電流-RESET電流には有意な相関性が見られなかつたが、一方でSET電圧-RESET電圧では強い相関性が確認された。SET過程で印加電界を増加させると、RESET過程ではこの増加に相当する印加電界強度が必要となることを意味している。従って、本結果よりバイポーラメモリスタ動作は電界誘起現象であり、電界が本現象の制御因子であることが明らかとなった。ナノワイヤ素子では、キャパシタ型薄膜素子と異なり抵抗変化部位が雰囲気中に暴露されていることから、周囲の環境雰囲気の影響を強く受ける。この効果を利用して、抵抗変化時の組成変化現象を検証する。実験では、はじめにナノワイヤ素子を大気中でON状態にしておき、その後に雰囲気ガスを変化させた際の電流応答の変化を計測した。

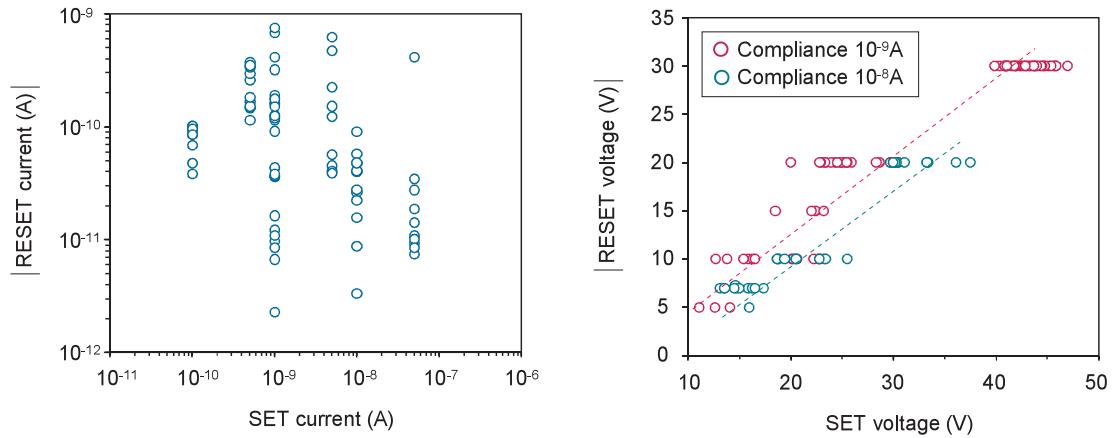


図 5 ナノワイヤメモリスタ素子のSET電流-RESET電流相関性、及びSET電圧-RESET電圧相関性

図 6 にON状態の雰囲気ガスに対する電流応答の経時変化を示す。図から明らかなように、酸化還元雰囲気に対して系統的な電流応答の変化が観測され、抵抗変化に対する酸化還元反応の寄与が明らかとなった。更にON状態は酸化雰囲気でその状態が維持され、一方で還元雰囲気ではOFF状態への転移が観測された。これらの結果は、コバルト酸化物における抵抗スイッチング効果において従来の酸素欠損或いは金属析出に基づく伝導モデルは適用できないことを示唆するものである。次いで、上記で得られた結果を更に検証するために伝導キャリアタイプの検討を試みた。ここでは、ナノワイヤ素子中の伝導パスに対し、ゲート電極を用いた電界変調による検証を行った。図 7 に実際に利用したサイドゲート型ナノワイヤFET構造のFESEM像、及びゲート電圧変化時のソース-ドレン電流依存性を示す。正電界を印加すると電流応答が減少し、逆に負電界を印加すると電流応答の増幅する傾向が確認された。本結果はコバルト酸化物中で生じる伝導パス内の伝導機構は従来モデルである酸素欠損を介した電子伝導ではなく、ホール伝導であることを示唆する結果である。コバルト酸化物の電気伝導はカチオン欠損型のホール伝導であることが知られているが、ナノワイヤ素子により得られた結果はこの伝導機構と一致するものである。従って、本報の結果は絶縁体コバルト酸化物中にナノスケールのカチオン欠損伝導パスが存在することを強く示唆している。更に、本カチオン欠損伝導モデルでは伝導パスが陽極側から陰極側へ向かって形成され、陰極付近で抵抗変化現象が生じることが予測される。そこで、更に多端子法を用いて抵抗変化前後における局所的な抵抗

