

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17520

研究課題名(和文) トランジスタ構造におけるナノイオニクス現象を利用した不揮発性メモリーの高性能化

研究課題名(英文) Development of nanoionics-based nonvolatile memory using field effect transistor structure

研究代表者

土屋 敬志 (TSUCHIYA, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：70756387

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では抵抗変化型メモリにトランジスタ構造を採用することでイオン伝導層と電子伝導層を分担化し、特性向上や新機能の発現を目指した。まずH⁺・電子混合伝導性WO₃薄膜を用いてH⁺挿入、及び酸素量変化で動作する酸化還元トランジスタを作製した。可逆的スイッチ特性のみならず、ニューロモルフィック素子に利用可能な短期・長期記憶に対応する抵抗変化を示した。次に強相関酸化物SrVO₃に注目し、Li⁺及びH⁺伝導性薄膜を用いて酸化還元トランジスタを作製した。抵抗変化率のイオン種への依存性から還元反応に伴うV-O-V結合角変化の移動度への影響が示唆され、イオン種や歪の最適化による特性向上の可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Resistive random access memory devices with field effect transistor structure were fabricated to improve operation performance and to derive novel functions related to nanoionic phenomena. H⁺ and electron mixed conducting WO₃-based redox transistor showed reversible resistance switching due to H⁺ insertion/desertion. Furthermore, it showed nonvolatile and characteristic resistance switching which can be applied to develop novel neuromorphic device. SrVO₃-based redox transistors were fabricated by using H⁺ or Li⁺ conducting solid electrolytes. Although similar electronic carrier doping behavior due to the monovalent cation was expected, the two devices showed completely different electronic conduction characteristic. While the H⁺ device showed relatively large drain current enhancement (9%), the Li⁺ device showed very small one (0.2%). The result indicated that used H⁺ or Li⁺ gives different effect on the local environment near V4+ ions (V-O-V angle).

研究分野：固体イオニクス

キーワード：固体イオニクス 抵抗変化メモリ 不揮発性メモリ ナノイオニクス 酸化還元トランジスタ 原子スイッチ

1. 研究開始当初の背景

近年、利用可能な情報量は指数関数的に増加しており(情報爆発)、こうした情報を処理・貯蔵する情報通信技術への要請が高まっている。現行のコンピュータを支える DRAM、及び NAND 型フラッシュメモリの 2 大メモリ技術を置き換える不揮発性メモリの開発が急務である。次世代型不揮発性メモリの筆頭と考えられているのは ReRAM である。主に酸化物薄膜を金属薄膜で挟み込んだ構造(MIM 型構造)をもっており、酸化物薄膜を貫いて金属電極間に生成する電子伝導性フィラメント、あるいは薄膜中の酸素不定比量(酸素欠損量)の変化によって生じる電気抵抗の変化を利用する不揮発性メモリである。この動作原理においては電圧印加に誘起される酸化物薄膜中での酸化物イオン、金属イオンといった可動イオンによるイオン伝導、及び電気化学的な酸化還元反応が重要な役割を果たす。ReRAM の長所は比較的単純な構造であるため高集積化が可能であること、書き換えが数 10 ナノ秒オーダーの電圧パルスで得られること、 10^6 回程度の繰り返しが可能であること、抵抗値変化が数桁と大きいことが挙げられる。現行のフラッシュメモリは書き換えが 100μ 秒を要し、 10^4 回程度の繰り返しが限界であるため、ReRAM で代替することによる高機能化が期待されている。

このように高いポテンシャルを有する ReRAM であるが、現状では実用化された例は少なく、本格的な実用化には至っていない。最も大きな課題は、(1)書き換えの繰り返しにより生じるデバイスの劣化、及び(2)不十分な特性である。従来型 ReRAM における OFF 動作、すなわち電子伝導性フィラメントの切断時には比較的大きな電子電流が流れるためフィラメント近傍に Joule 熱を生じ、デバイスの不可逆的な劣化を引き起こす。こうした熱変化は不規則的な劣化に繋がるため、繰り返し回数を限定するだけでなく信頼性を低下させ、実用化への障壁となっている。よって ReRAM の本格的な実用化には Joule 熱による劣化を低減する必要があるが、従来型 ReRAM では構造上の制約があるため抜本的な解決は難しく、新たな方法論による解決が必要である。また、(2)に関して、デバイス特性を支配するイオン伝導、電子伝導は使用される酸化物薄膜材料に強く依存するが、従来型 ReRAM では構造上これらを独立に制御出来ないため、飛躍的な改善は難しい。

