

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04602

研究課題名(和文)空間制御型抵抗変化メモリの創成とスイッチングメカニズムの解明

研究課題名(英文) Switching properties of resistive change memory with tiny limited space for conducting filament formation

研究代表者

高瀬 浩一 (TAKASE, Kouichi)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：10297781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：絶縁体ナノワイヤーを用いた抵抗変化メモリを作成し、そのスイッチング特性を調査した。このデバイスにおいては、絶縁体の直径が約40nm程度であるため、この中に作られる導電性フィラメントの数は制限されることになり、スイッチング電圧のばらつきが改善されると期待される。そこで、ポーラスアルミナをナノテンプレートとして電解メッキ法によりニッケルをナノ細孔に埋め込むことでニッケルナノワイヤーを作成し、その後、このナノワイヤーを酸化することで抵抗変化メモリを得た。このナノワイヤーを絶縁体とする抵抗変化メモリのスイッチング特性を調べた結果、通常の薄膜を用いたものに比べ、スイッチング電圧のばらつきは抑制された。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated a resistive change random access memory (ReRAM) using insulating NiO nanowires, which is expected to indicate good reproducibility of the switching voltage due to spatial limitation of formation of conductive filaments coming from the nanowire width, where Indium metal as the top electrode was attached on the top of the surface of NiO nanowire array and the bottom electrode was the residual aluminum plate. Current-voltage characteristics of In/NiO/Al were investigated using a conventional two-probe method under monopolar operation, where the current compliance limit was set to 1 mA in the SET process. The sample exhibited clear switching behaviors and memory windows with a narrow switching voltage distribution, comparing with the results of ReRAM using thin film insulator. Our results indicate that reduction of the number of conductive filaments is very effective to improve the reproducibility of the switching voltage.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：抵抗変化メモリ スwitching電圧の再現性 導電性フィラメント ナノワイヤーによるフィラメント制御

1. 研究開始当初の背景

キャパシターに電圧を印加し、絶縁体の絶縁破壊が起きるときに、流れる電流に制限を設けて大電流が流れないようにすると、不思議なことに、電圧を再印加した場合、ある電圧で絶縁体に戻る現象が起きる。このような素子はメモリスタとして古くから知られているが、その原因は最近まで明らかになっていなかった。最近の研究によると、絶縁破壊時に導電性フィラメントが形成され、そのフィラメントが金属/絶縁体界面近傍で電圧印加の度に切れたり、繋がったりすることで、この現象がサイクリックに起きていることや金属・絶縁体転移が完了する時間がナノ秒程度であることなどがわかってきた。この素子の応答速度が現在のフラッシュメモリより約 10,000 倍早いことから、次世代メモリとして注目されており、抵抗変化メモリ (ReRAM) と呼ばれている。世界中の多くの研究者による精力的な研究により、ReRAM には実用化に向けて解決しなければならない次のような課題があることが明らかになってきた。

- (1) 高抵抗状態から低抵抗状態に変化する SET 電圧がおおきくばらつくこと
- (2) 素子の書き換え回数がフラッシュメモリに劣ること。

これらの問題点の原因は、“フィラメントモデル”によると、絶縁膜のソフトブレイクダウン時に作られた無数の長さや太さの違う導電性フィラメントがスイッチングの毎にランダムに選択されるためであると考えられる。我々の研究室では、ばらつきを定量的に評価するために、ばらつきを最小値でわった値 (RMM) を導入し、RMM が 2 以下になることを目標として、(i) 陽極酸化ポーラスアルミナの 40nm の細孔を利用してフィラメントが形成される空間を限定したり、(ii) アルミナ/残留アルミニウム界面にできるナノピーク構造での電界集中効果によりフィラメントの広がり抑制を試みてきた。さらに、(iii) 絶縁膜の改質を電気化学的手法により行い、酸化膜中に予め導電性パスを確保することも行ってきた。その結果、単なる平行平板型デバイスに比べ、RMM は全ての方法で小さくなったが、空間制限では、その値は 2 以上であり、電界集中では、2 以下に抑えられたが、スイッチング回数が少なくなった。絶縁膜の改質では、大幅なスイッチング回数の改善が見られたが、RMM が他の 2 つの方法よりも大きくなった。