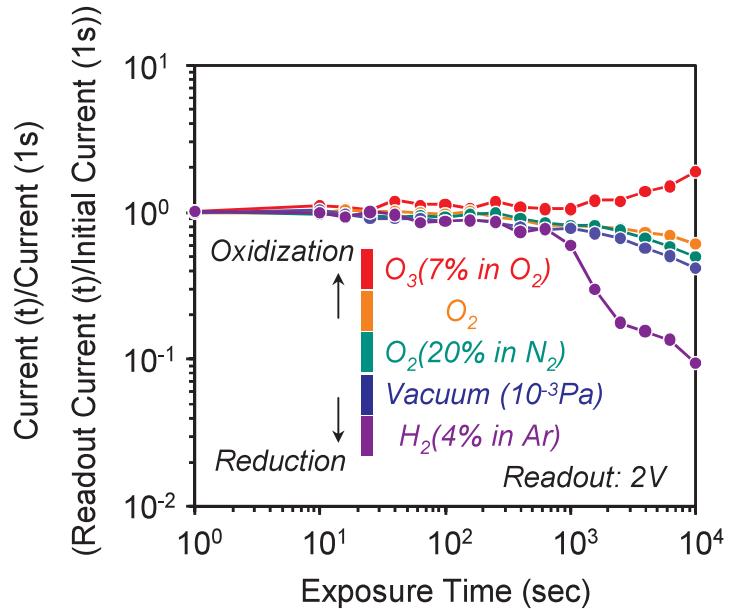


図 6 ON状態の環境雰囲気変化による電流応答変化

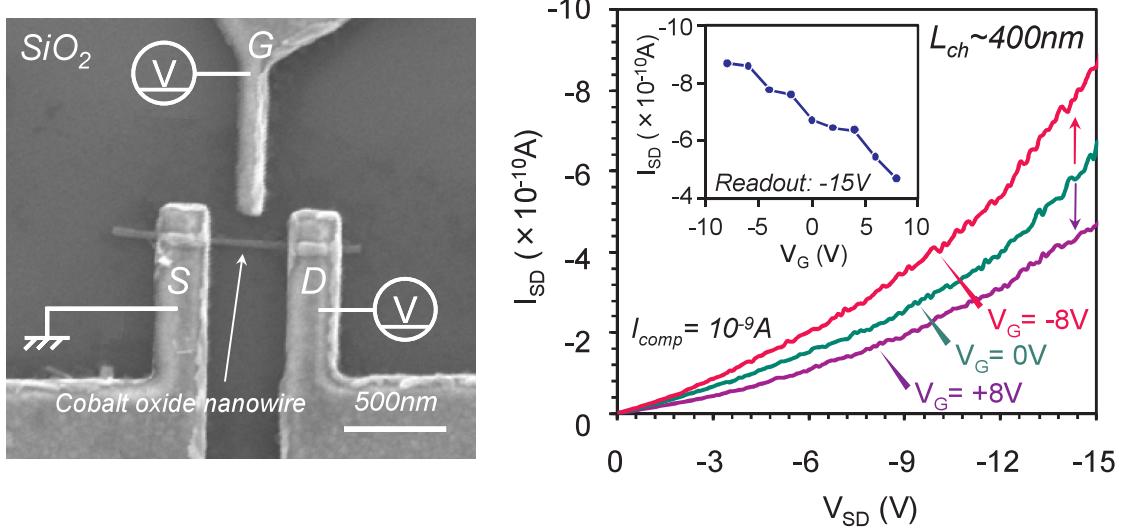


図7 サイドゲート型ナノワイヤFETの走査型電子顕微鏡像及びゲート電圧印加下のソースドレイン電流-電圧特性

変化現象を検証した。図8に多端子素子のFESEM像を示す。ここで用いた素子は三端子から成るもので、それぞれ電極A(陽極)、電極B(プローブ電極)、電極C(陰極)とし、SET時の極性を用いて陽極、陰極と定義した。表1に抵抗変化前後におけるA-B(陽極側)、B-C(陰極側)、A-C(全体)間それぞれの抵抗変化を示す。表から明らかなように、素子全体の抵抗変化率がB-C間の抵抗変化に支配されており、コバルト酸化物中の抵抗変化は陰極側で生じていることを初めて実証した。