2. 研究の目的

本研究では電界放出型トランジスタ(FET)構造を採用することで Joule 熱による劣化を受けず(高繰り返し耐性・高信頼性)、さらにイオン伝導層と電子伝導層を分担化しそれぞれを高機能化することによって飛躍的な特性向上や新機能発現を実現する新規な ReRAM の開発を行う。さらに、ReRAM の応用として期待されているニューロモルフ

イックデバイスとしての機能に着目して検討する。

本デバイスのもたらすメリットについて述べる。まず先述の Joule 熱による劣化について考えると、本デバイスではスイッチング動作時に電子電流を流す必要がなく、原理上 Joule 熱による劣化を受けない。厳密には本デバイスのスイッチング時においても微小なイオン電流が流れるものの、通常 ReRAM の OFF 時に流れる電流と比較すると無視出来る。よって、繰り返し耐性や信頼性を飛躍的に向上させる可能性がある。また、動作速度に強く影響するイオン伝導性についてはイオン伝導層の材料選択により向上させることが可能であり、抵抗変化比に強く影響する電子伝導特性については電子伝導層の材料選択により向上させることが出来る。さらに、電気化学反応に基づくニューロモルフイック機能の観点で考えれば、待機時の電子伝導層の導電率の変化速度をゲート電圧により制御出来る可能性もある。これらはいずれも単一の酸化物薄膜による 2 端子型デバイスでは得られないメリットである。

3. 研究の方法

まず、トランジスタに用いるイオン伝導層と電子伝導層に用いる薄膜について個別に検討した後、それらを用いてトランジスタを作製した。

(1) イオン伝導層の検討

本研究では、動作ターゲットとする室温付近で比較的伝導度が高いプロトン、及びリチウムイオンに注目して検討をした。これらを伝導する電解質として Y 安定化 ZrO_2 (YSZ)、メソポーラス SiO_2 、Nafion、 Li_4SiO_4 (LSO)等について、パルスレーザー堆積法、交流スパッタ法、ゾルゲル法等の手法によって代表的には 100nm 程度の膜厚の薄膜を成長した。特に YSZ は結晶バルク中でのプロトン伝導は顕著でなく、粒界伝導を利用する必要がある。そこで、敢えて結晶成長に不利な室温付近での成膜を行い、高密度ナノ粒子構造に起因して $10^{-7}S/cm$ 程度の良好な伝導度を示す YSZ 薄膜を得た。他の電解質膜についても概ね $10^{-7}-10^{-9}S/cm$ 以上の伝導率を示し、電子伝導層と組み合わせるとトランジスタ動作することを確認した。

(2) 電子伝導層の検討

電子伝導層には $SrVO_3$ 、及び WO_3 に着目し検討を行った。ともに $SrTiO_3(001)$ あるいは $LaAlO_3(001)$ 単結晶基板にパルスレーザー堆積法及び交流スパッタ法により成膜し、それぞれ c 軸方向への高配向膜であることを確認した。

4. 研究成果

(1) $WO_3(001)$ 薄膜を用いた酸化還元トランジスタの導電率変調とニューロモルフイック機能

WO₃は金属/絶縁体転移を示す遷移金属酸化物であり、その電気輸送特性は電子キャリア濃度への強い依存性が知られている。本研究ではWO₃と種々のH⁺伝導体を組み合わせて酸化還元トランジスタを作成し、その電気特性を調査した。

図1にH⁺伝導体としてNafionを選択して作成したトランジスタのドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。ゲート電圧印加直後、0Vから1V付近まで数10 nA程度の絶縁状態であったが、1.2 Vを超えた辺りから2桁に渡り急激に導電率が上昇した。これはWO₃薄膜へのH⁺挿入に伴う電子ドーピングに対応している。さらに大きく分極していくと、ドレイン電流は数100 μAに達した。ゲート電圧を折り返して行くと、履歴挙動が顕著であった。これは先述のH⁺挿入・脱離の可逆かつ高速なプロセス単独でなく、より緩和時間の長い電気化学プロセスも関与していることを示している。WO₃は化学ドーピングのみならず、酸素不足比性によっても金属/絶縁体転移を示すことが知られており、このデバイスにおいてもH⁺挿入に起因する酸素欠損によって不揮発性の電子ドーピングが起こったものと考えられる。