これらの結果を考察するとナノピーク構造では、全空間にわたってフィラメントが形成される領域を制限できたが、他の 2 つの方法では、ナノ

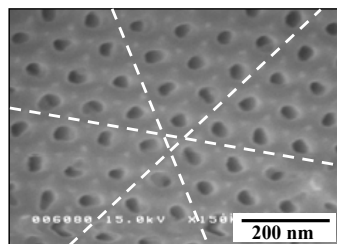


図1: ポーラスアルミナ

ホール間では空間制限はできているものの、図1の破線方向および、これに平行な方向では、空間制限をすることができず、フィラメントは従来どおり広がっているものと考えられる。絶縁体の改質では、無数の電流パスが膜中に生成され、多くのフィラメントが形成されたため、スイッチングの選択肢が広がり、スイッチング電圧のばらつきは大きくなってしまったが、寿命は大幅に改善されたと推察される。

これらの成果からスイッチング電圧の再現性を向上させ、更に、スイッチング回数も伸ばすには、フィラメントの空間的広がりあるいはその数が抑制された丈夫なフィラメントが必要である。しかしながら、従来の平行平板型のデバイスでは、このような制限を加えることはできず、電極下部に作られるフィラメントの本数とスイッチング電圧のばらつきやスイッチング回数などの関係は明らかになっていない。絶縁体ナノワイヤーでは、空間的な広がりや長手方向だけでなく、それに垂直な方向では、直径を変化させること空間的な制限を自由にかけることができる。

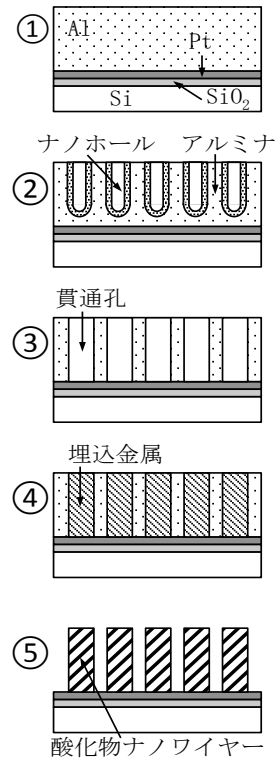


図2 ナノワイヤー作製プロセス

2. 研究の目的

そこで、本研究では、ポーラスアルミナのナノホールをテンプレートにして成長させた酸化ナノワイヤーを絶縁体として用いた抵抗変化メモリを作製し、スイッチング電圧の再現性を向上させることを目的とする。

3. 研究の方法

[ナノワイヤー作製]

Al/Pt/SiO₂/Si 薄膜を MBE で成膜した後 (図2①)、規則配列したナノホールを得るために 2 ステップ陽極酸化法によりこの膜を陽極酸化し (図2②)、ポーラスアルミナ/Pt/SiO₂/Si を作製する。得られたアルミナナノホールを化学エッチングし、下地の金が露出した貫通したナノホールを作り (図2③)、電界メッキ法により金属をナノホールに埋め込む (図2④)。ここで、金属としては、メッキ法で実績のあるニッケルとする。金属の埋め込み後、アルミナをエッチングにより

除去し、垂直配向ナノワイヤーを露出させる(図2⑤)。ナノワイヤーを酸素雰囲気中でいろいろな温度や時間で加熱するか、酸素プラズマで酸化し、絶縁体ナノワイヤーを得る。得られるナノワイヤーの直径は50~100nmであり、フィラメント径に対してまだまだ大きいので、エッチングあるいはFIBによりナノワイヤーが自立可能な範囲で直径を小さくして行く。ナノワイヤーが細くなり、閉じ込め効果が効くと、スイッチング現象は、かなり限定的な場所でのみ起こることになる。これに起因して、スイッチング電圧の再現性は格段に改善されるものと期待される。

[ナノワイヤー評価]

作製した形状等の評価を行うために、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行う。また、金属酸化ナノワイヤーの酸化膜の厚みを評価するために透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細な構造評価も行う。

[電流-電圧特性]

上部電極をインジウムとして抵抗変化メモリを作製し、二端子法による電流-電圧特性評価を行う。ここで、高抵抗状態から低抵抗状態に移移するSET過程では、1 mAの電流制限を設け、素子の完全破壊を防ぐこととする。

4. 研究成果

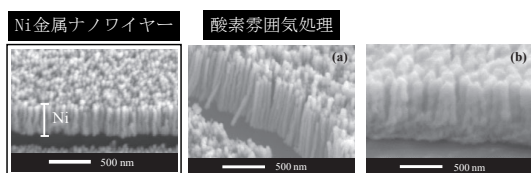


図3 Ni金属ナノワイヤーと酸素雰囲気処理 1分(a)と5分(b)で処理されたナノワイヤーのSEM像

図3にポーラスアルミナのナノ細孔にニッケルを埋め込んで作製したニッケル金属ナノワイヤーと酸素雰囲気中で酸化処理したナノワイヤーのSEM像を示す。酸化処理1分ではあまりナノワイヤーの直径は変化していないが、5分では直径が大幅に大きくなり、著しく酸化が進んでいることがわかる。