このように、ナノワイヤ素子を用いてメモリスタのナノスケール伝導を直接的・空間的に評価することにより従来薄膜素子では困難であった直接的な評価が可能となり、得られた一連の結果は固体内部に潜んでいたメモリスタの動作起源の本質に迫る重要なものである。

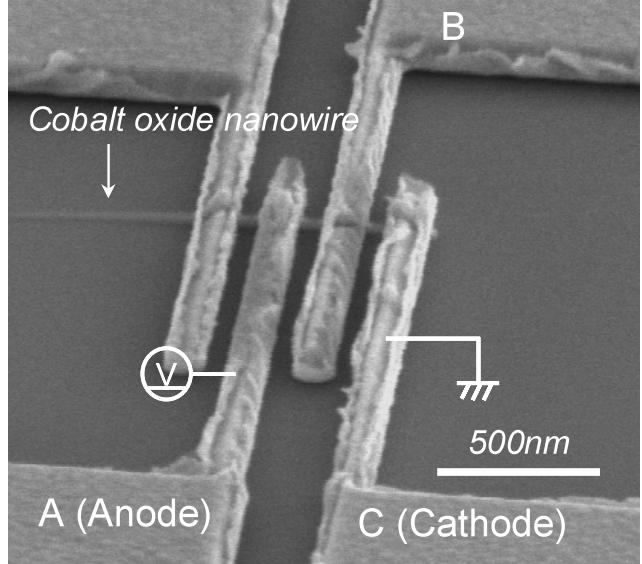


図8 多端子素子の走査型電子顕微鏡像

表1 多端子法により測定した抵抗変化前後における各部位の抵抗値

Measured area	ON state resistance (Ω)	OFF state resistance (Ω)	ON/OFF ratio
A(Anode)-C(Cathode)	2.06×10^{10}	3.02×10^{11}	14.7
A-B(Anode side)	4.74×10^9	1.06×10^{10}	2.2
B-C(Cathode side)	1.20×10^{10}	2.05×10^{11}	17.1

