

平成 31 年 2 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06017

研究課題名(和文) 導電性ブリッジメモリにおける素子設計手法としての「細孔エンジニアリング」の提案

研究課題名(英文) Proposal of "pore engineering" as a device designing method for conducting-bridge memory

研究代表者

木下 健太郎 (Kinoshita, Kentaro)

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：60418118

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)：本研究は「細孔エンジニアリング」の有効性の実証を目的とする。本手法は(i)添加溶媒の種類、(ii)細孔サイズ、(iii)細孔壁の性質を通じてメモリ特性を制御するものである。特に、金属酸化物多孔体CBRAMにおいて、添加溶媒の極性やpHがメモリ効果に決定的な影響を及ぼすことを明らかにした。本研究にてCBRAMの性能を向上させる添加溶媒が多数開発された。例えば、Cu<sup>2+</sup>やAg<sup>+</sup>を含有させたイオン液体を添加することで、書き換え回数(SE)の著しい向上が実現した。溶媒和イオン液体の添加により、Cu<sup>2+</sup>の陰極への接近を容易にし、SEに加えてスイッチング電圧の低下も実現した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to demonstrate the effectiveness of "pore engineering." The present technique controls memory characteristics through (i) kind of added solvent, (ii) pore size, (iii) properties of the pore surface. In particular, in the metal oxide porous body CBRAM, our research revealed that the polarity and pH of the added solvent have a notable influence on the memory effect. In this study, many solvents for improving CBRAM performance were successfully developed. A significant improvement in the write/erase cycling endurance (SE) was realized, for example, by adding an ionic liquid containing Cu<sup>2+</sup> or Ag<sup>+</sup>. The addition of a solvated ionic liquid makes it easy to approach Cu<sup>2+</sup> to the cathode and the reduction of switching voltage as well as the improvement of SE was realized.

研究分野：電子デバイス

キーワード：CBRAM 細孔 溶媒添加 イオン液体 溶媒和イオン液体 金属イオン 導電性ブリッジメモリ 多結晶  
薄膜

1. 研究開始当初の背景

導電性ブリッジメモリ(CB-RAM)は抵抗変化型メモリ(ReRAM)の一種であり、金属酸化物(HfO<sub>2</sub>等)を活性電極(Cu等)と不活性電極(Pt等)で挟んだ構造から成る(図1)電極間に一定の電圧を印加することで、低抵抗状態と高抵抗状態が可逆的に変化するため、低抵抗、高抵抗をそれぞれ“1”、“0”に割り当てることで記録媒体として機能する。CB-RAMは高集積、高速、高抵抗比、不揮発性等の特徴を持ち、次世代メモリとして注目を集めている。しかし、動作電圧や電流の低減など、実用化に向けて解決すべき課題が残されている。

CB-RAMにおける抵抗変化のメカニズムは解明に至っていないが、申請者らの研究しているCu/HfO<sub>2</sub>/Pt素子については、以下のように考えられている。先ず、活性電極に正の電圧を印加することにより、活性電極より溶出した金属イオンが金属酸化物内を移動し、不活性電極表面上に順次還元析出する。これにより導電性フィラメントが形成され、高抵抗状態から低抵抗状態に変化する(フォーミング)。次いで、負の電圧を印加することにより、フィラメントが断裂し再び高抵抗化する(リセット)。その後、正の電圧を印加する事によってフィラメントが再生し、低抵抗となるプロセス(セット)を繰り返す。

これまでCB-RAMの開発は、従来の電子材料の知識に基づいて行われてきたため、構成素材の結晶構造のみが重視されてきた。しかし、この開発方針は難航を極め、スイッチング電圧を制御するパラメータは未だ明らかにされていない。この様な背景の下、申請者らはCu/HfO<sub>2</sub>/PtのCB-RAM構造において水が抵抗スイッチングに必要な電圧や電流を下げることを見出した。HfO<sub>2</sub>メモリ層に水を供給することでフォーミング、セット、リセット電圧は何れも平均値、ばらつき共に大幅に低減された[ECS Transactions 50, 61, 2013]。このことは、HfO<sub>2</sub>の柱状結晶間の細孔(即ち結晶粒界)内に毛管凝縮した水がCuイオンの電気化学的拡散を通じてスイッチングを促進することを示唆する。しかし、水は状態変化を起こしやすく、電気化学的にも不安定であり、素子を破壊するという深刻