図4は、酸素プラズマで酸化処理を施したナノワイヤーの結果である。1分、3分、5分の酸化処理でナノワイヤーの直径は、わずかに大きくなることが確認され、元々の状態からの変化も小さいことから、酸化されたのは、金属ナノワイヤーの表面近傍であると推察される。また、TEM観察から、予想通り、

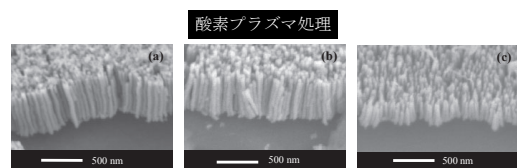


図4 酸素プラズマで1分(a)、3分(b)、5分(c)処理されたナノワイヤーのSEM像

酸化膜厚は7 nm程度で、酸化は金属表面で

起きていることがわかった。

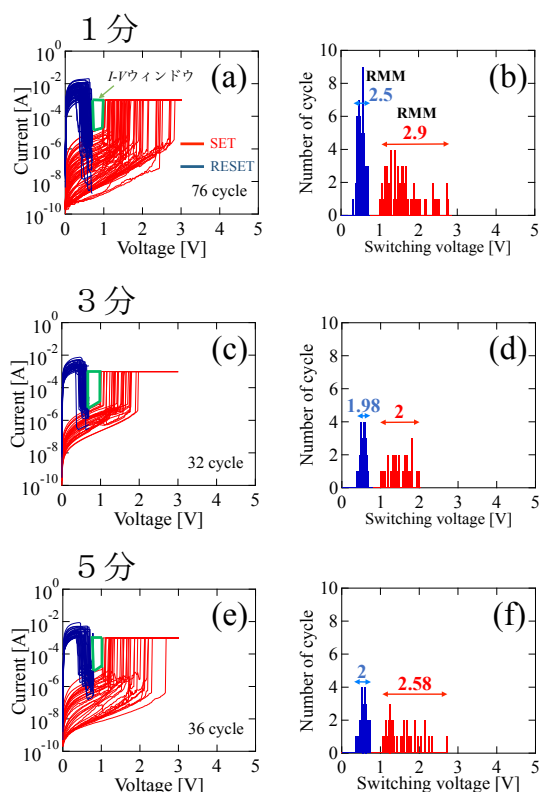


図5 酸素プラズマで1分(a)(b)、3分(c)(d)、5分(e)(f)処理されたナノワイヤーの電流-電圧特性とスイッチング電圧のヒストグラム

図5に酸素プラズマにより酸化処理された各ナノワイヤーのI-V特性を示す。酸化時間は1分、3分、5分の試料である。ここで、縦軸の電流は対数表示されており、赤色がSET過程、青色がRESET過程を示している。全ての試料において、SET電圧は3V以内、RESET電圧は1V以内で動作しており、SET過程における最小電圧値とRESET過程の最大電圧値の間にできる窓(I-Vウィンドウ)が大きく空いていることが確認できる。このI-Vウィンドウにより、SET過程とRESET過程がはっきり区別することができる。抵抗変化メモリは、SET過程、RESET過程をそれぞれ、"0"と"1"に区別し対応させることで、不揮発性のメモリとして動作している。このことから、この試料がメモリとして動作していることがわかる。各試料のSET電圧の最大値と最小値は1分の試料で2.74 V、0.98 V、3分の試料で1.98 V、1 V、5分の試料で2.68 V、1.04 Vとなっている。この中で、SET電圧のばらつきで最も小さい値を示したのは、酸化時間3分の試料である。繰り返し耐久性は、酸化時間1分では77サイクル、3分では32サイクル、5分では36サイクルであった。SET、RESETのRMM($RMM = V_{max}/V_{min}$)は、1分の試料で2.9と2.5、3分の試料で2と1.98、5分の試料で2.58と2である。実用化の要請として、このRMMは2以下であることが望ましい。これに最も近いものは、酸化時間が3分の試料となっている。1分、5分の試料では実用化に必要な値よりわずかに大きい、全