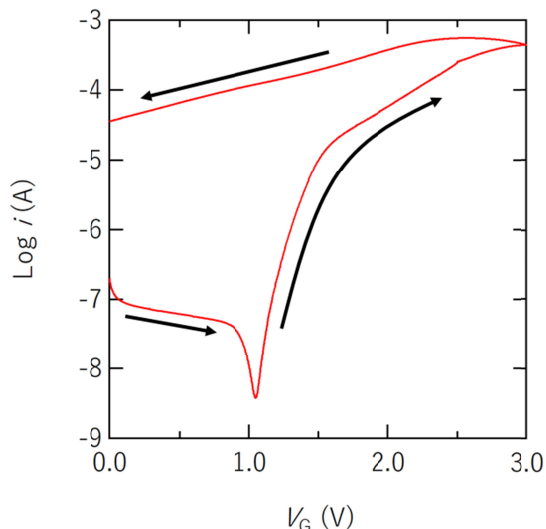
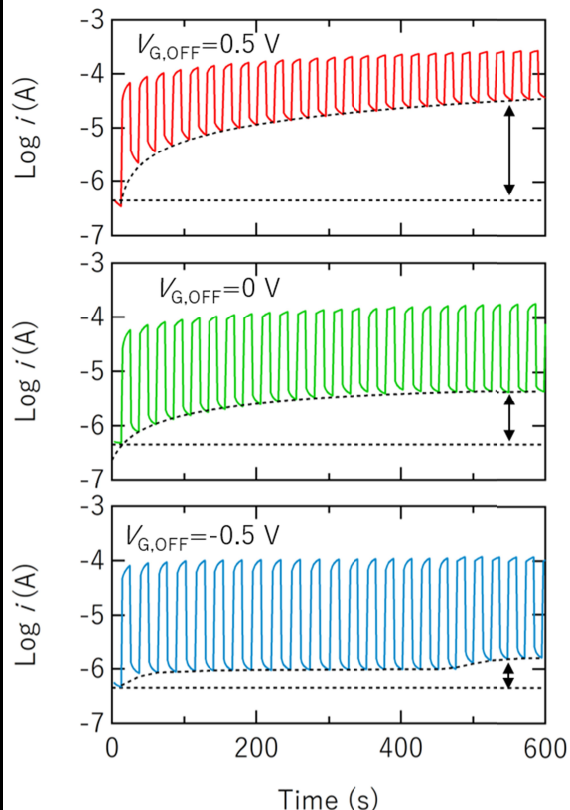


図1 ドレイン電流のゲート電圧依存性

図2にゲート電圧パルス(2 V)を連続して与えた際のドレイン電流の変化を示す。ただし、3条件では待機ゲート電圧だけを0.5 V、0 V、-0.5 Vと変化させている。どの条件においても繰り返しスイッチが可能であった。しかし、同じゲート電圧パルス印加しているにも関わらずドレイン電流の上昇挙動は全く異なっており、待機ゲート電圧を負の極性に大きく設定することによって、待機ゲート電圧印加時に見られる不揮発的なドレイン電流上昇が強く抑制されることがわかる。待機ゲート電圧を負に設定することによってWO₃周辺に強烈な酸化雰囲気形成され、パルス電圧印加時に形成される酸素欠損が待機時に直ちに回復すると考えられる。

不揮発性メモリの重要な応用の一つであ

るニューロモルフィックデバイスでは短期記憶、長期記憶特性が重要であるが、本トランジスタを用いた場合、先述の待機ゲート電圧を制御することによって長期記憶の緩和特性を制御出来る可能性がある。これはトラ



ンジスタ構造の採用によって得られる利点である。図2ゲート電圧パルス(2 V)を印加して測定したドレイン電流の時間変化

(2)SrVO₃(001)薄膜を用いた酸化還元トランジスタにおける導電率変調

SrVO₃は金属/絶縁体転移を発現する強相関金属酸化物であり、急激な抵抗変化が必要とされるナノエレクトロニクスへの応用が期待される物質である。この金属/絶縁体転移温度は205 Kと低く本格的な応用が難しいものの、電子キャリア濃度の変調により制御出来る可能性があると考えた。そこで、固体電解質を用いた電気化学的なイオン挿入・脱挿入に伴う電子キャリア濃度の変調、即ち酸化還元反応に注目し、SrVO₃の電気特性の変調を試みた。具体的には典型的なイオン種であるH⁺、Li⁺イオン伝導性の2種類の固体電解質(YSZ、及びLSO)を用いた全固体酸化還元トランジスタにおける導電率の変調を調査した。

H⁺及びLi⁺を用いたトランジスタにおけるドレイン電流のゲート電圧依存性の比較を図3に示す。H⁺を用いた場合、ゲート電圧の変化に対して9%の導電率の向上が認められた。ここでは数nA程度の比較的大きなゲート電流が観察されており、電気二重層機構に