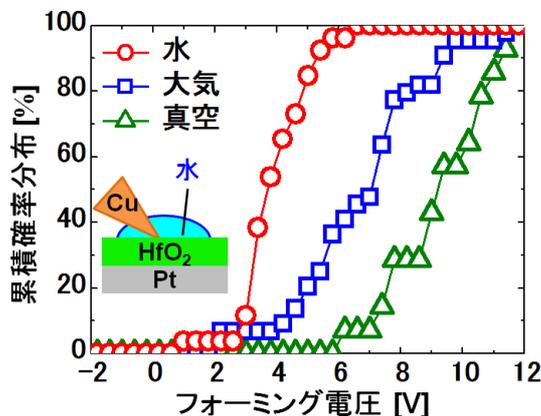


図1 水添加による動作電圧の低減

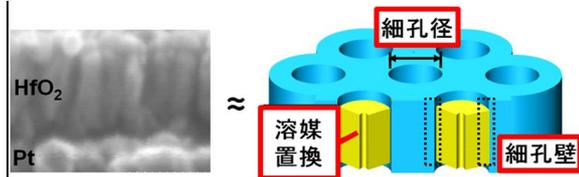


図2 細孔エンジニアリングの概念図

な問題点も見つかった。このため、水に代わる溶媒を開発する必要がある。

また、申請者らは結晶粒界に吸収された水が-40℃まで凝固せずにCuイオンのマイグレーションを媒介し続けることを確認している[Proc. IEEE INEC 2014]。ナノ細孔内の水の凝固点は自由な水に比べて下がることが知られており、この結果はHfO<sub>2</sub>薄膜が多孔質体と類似の働きをし、その結晶粒界がナノ細孔として機能することを示唆する。この効果を利用することで溶媒の液相を安定化し、メモリ動作が保証される温度領域を拡大することが可能になると期待される。

更に、申請者の提案する溶媒添加型CB-RAMの安定動作には溶媒がメモリ層中に保持されている必要があり、溶媒と細孔壁の相互作用を考慮した素子設計が重要になる。例えば、溶媒に高極性液体を用いる場合には細孔壁の極性が大きいほど細孔への溶媒保持力が向上すると期待される。

2. 研究の目的

申請者はこれらの知見を基に、(i)溶媒の種類、(ii)細孔のサイズ、(iii)細孔壁の物理・化学的性質によって、メモリ特性を制御する「細孔エンジニアリング」を提案する(図2)。本研究の目的はCB-RAMのメモリ特性を制御する手法として、提案手法の有効性を実証することにある。

3. 研究の方法

Cu/金属酸化物多結晶薄膜/PtのCBRAM構造(図1挿入図)における(i)-(iii)の効果について明らかにする。

溶媒添加がメモリ特性に及ぼす影響の解明: 水添加の影響に加え、低pHから高pHのpH標準液、非極性から強極性の有機溶媒、分子のデザイン性が高く物性パラメータの制御が可能なイオン液体等を利用して金属イオンの電気化学的形成や拡散に影響しうる液中の環境を制御し、メモリ特性(スイッチング電圧及び電流、スイッチング可能回数、データ保持寿命等)を系統的に評価する。

細孔壁の物理・化学的性質がメモリ特性に及ぼす影響の解明: HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiOをMO膜として用いたCB-RAM素子のメモリ特性を明らかにする。特に、金属と酸素原子の電気陰性度の差が大きいほど結晶粒表面の電気双極子モーメントが大きく、極性溶媒との引力相互作用が強くなるため、雰囲気や温度等の外乱に対する耐性の向上が期待される。

この結果を基に、低スイッチング電

圧型, スwitching回数重視型等, 高性能化

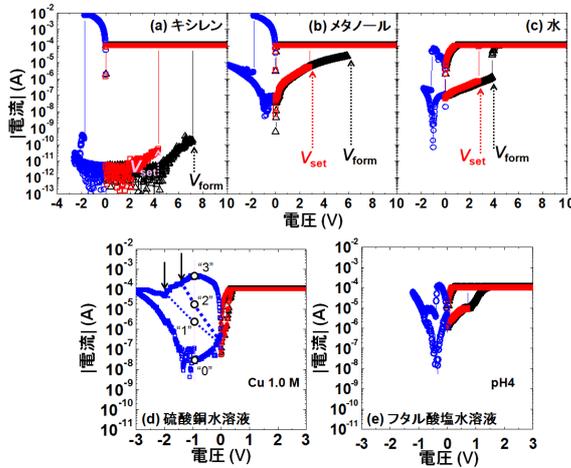


図 3(a)キシレン, (b)メタノール, (c)水を添加した Cu/HfO<sub>2</sub>/Pt 構造の I-V 特性. V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> 共にキシレン, メタノール, 水, と誘電率の増加と共に小さくなることから, 溶媒の Cu 溶解性が高いほどスitching電圧が低下することが示唆される. (d)硫酸銅水溶液, (e)フタル酸塩水溶液の添加によっても V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> は共に低下する.