て3を下回っている。このことから、ナノワイヤーを用いてフィラメント形成空間を制御することは、スイッチング電圧のばらつきを抑制するのに効果的であるといえる。

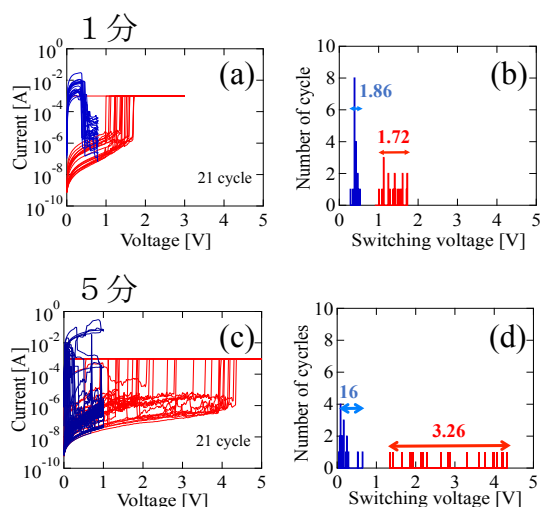


図6 酸素雰囲気中で1分(a)(b)と5分(c)(d)、処理されたナノワイヤーの電流-電圧特性とスイッチング電圧のヒストグラム

図6は、酸素雰囲気中で酸化したナノワイヤーを用いて作製した素子の電流-電圧特性とスイッチング電圧のヒストグラムである。1分の試料のSET、RESET電圧の最大値はそれぞれ1.72 V、0.52 Vとなり小さく、また、 I - V ウィンドウも大きく開いておりとても良いスイッチング特性を示している、メモリとして動作しているのが確認できる。5分の試料のSET、RESET電圧の最大値はそれぞれ、4.3 V、0.64 Vとなっている。SET電圧において1~5 Vの間で大きな電圧のばらつきが見られ、 I - V ウィンドウは確認できず、メモリとしての動作も確認できない。5分の試料は、ナノワイヤーの直径が200 nmと大きく、フィラメント形成空間の制御が行われず、フィラメントが多数形成されていることが原因と考えられる。ヒストグラムを見てみると、SET、RESETそれぞれのRMMは、1分の試料で1.72と1.86、5分の試料で3.26と16である。1分の試料のRMMの値はSET、RESETで2を下回っているが、5分の試料は2を大きく超えている。このことから、ナノワイヤーを用いてフィラメント形成空間の制御を行うときは、ナノワイヤーの直径が細いことが有効であると言える。

【まとめ】

本研究では、抵抗変化メモリのスイッチング時に絶縁体中に形成される導電性フィラメントの数を減らすことで、スイッチング電圧のばらつきを抑制することを目的とし、絶縁体ナノワイヤーを絶縁体として用いた抵抗変化メモリを作製し、そのスイッチング特性を評価した。その結果、この素子では、良好な再現性をもつスイッチング現象が観測された。このことより、フィラメントが形成される空間を制限することにより、フィラメント数を減少させることがスイッチング電

圧の再現性向上に大変有効であることがわかった。また、良好なスイッチングを示した素子の絶縁体の膜厚が7 nmと極端に薄かったことから、極薄酸化膜を用いることでも抵抗変化メモリは、良好なスイッチング特性を示すことが期待され、膜厚に関して、初めて具体的な情報を示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

① T. Aono, K. Sugawa, Tomohiro Shimizu, S. Shingubara, and Kouichi Takase, Switching behavior of resistive change memory using oxide nanowire, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06HD07 (2018). 査読あり

② Tomohiro Shimizu, N. Tanaka, Y. Tada, Y. Hara, N. Nakamura, J. Taniuchi, Kouichi Takase, T. Ito, and S. Shingubara, Fabrication of nanocone arrays by two step metal assisted chemical etching method, *Microelectronic Engineering*, **153** 55-59 (2016) 査読あり

③ Kouichi Takase, Tomohiro Shimizu, Kosuke Sugawa, Takashige Aono, Yuma Shirai, Tomohiko Nishida, and Shoso Shingubara, Fabrication and optical property of metal nanowire arrays embedded in anodic porous alumina membrane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 06GH09 (2016) 査読あり

④ Kosuke Sugawa, Koji Uchida, Naoto Takeshima, Shota Jin, Natsumi Tsunenari, Hideyuki Takeda, Yuki Kida, Tsuyoshi Akiyama, Joe Otsuki, Kouichi Takase, and Sunao Yamada, Extraordinary enhancement of porphyrin photocurrent utilizing plasmonic silver arrays, *Nanoscale* **8** 15467-15472 (2016) 査読あり

〔学会発表〕(計16件)

① The 7th Nanoscience and Nanotechnology Symposium organized by MRS-Indonesia (招待講演) (国際学会), Kouichi Takase, T. Aono, K. Sugawa, Tomohiro Shimizu, and S. Shingubara, I - V Characteristics of Nanowire Based Resistive Change Memory, 2017