よる静電的なキャリア注入よりも酸化還元反応によるキャリア注入が起こっているものと考えられる。一方、同じ1価のカチオンにも関わらずLi⁺を用いた場合は0.2%という非常に小さな導電率しか観察されなかった。これは電子キャリアの注入量の差では説明がつかず、還元反応に起因するV-O-V結合角の変化が電子キャリアの移動度に影響を与えているものと結論した。

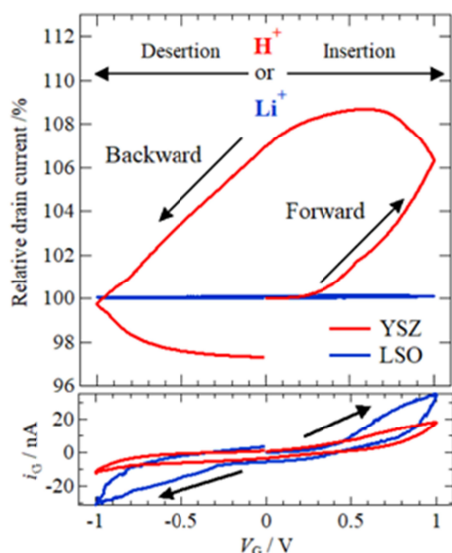


図3 2種類の固体電解質(YSZ、LSO)で作成したトランジスタにおけるドレイン電流のゲート電圧依存性の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

(1) Takashi Tsuchiya, Manikandan Jayabalan, Kinya Kawamura, Makoto Takayanagi, Tohru Higuchi, Ramasamy Jayavel, Kazuya Terabe, "Neuromorphic transistor achieved by redox reaction of WO₃ thin film", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 57, 2018, 04FK01 DOI: 10.7567/jjap.57.04fk01

(2) Makoto Takayanagi, Takashi Tsuchiya, Wataru Namiki, Tohru Higuchi, Kazuya Terabe, "Correlated Metal SrVO₃ Based All-Solid-State Redox Transistors Achieved by Li⁺ or H⁺ Transport", Journal of Physical Society of Japan, 査読有, 87, 2018, 034802 DOI: 10.7566/jpsj.87.034802

(3) Takashi Tsuchiya, Kinya Kawamura, Wataru Namiki, Shoto Furuichi, Makoto Takayanagi, Makoto Minohara, Masaki Kobayashi, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Kazuya Terabe, Tohru Higuchi, "Resonant photoemission and X-ray absorption spectroscopies of lithiated magnetite thin film", Japanese Journal of

Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 04CK01 DOI: 10.7567/jjap.56.04ck01

〔学会発表〕(計 4件)

(1) 高柳 真、土屋敬志、樋口透、寺部一弥、"全固体酸化還元トランジスタを用いたSrVO₃薄膜の導電率変調", 第65回応用物理学会 春季学術講演会、2018.3.17、早稲田大学(東京都)

(2) Makoto Takayanagi, Takashi Tsuchiya, Wataru Namiki, Tohru Higuchi, Kazuya Terabe, "Correlated Metal SrVO₃ Based All-Solid-State Redox Transistors Achieved by Li⁺ or H⁺ Transport", MANA International Symposium 2018, 2018.3.5-7, EPOCAL Tsukuba (Ibaraki)

(3) 高柳 真、土屋敬志、マニカンダン ジャヤバラン、樋口透、ジャヤベル ラマザミー、寺部一弥、"WO₃薄膜を用いたニューロモルフィック素子", 第27回日本MRS年次大会、2017.12.6、横浜市開港記念会館(神奈川県)

(4) Manikandan Jayabalan, Takashi Tsuchiya, Kinya Kawamura, Makoto Takayanagi, Tohru Higuchi, Ramasamy Jayavel, Kazuya Terabe, "Neuromorphic Transistor Achieved by Redox Reaction of WO₃ Thin Film", International Conference on Solid State Devices and Materials 2017 (SSDM-2017), 2017.9.21, Sendai international center (Sapporo)

〔その他〕

https://samurai.nims.go.jp/profiles/TSUCHIYA_Takashi (土屋敬志研究用ホームページ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土屋 敬志 (TSUCHIYA, Takashi)
国立研究開発法人・物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクトニクス拠点・主任
研究員
研究者番号: 70756387

(2) 研究協力者

寺部 一弥 (TERABE, Kazuya)
国立研究開発法人・物質・材料研究機構・
国際ナノアーキテクトニクス拠点・MANA 主
任研究者
研究者番号: 60370300

(3) 研究協力者

樋口 透 (HIGUCHI, Tohru)
東京理科大学・理学部第一部応用物理学
科・准教授
研究者番号: 80328559