を実現するための添加溶媒を開発する.

#### 4. 研究成果

4.1. 溶媒極性依存性: フォーミング電圧 V<sub>form</sub> とセット電圧 V<sub>set</sub> に対するキシレン, メタノール, 水の添加効果を調査した. V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> 共に誘電率が増加するほど小さくなった (室温における比誘電率はそれぞれ 2.4, 32.6, 80.4). この結果は, V<sub>form</sub> 及び V<sub>set</sub> は溶媒極性が大きく, イオン溶解性が上がるほど, 低下することを示唆する (図 3 (a)-(c)).

4.2. イオン溶解性: 1.の結果に基づけば, 元々Cu イオンを含有する溶媒を用いることがスitching電圧低減に有効であると期待される. また, Cu の電位-pH 図において, 低 pH 領域に Cu<sup>2+</sup>が位置することから, 低 pH の溶媒を用いることも有効であると期待される. そこで, Cu 含有溶媒として硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub>)水溶液を, 低 pH 溶媒として標準 pH 溶液 (pH4)として知られるフタル酸塩水溶液を, Cu/HfO<sub>2</sub>/Pt 構造にそれぞれ添加した結果, 何れの溶媒においても V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> 共に大幅な低減が確認された (図 3 (d), (e)).

4.3. イオン液体添加: 水及び水溶液の添加によるスitching電圧の低減が確認されたが, 水の電気分解は 1.23 V と低電圧で生じるため, 水素の発生による HfO<sub>2</sub> 薄膜の劣化が確認される. そこで, 添加剤として, 広電位窓, 難燃性, 難揮発性等の安定性を有するイオン液体を検討した. その結果, V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> が共に低減し, 且つ, 素子劣化は観測されず, 低消費電力と高セル耐圧を同時に実現でき

ることが示された (図 4).

#### 4.4. 溶媒極性依存性:

本研究では, 細孔サイズ及び細孔壁の物理化学的性質に対するメモリ特性の依存性の評価を行うのが当初の計画であった. しかし, 計画に沿ってある程度研究を実施し, 結果を基に具体的な研究計画を練る中で, 細孔のサイズと周期性, 孔壁の物性を精密に制御できる新たな材料の導入が必要であるとの結論に至った. そこで, 極めて高いデザイン性を有し, 原子レベルでの細孔設計が可能な金属有機構造体 (MOF)を CBRAM のメモリ層として用いるための検討を進めることとした. 故に, 今期はメモリ素子構造の実現に向けた MOF 薄膜形成技術の確立を目指した. 基板から MOF 構成金属を, 有機配位子を溶媒から, それぞれ別々に供給する新しい手法を考案し, 緻密且つ平坦性の高い MOF 薄膜が実現された (図 5).

金属酸化物層に NiO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた CBRAM をそれぞれ作製, 評価した結果, 金属酸化物層内の酸素拡散を抑制することで, 信頼性が大幅に向上することが明らかになった. 同時に, 本研究は, 金属酸化物多結晶の結晶粒界を細孔として利用するのは, 細孔サイズと細孔壁物性の制御及びそれぞれの効果を切り分けることが困難であり, 上記

