

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 16 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760283

研究課題名(和文) 抵抗変化型メモリと量子ドットの融合によるリコンフィギュラブル微小配線と素子応用

研究課題名(英文) Reconfigurable nanoscale circuit wiring using QD-ReRAM hybrid material system

研究代表者

中岡 俊裕 (Toshihiro, Nakaoka)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：20345143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では抵抗変化メモリ材料として酸化アルミニウムを用い、電極の幅が40nmのナノスケールギャップ素子と、電極の幅が20 $\mu$ mのマクロスケールギャップ素子を作成した。マクロギャップ素子においては、抵抗スイッチが同一極性で生じるユニポーラ動作を、ナノギャップ素子においては逆極性で動作するバイポーラ動作を確認した。このような電極間隔に依存する極性動作はこれまでに報告がなく、本研究で明らかになった新しい知見である。

研究成果の概要(英文)：We apply the nanogap and macrogap electrodes for a filament-type ReRAM (Resistance Random Access Memory) material, AlxO1-x, to study the switching mechanism, and to develop novel devices. We have observed unipolar and bipolar behaviors by just changing the separation of the electrodes. The study is very useful for controlling the resistance switching behaviors and revealing the mechanisms.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：抵抗変化メモリ ナノギャップ電極 酸化アルミニウム

1. 研究開始当初の背景

情報化社会を支えるため直面している微細化の限界を突破するため、単一分子や量子ドットといったボトムアップ型のナノ構造が、分子コンピュータや原子数数個によるトランジスタ、あるいは、量子効果デバイス、量子情報素子などこれまでにないデバイスを可能にすると期待されている。しかしながら共通の問題点として極めて微小な(数ナノメートル)領域へ電氣的コンタクト(微小電気配線)を作成する必要があるため、歩留まり高く作成することは未だ困難であり、その解決が当該分野の課題となっている。また抵抗変化メモリは次世代デバイスとして注目されているが、そのメカニズムは未だ明確でなくその解明が待ち望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)材料におけるスイッチング動作と、ナノ構造、ナノスケール電極との融合をはかり、未だ不明な点が多いReRAM現象の解明とナノスケール機能配線手法を提案・実証することを目的とした。

3. 研究の方法

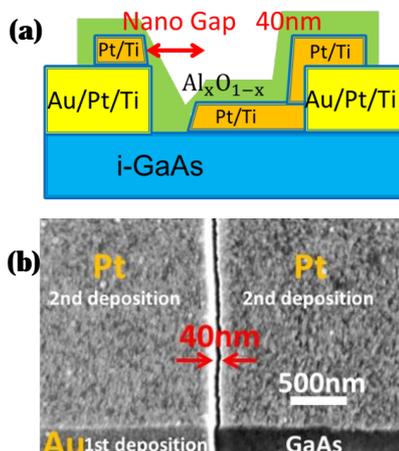


図1 (a) ナノギャップ ReRAM の断面構造 (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 堆積前のナノギャップ平面 SEM 画像

分子ビームエピタキシーにより成膜した GaAs 基板上的直径 20-40 nm 程度の量子ドットとそれらを含まないウェハの2種類を用意した。量子ドットの高さは 5~10 nm 程度、直径は 20~40nm 程度であり、密度は  $5 \times 10^{-9}/\text{cm}^2$  であった。電極として、Pt/Au を用い、フォトリソグラフィーと斜め蒸着により、電極を作成し、その上部に、ReRAM 材料である酸化アルミニウム ( $\text{Al}_x\text{O}_{1-x}$ ) を厚み 10 nm 成膜した。酸化アルミニウムの作成手法として、Al を電子ビーム蒸着で基板の上に堆積させた後に自然酸化させる手法と、マグネトロン RF スパッタリングによって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基板の上に堆積させる手法を用いた。本研究で実際に作成した酸化アルミニウムの組成分析を行った。本分析は MST (材料科

学技術振興財団)へ外部委託し、XPS (X線光電子分光)によって材料組成比の算出が行われた。自然酸化アルミニウム ( $\text{Al}_x\text{O}_{1-x}$ ) とスパッタ成膜によるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の組成比を Table- 1 に、各材料から金属 Al と C を除いた定量結果を表 1 に示す。

表1 各材料から金属 Al と C を除いた組成比の定量値 (atomic %)

材料	Al	O	Si	Al/O
Al <sub>x</sub> O <sub>1-x</sub> (自然酸化膜)	30.1	69.9	0.0	0.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (スパッタ成膜)	31.3	67.4	1.3	0.46