② Electrochemical society meeting (国際学会), Kouichi Takase, Takashige Aono, Kosuke Sugawa, Tomohiro Shimizu, and Shoso Shingubara, I - V Characteristics of NiO Nanowire Based Resistive Change Memory, 2017

③ International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (国際学会), Kouichi Takase, Takashige Aono, Kosuke Sugawa, Tomohiro Shimizu, and Shoso Shingubara, Fabrication and optical properties of Ni/Au bimetal multilayer nanowires, 2017

④ EMN Meeting on Memristive Switching & Network (招待講演) (国際学会), Kouichi Takase, Switching property of nanowire based ReRAM, 2017

⑤ IUMRS-ICAM (国際学会), Takashige Aono, Kouichi Takase, Kosuke Sugawa, Tomohiro Shimizu, and Shoso Shingubara, I-V characteristics of nanowire based resistive change memory, 2017

⑥ International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017) (国際学会), Takashige Aono, Kouichi Takase, Kosuke Sugawa, Tomohiro Shimizu, and Shoso Shingubara, Switching behavior of Resistive Change Memory Using Oxide Nanowire, 2017

⑦ GLOBAL RESEARCH EFFORTS ON ENERGY AND NANOMATERIALS (招待講演) (国際学会), Kouichi Takase, Takashige Aono, Kosuke Sugawa, Tomohiro Shimizu, and Shoso Shingubara, Resistive Change Memory using Oxide Nanowires, 2017

⑧ PVSEC-26 (国際学会), Tomohiko Nishida, Tomohiro Shimizu, Kouichi Takase, Shukichi Tanaka, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara, Formation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by electroplating and sulfurization with CS₂, 2016

⑨ 13th International Conference on Nanoscience and Nanotechnologies (NN16) (国際学会), Tomohiro Shimizu, Kouichi Takase, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara, Formation of Si moth-eye structures using 2-step metal assisted chemical etching, 2016

⑩ 13th International Conference on Nanoscience and Nanotechnologies (NN16) (国際学会), Kouichi Takase, T. Aono, Tomohiro Shimizu, and S. Shingubara, Fabrication of Ni nanowire based resistive change memory, 2016

⑪ EU PVSEC 2016 (国際学会), Tomohiro Shimizu, Kosuke Nishida, Tomohiko Nishida, Kouichi Takase, Chong Wang, Shukichi Tanaka, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara, Opto-electronic properties of Cu₂ZnSnS₄ films prepared using electroplating and CS₂ sulfurization process, 2016

⑫ International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016) (国際学会), Norihiro Tanaka, Tomohiro Shimizu, Yoshihiro Tada, Yasuhiro Hara, Noriaki Nakamura, Junichi Taniuchi, Kouichi Takase, Takeshi Ito, and Shoso Shingubara Fabrication of

nanocone arrays by two step metal assisted chemical etching method, 2016

⑬ International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016) (国際学会), T. Aono, K. Sugawa, Tomohiro Shimizu, S. Shingubara, and Kouichi Takase Switching Properties of NiO Nanowire ReRAM, 2016

⑭ International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016) (国際学会), S. Igari, R. Miyasaka, S. Jun, K. Uchida, K. Sugawa, Kouichi Takase, and J. Otsuki, Precise Tuning of Surface Plasmon Resonance Wavelength of Anisotropic Silver Nanoprisms by Removing Surface Protective Agent, 2016

Rare Earths 2016 (招待講演) (国際学会), Kouichi Takase, Electrical and Magnetic Properties of the Layered Oxypnicide Natural Superlattice, 2016

⑮ International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015) (国際学会), Kouichi Takase, Tomohiro Shimizu, K. Sugawa, T. Aono, Y. Shirai, T. Nishida, and S. Shingubara, Fabrication and optical property of nanoparticle using anodic porous alumina membrane, 2015

⑯ International Workshop on Advanced Nanomaterials for Future Electron Devices 2015 (招待講演) (国際学会), Kouichi Takase, Y. Tanimoto, S. Otsuka, Tomohiro Shimizu, and S. Shingubara, Current-voltage characteristics of ReRAM using anodic porous alumina, 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高瀬浩一 (TAKASE, Kouichi)
日本大学・理工学部・教授
研究者番号：10297781

(2) 研究分担者

清水智弘 (SHIMIZU, Tomohiro)
関西大学・理工学部・准教授
研究者番号：80581165

(3) 連携研究者

牧原克典 (MAKIHARA, Katsunori)
名古屋大学・大学院工学研究課・准教授
研究者番号：90553561