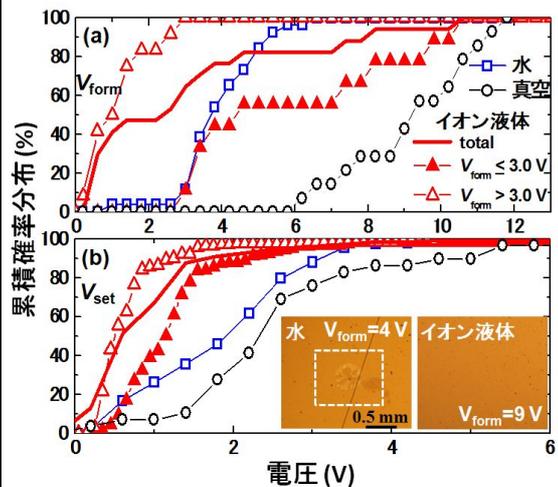


図 4 イオン液体添加試料と水添加試料の(a) V<sub>form</sub> 及び(b) V<sub>set</sub> の累積確率分布. イオン液体の添加によっても V<sub>form</sub>, V<sub>set</sub> は共に低下する. V<sub>form</sub> ≤ 3.0 Vにおけるイオン液体添加試料の V<sub>set</sub> 分布は V<sub>form</sub> > 3.0 に比べて低電圧側に位置し, イオン液体の電位窓(約 3 V)を超える V<sub>form</sub> を経験した素子では, イオン液体添加による V<sub>set</sub> の低減効果が低下することが示唆される. 挿入図: フォーミング後の水添加試料の光学顕微鏡像(左). 水素の発生による HfO<sub>2</sub> 薄膜の劣化が確認される. (b) イオン液体添加試料のフォーミング及び複数回スitching後の光学顕微鏡像(右). 例外的に高い V<sub>form</sub> (~9 V)が発生した試料であるにもかかわらず, HfO<sub>2</sub> 薄膜の劣化は確認されない.

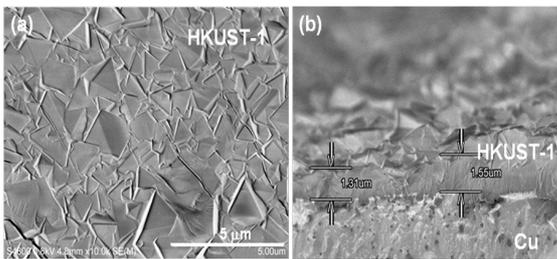


図5 提案法により成長した MOF 薄膜 (HKUST-1)の(a)表面及び(b)断面 SEM 像。

MOF 導入の必要性を検討する根拠ともなっている。

4.5. 更に、劇的な効果が確認された溶媒添加効果について、特に顕著な効果が見られたイオン液体に、金属イオンをドーピングすることで、更なる性能の向上が達成された。具体的な効果は以下 i-iii に示す通りである。

(i) イオン液体に  $\text{Cu}^{2+}$  を含有させた 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチル)スルホニルアミド ([Bmim][TFSA]) の銅 (II) ビス(トリフルオロメチル)スルホニル ( $\text{Cu}(\text{TFSA})_2$ ) と [Bmim][TFSA] の混合溶液を  $\text{HfO}_2$  層に添加した結果、スイッチング耐性(SE), 即ち、データの書き換え可能な回数が大幅に向上することが確認された。金属イオンを  $\text{Cu}^{2+}$  から  $\text{Ag}^+$  に変え、 $\text{Ag}(\text{TFSA})$  と [Bmim][TFSA] の混合溶液を添加することで、SE は更に向上した。

(ii) 低抵抗化は添加溶媒中で溶媒和の状態にある  $\text{Cu}^{2+}$  が Pt 陰極にて溶媒イオンの衣を脱ぎ、電子を受け取ることで実現する。本研究では、衣を脱ぎ易いほどスイッチング電圧(SV)が低下することを見出した。そこで、イオン液体に替えて 2,5,8,11-tetraoxadodecane (G3) からなる溶媒和イオン液体 ( $[\text{Cu-G3-(TFSA)}_2]$ ) を  $\text{HfO}_2$  層に添加した。理由は、既に  $\text{Cu}^{2+}$  が溶媒和の状態にある  $[\text{Cu-G3-(TFSA)}_2]$  では、 $\text{Cu}^{2+}$  の陰極への接近が容易になると考えたからである。 $[\text{Cu-G3-(TFSA)}_2]$  は高粘性 ([Bmim][TFSA] = 33 cP,  $[\text{Cu-G3-(TFSA)}_2]$  = 3023 cP at 35 °C) であるが、SV が低減し、且つ書き換え回数的大幅な向上が確認された。

(iii) スwitching速度向上の観点から、添加溶媒は低粘度が望ましい。そこで、 $\text{Cu}(\text{TFSA})_2$ -G3-[Bmim][TFSA] (混合イオン液体) を調整した。混合イオン液体中の [Bmim][TFSA] の量が増えるほど粘度は低下し、導電率が向上した。更に、 $\text{Ag}(\text{TFSA})$ -[Bmim][TFSA] と  $[\text{Cu-G3-(TFSA)}_2]$  の高SEと低SVは共に維持されることも確認された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

Hiroki Yamaoka, Takuya Yamashita, Akinori Harada, Atsushi Sakaguchi,

Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida, Shuichi Hayase, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, *Chemistry Letter*, 46, 2017, 1832-1835.