Al は、スパッタ成膜によるアルミナでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 状態および水酸化物状態であるのに対し、自然酸化アルミニウムでは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 状態と水酸化物状態に加えて金属状態も確認された。本材料表面の深さ方向における H 濃度分布の分析も行った。本分析は MST (材料科学技術振興財団)へ外部委託し、SIMS (二次イオン質量分析法)により行った。スパッタ膜においては組成比はほぼ均一であるが、自然酸化膜においては、膜の表面近傍は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成に近く、基板側ほど Al の組成に近いことがわかった。素子の伝導に寄与する電極近傍部分が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 近い組成であることを確認できた。

電極間の幅が約 20 μm のマクロギャップ素子と、約 40nm のナノギャップ素子(図1)の2つのタイプ、量子ドットの有無を含め4タイプの素子を作製した。これらの素子を多数作成し、電流電圧特性を詳細に測定した。

4. 研究成果

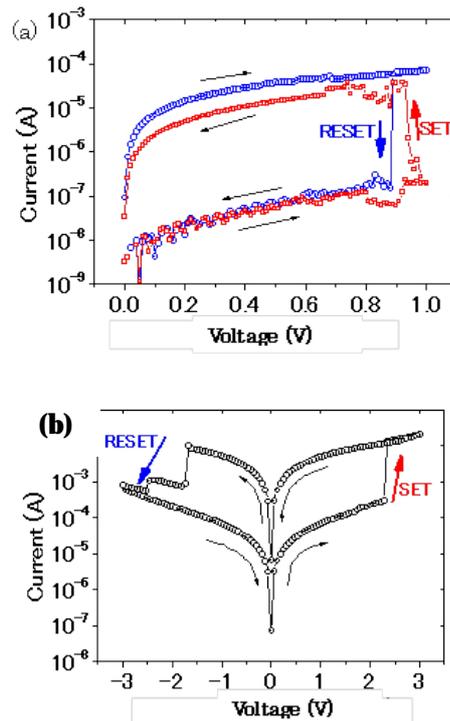


図2 (a) マクロギャップ ReRAM と (b) ナノギャップ ReRAM の I-V 特性

まず量子ドットを含まないものにおいて研究を進め、想定以上に深い知見を得た。マクロギャップ素子においては、1V程度において高抵抗状態から低抵抗状態 (SET) へ、逆の低抵抗状態から高抵抗状態 (RESET) の急峻で良好なスイッチングを測定した。始めにフォーミングさせて後に、図 2 (a) に示すような動作特性を観測した。0V の電圧を印加すると、即座に低抵抗状態 (LRS) が観測された。電圧を徐々に上昇させると途中で電流値にわずかな不安定な状態が観察され、そのまま 1V に達し折り返した。印加電圧が現象していくと、0.9V に達した所で電流値が激減し、高抵抗状態 (HRS) への遷移 (RESET) が観測された。そのまま 0V に達し、HRS のまま 1 回目の測定が終了した。1 回目の測定が終了した後、即座に 2 回目の測定を開始した。始めは HRS から始まり、印加電圧を 1V まで上げたが、HRS の状態を維持していた。印加電圧が 1V から減少していくと、電圧値が 0.94 になった所で電圧値が急激に変化し、その後不安定な状態が続いたが、電圧値が 0.66V に達すると電圧値が安定し、LRS となった。LRS の状態を維持したまま、電圧値が 0V で減少し、2 回目の測定を終了した。以上のように、印加電圧がプラス方向の時に SET、RESET 双方が確認されたので、ユニポーラ動作であることがわかる。印加電圧の値が 0V の時点で、HRS、LRS 双方の状態が観測され、不揮発性が確認出来た。

一方、ナノギャップ素子においては 2~3V 付近で SET、逆極性の -2~3V 付近で RESET 動作するバイポーラ動作を確認できた。図 2 (b) に示すように、始めに -3V の電圧を印加したところ、電流はほとんど流れず、HRS が観測された。そのまま電圧値を上げていき、電圧値が 2.28V に達すると電流量が激増し、LRS への遷移 (SET) が観測された。この時、電流値はコンプライアンスの設定値には達しなかった。電圧値が 3V に達した後、電圧値を下げていくと、しばらくは安定した LRS が観測されたが、電圧値が -1.74V に達すると電流量が激減し、高抵抗状態 RESET が観測された。0V での HRS と LRS、つまり不揮発性も確認出来た。このような電極間隔に依存する極性動作はこれまでに報告がなく、本研究で明らかになった新しい知見である。本現象は、伝導フィラメントを形成する酸素空孔の荷電状態が電極からのキャリア注入により変化するというモデルにより本新知見を説明する事ができる。

キャリア注入モデルによると、伝導フィラメントの形成・切断はキャリア注入をきっかけとする構造変化である。酸化膜内には中性酸素空孔 (以後  $V^0$  と記述) と荷電酸素空孔 (以後  $V^{2+}$  と記述) の 2 タイプの空孔が存在する。 $V^0$  は凝集されやすい性質のため、酸化膜内で凝集されることで、電極間に伝導パスを形成した状態がフィラメントの形成に対応する。

ここで、正孔が注入されると、 $V^0$  の一部が  $V^{2+}$  に変化する。 $V^{2+}$  は孤立しやすい性質のため、フィラメントから離れてしまうことで、フィラメントが切断される。これがスイッチングの RESET に対応する。次に電子が注入されると、 $V^{2+}$  が  $V^0$  になり、再び凝集し、フィラメントが形成される。これがスイッチングの SET に対応する。このように、フィラメントや酸化膜内の空孔に電子や正孔が注入されることで生じる構造変化によってフィラメントの形成・切断が生じる。

ユニポーラ型もバイポーラ型も、RESET の時は電極から正孔が注入され、フィラメントが切断される。ユニポーラとバイポーラの違いは、SET のメカニズムにあると考えられる。酸化膜中の  $V^{2+}$  がフィラメントや電極から離れている場合、フィラメントが形成するためには  $V^{2+}$  がフィラメント側へ移動する必要がある。電界によって  $V^{2+}$  がフィラメントへ接近すると、電子がフィラメントから  $V^{2+}$  へ注入され、 $V^0$  が凝集することでフィラメントが形成される。このような SET メカニズムを持つ素子はユニポーラ型を示す。

次に、バイポーラ型の SET 動作のメカニズムを議論する。酸化膜中の  $V^{2+}$  が電極やフィラメントと近接している場合、電子が電極側から  $V^{2+}$  へ注入される。電子が  $V^{2+}$  を伝えていき、フィラメント近辺の  $V^{2+}$  から順に  $V^0$  に変わり、 $V^0$  が凝集することでフィラメントが形成される。このような SET メカニズムを持つ素子はバイポーラ型を示す。

電極間距離が十分に広い時は、 $V^{2+}$  が電極からの電子の注入のみではフィラメントが形成されず、 $V^{2+}$  がフィラメント側へ移動する必要がある。その結果、ユニポーラ型の動作特性を示すと考えられる。一方、電極間距離が極端に狭い場合は、フィラメントと電極間の距離も狭く、 $V^{2+}$  が他の  $V^{2+}$  やフィラメント、電極と近接しているため、 $V^{2+}$  が移動せずともフィラメントが形成される。その結果、バイポーラ型の動作特性を示す。このように、電極間の距離が十分に広い素子はユニポーラ型を示し、電極間の幅が極端に狭い場合はバイポーラ型を示すと考えられる。

一方、量子ドットを含む素子において同様の測定をしたところ、SET や RESET らしき現象が複数観測され、予想外に電流電圧特性が不安定であった。おそらく、量子ドットの存在により、周りの環境に敏感なフィラメントが多数発生したためではないかと考えている。

以上のように、電極間隔スケールを変えることで、微細領域における動作特性制御の可能性を見出した。本実験の結果では、自然酸化物をメモリ材料とした時に、マクロギャップ ReRAM はユニポーラ型を示し、ナノギャップ ReRAM はバイポーラ型を示し、上記で述べたキャリア注入モデルと一致した。本研究は微細化と高性能化を両立する次世代メモリの実現に貢献出来ると期待できる。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2件)

Toshihiro Nakaoka, Hiroki Satoh, Saori Honjo, and Hideo Takeuchi, "First-sharp diffraction peaks in amorphous GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films prepared by vacuum-thermal deposition", AIP Advances 2, 042189 (2012)

Toru Miyabe and Toshihiro Nakaoka, "Nanogap Resistance Random Access Memory Based on Natural Aluminum Oxide", Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 04CJ08

〔学会発表〕(計 3件)

宮邊 徹, 中岡俊裕 "アルミニウム自然酸化膜を用いたナノギャップ ReRAM", 2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会、12p-C13 - 1、松山大学(2012).

T. Miyabe and T. Nakaoka, "Nanogap ReRAM Based on Natural Aluminum Oxide", 44th International Conference, on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), September 25-27 2012, PS-9-7, Kyoto, Japan(2012).

Hiroki Satoh, Toshihiro Nakaoka, "Good Stoichiometry Achieved by Simple Vacuum-thermal Deposition of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Thin Films", Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 12), June 6, 2012

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://pweb.sophia.ac.jp/nakaoka/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中岡俊裕 ( NAKAOKA, Toshihiro )

上智大学・理工学部機能創造理工学科・准教授

研究者番号：20345143