参考文献

- [1] Lee, M.-J., Lee, C. B., Lee, D., Lee, S. R., Chang, M., Hur, J. H., Kim, Y.-B., Kim, C.-J., Seo, D. H., Seo, S., Chung, U.-I., Yoo, I.-K. and Kim, K.: *Nature Materials* 10, 625 (2011)
- [2] Pershin, Y. V. and Ventra, M. D.: *Adv. Phys.* 60, 145 (2011)
- [3] Kwon, D.-H., Kim, K. M., Jang, J. H., Jeon, J. M., Lee, M. H., Kim, G. H., Li, X.-S., Park, G.-S., Lee, B., Han, S., Kim, M. and Hwang, C. S.: *Nature Nanotechnology* 5, 148 (2010)
- [4] Waser, R., Dittmann, R., Staikov, G. and Szot, K.: *Advanced Materials* 21, 2632 (2009)
- [5] Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. and Williams, R. S.: *Nature* 453, 80 (2008)
- [6] Yang, J. J., Pickett, M. D., Li, X., Ohlberg, D. A. A., Stewart, D. R. and Williams, R. S.: *Nature Nanotechnology* 3, 429 (2008)
- [7] Borghetti, J., Snider, G. S., Kuekes, P. J., Yang, J. J., Stewart, D. R., and Williams, R. S.: *Nature* 464, 873 (2010)
- [8] Nagashima, K., Yanagida, T., Tanaka, H. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 90, 233103 (2007)
- [9] Nagashima, K., Yanagida, T., Tanaka, H. and Kawai, T.: *J. Appl. Phys.* 101, 124304 (2007)
- [10] Yanagida, T., Nagashima, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 91, 061502 (2007)
- [11] Marcu, A., Yanagida, T., Nagashima, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *J. Appl. Phys.* 102, 016102 (2007)
- [12] Nagashima, K., Yanagida, T., Oka, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 93, 153103 (2008)
- [13] Yanagida, T., Nagashima, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *J. Appl. Phys.* 104, 016101 (2008)
- [14] Yanagida, T., Marcu, A., Matsui, H., Nagashima, K., Oka, K., Yokota, K., Taniguchi, M. and Kawai, T.: *J. Phys. Chem. C* 112, 18923 (2008)
- [15] Klamchuen, A., Yanagida, T., Nagashima, K., Seki, S., Oka, K., Taniguchi, M. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 95, 053105 (2009)
- [16] Klamchuen, A., Yanagida, T., Kanai, M., Nagashima, K., Oka, K., Kawai, T., Suzuki, M., Hidaka, Y. and Kai, S.: *Appl. Phys. Lett.* 97, 073114 (2010)
- [17] Klamchuen, A., Yanagida, T., Kanai, M., Nagashima, K., Oka, K., Seki, S., Suzuki, M., Hidaka, Y., Kai, S. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 98, 053107 (2011)
- [18] Nagashima, K., Yanagida, T., Tanaka, H., Seki, S., Saeki, A., Tagawa, S. and Kawai, T.: *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5378 (2008)
- [19] Marcu, A., Yanagida, T., Nagashima, K., Oka, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 92, 173119 (2008)
- [20] Oka, K., Yanagida, T., Nagashima, K., Tanaka, H. and Kawai, T.: *J. Am. Chem. Soc.* ¹³¹, 3434 (2009)
- [21] Oka, K., Yanagida, T., Nagashima, K., Tanaka, H., Seki, S., Honsho, Y., Ishimaru, M., Hirata, A. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 95, 133110 (2009)

- [22] Nagashima, K., Yanagida, T., Klamchuen, A., Kanai, M., Oka, K., Seki, S. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 96, 073110 (2010)
- [23] Oka, K., Yanagida, T., Nagashima, K., Kawai, T., Kim, J.-S. and Park, B. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6634 (2010)
- [24] Nagashima, K., Yanagida, T., Oka, K., Taniguchi, M., Kawai, T., Kim, J.-S. and Park, B. H.: *Nano Lett.* 10, 1359 (2010)
- [25] Nagashima, K., Yanagida, T., Oka, K. and Kawai, T.: *Appl. Phys. Lett.* 94, 242902 (2009)
- [26] Nagashima, K., Yanagida, T., Oka, K., Kanai, M., Klamchuen, A., Kim, J.-S., Park, B. H. and Kawai, T.: *Nano Lett.* 11, 2114 (2011)
- [27] Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka, S.Rahong , M.Gang , M.Horprathum M.Suzuki, Y.Hidaka, S.Kai and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 193105 (2011)
- [28] Oka, K., Yanagida, T., Nagashima, K., Kawai, T., Kim, J.-S. and Park, B. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12482 (2011)
- [29] Oka, K., Yanagida, T., Nagashima, K., Kanai, M., Xu, B., Park, B-H., Yoshida H. and Kawai, T.: *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2535 (2012)
- [30] Suzuki, M., Y.Hidaka, T.Yanagida, M.Kanai, T.Kawai and S.Kai, *Phys. Rev. E*, 82, 011605 (2010)
- [31] Suzuki, M., Y.Hidaka, T.Yanagida, A.Klamchuen, M.Kanai, T.Kawai and S.Kai, *Phys. Rev. E*, 83, 061606 (2011).