木下健太郎, *ゼオライト*, 34(1), 2017, 10-18, 査読有。

Kentaro Kinoshita, Atsushi Sakaguchi, Akinori Harada, Hiroki Yamaoka, Satoru Kishida, Yukinobu Fukaya, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 2017, 04CE13-1-4, 査読有。

Akinori Harada, Hiroki Yamaoka, Shota Tojo, Kouhei Watanabe, Atsushi Sakaguchi, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida, Yukinobu Fukaya, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Hiroki Sakaguchi, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 2016, 7215-7222, 査読有。

Kouhei Kimura, Kouotoku Ohmi, Satoru Kishida, and Kentaro Kinoshita, *Appl. Phys. Lett.*, 108, 2016, 123501-1-5, 査読有。

A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokami and T. Itoh, *Journal of Materials Chemistry C* 3, 2015, 6966-6969, 査読有。

Kentaro Kinoshita, *ECS Transactions* 69, 2015, 11-17, 査読無。

Akinori Harada, Hiroki Yamaoka, Kouhei Watanabe, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida, Yukinobu Fukaya, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, *Chemistry Letter*, 44, 2015, 1578-1580, 査読有。

〔学会発表〕(計6件)

伊藤敏幸, 野上敏材, 早瀬修一, 木下健太郎, “イオン液体で実現する高性能抵抗可変型メモリ(CB-RAM)”, 日本化学会第98春季年会 1S6-07 (特別企画講演), (2018年3月20日~3月23日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)。

山下拓哉, 山岡弘貴, 原田晃典, 阪口敦, 木下健太郎, 岸田悟, 早瀬修一, 野上敏材, 伊藤敏幸, “Cu含有PEGイオン液体による抵抗可変型メモリの機能向上”, 第44回有機元素化学討論会, (2017年12月7日~12月9日, 東京工業大学 デジタル多目的ホール・くらまえホール)。

山岡弘貴, 阪口敦, 山下拓哉, 木下健太郎, 岸田悟, 伊藤敏幸, “CB-RAM 用イオン液体の開発”, 日本化学会第 97 春季年会 講演番号 3E4-46, (2017 年 3 月 16 日~3 月 19 日, 神奈川県横浜市慶應義塾大学日吉キャンパス).

阪口 敦, 山岡 弘貴, 伊藤 敏幸, 岸田 悟, 木下 健太郎, “導電性ブリッジメモリにおける金属イオン添加イオン液体供給の影響”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 講演番号 13a-A31-11, (2016 年 9 月 13 日~9 月 16 日, 新潟県新潟市朱鷺メッセ).

阪口敦, 渡邊浩平, 原田晃典, 山岡弘貴, 伊藤敏幸, 岸田悟, 木下健太郎, “イオン液体添加による導電性ブリッジメモリの性能と信頼性の向上”, 2015 年真空・表面科学合同講演会, (2015 年 11 月 30 日~12 月 3 日, つくば国際会議場, つくば, 日本).

Kentaro Kinoshita, "Improving Memory Performance of Cu/HfO<sub>2</sub>/Pt Conducting-Bridge RAM by Solvent Substitution", The 228th ECS meeting (招待講演)(国際学会), (Phoenix Convention Center, Phoenix, Arizona, USA, October 11-15, 2015).

〔図書〕(計 1 件)

木下健太郎, 応用物理学会, 「応用物理」学会誌第 85 巻第 2 号, 2016, 132-136.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 導電性ブリッジ型のメモリ装置及びその製造方法並びにスイッチ素子  
発明者: 伊藤 敏幸, 野上 敏材, 木下 健太郎, 森井 茂樹  
権利者:  
種類:  
番号: 特願 2018-112008  
出願年月日: 2018 年 6 月 18 日  
国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 健太郎 (Kinoshita, Kentaro)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号: 60418118

(2) 研究分担者

伊藤 敏幸 (Ito, Toshiyuki)

鳥取大学・大学院持続性社会創生科学研究

科・教授

研究者番号: 50193503

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )