

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：54301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04234

研究課題名（和文）二元系金属酸化物を用いた抵抗変化現象における量子化コンダクタンスの発現

研究課題名（英文）Appearance of conductance quantization in binary transition metal based resistive switching

研究代表者

西 佑介（Nishi, Yusuke）

舞鶴工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10512759

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：二元系金属酸化物を用いた抵抗変化型メモリにおける量子化コンダクタンスの発現に関する基礎研究である。白金と酸化ニッケルからなるメモリ素子において、酸化ニッケルを特定の条件で堆積した場合のみ、素子への電圧印加過程でコンダクタンスの量子化が見られる。この起源は量子ポイントコンタクトをなす導電性フィラメントであり、熱や電界によって変化することがわかった。また、この素子を還元雰囲気中で150℃以下の比較的低温で熱処理を施すと、柱状構造を有する酸化ニッケル中の欠陥である粒界に偏析している酸素空孔のばらつきが抑制され、素子コンダクタンスの分布が低減される結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の不揮発性メモリとして期待されている抵抗変化型メモリの動作原理は、完全には解明されていない。代表者は白金と酸化ニッケルからなるメモリ素子で見られる、量子化コンダクタンスとよばれる特異な量子現象に着目して、抵抗変化の起源に迫ることを試みた。さまざまな実験やシミュレーションを経て、抵抗変化現象が熱や電界に起因して起こることを半定量的に確認することができた。また、抵抗変化特性のばらつきが、酸化ニッケル中に存在する欠陥列の分布に起因し、特定の条件で熱処理をすることによりこの分布を制御し、ばらつき低減につながる結果を得た。抵抗変化型メモリの特性ばらつき抑制手法の提示につながる成果である。

研究成果の概要（英文）：This is a basic study on the appearance of quantization conductance in resistance-change memory using binary metal oxides. In memory cells composed of platinum and nickel oxide, which is deposited under a specific condition, conductance quantization can be observed in the process of applying a voltage to the cell. It has been found that this origin is a conductive filament with a quantum point contact and that its shape changes by heat and electric field. Furthermore, when these cells are heat-treated in a reducing gas atmosphere at a relatively low temperature of 150°C or lower, the variation of oxygen vacancies segregated at the grain boundaries, which are typical defects in columnar nickel oxide layers, is turn out to be suppressed, and the distribution of cell conductance can be reduced.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：抵抗変化 金属酸化物 量子化コンダクタンス コンダクタンス変動 酸素空孔

## 1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会の基盤を支える半導体メモリが登場して四半世紀が経過した。その間、半導体メモリの大容量化・高速化が急速に実現され、市場の需要は従来のメモリが有する動作特性では不足しつつある。このような背景の下、低電圧駆動・小さいセルサイズ・高速動作など、優れたポテンシャルを有する次世代不揮発性メモリの研究が進められている。この一つの候補が、酸化物を金属電極で挟んだ積層構造が示す抵抗変化を利用した ReRAM である。

二元系金属酸化物を用いた ReRAM の典型的な抵抗変化特性を図 1 に示す。一定の電流制限(Current limit)下素子に電圧を印加すると、フォーミング(Forming)と呼ばれる擬似的な絶縁破壊が起こる。その後、電圧を印加するごとに、低抵抗状態(LRS)から高抵抗状態(HRS)への遷移であるリセット(Reset)と、その逆遷移のセット(Set)を可逆的に繰り返す。遷移後の抵抗状態は電圧印加をやめた状態でも維持されるため、各抵抗状態に二値を割り当てると、不揮発性メモリとして応用可能となる。

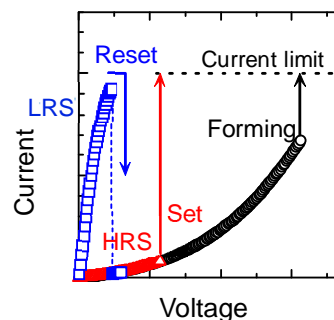
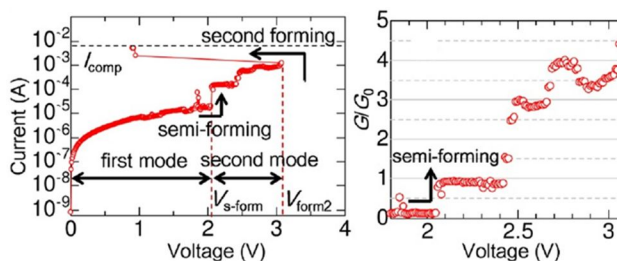


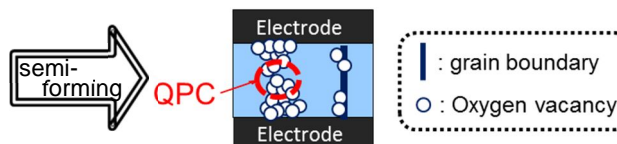
図 1 : 抵抗変化特性の例

## 2. 研究の目的

抵抗変化材料となる酸化ニッケル (NiO) を白金 (Pt) 電極で挟み込んだ Pt/NiO/Pt 積層構造素子において、量子化コンダクタンスに基づく抵抗変化現象が発現していることを見出した[1]。申請者はこれまで、NiO のマクロレベルの酸素組成を制御することで、NiO の酸素組成が Pt 電極との積層構造を有する Pt/NiO/Pt 素子が示す抵抗変化特性に大きく影響することを明らかにした[2]。特定の酸素組成を有する NiO を用いた素子では、図 2 (a) のような二段階のフォーミングが発現すること、一段目のフォーミング (セミフォーミング: semi-forming)後の抵抗値の逆数が図 2 (b)のように量子化コンダクタンスの半整数倍に相当すること、NiO 薄膜中の粒界 (grain boundary) 部に局所的な酸素空孔 (Oxygen vacancy:  $V_o$ ) が見られることから図 3 (c) で示すフィラメントが形成されることを見出した[1,2]。



(a) 二段階フォーミング



(c) セミフォーミングによるフィラメントモデル

図 2 : Pt/NiO/Pt 素子の特異な抵抗変化

本研究の当初の目的は、それまでの独自の成果を受けて、まず Pt/NiO/Pt 素子におけるこの特異な抵抗変化現象に着目し、フィラメントの起源や抵抗変化の駆動力を明確にすることにあった。また、他の二元系金属酸化物、酸化チタン( $TiO_2$ )や酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )での量子化コンダクタンスの発現の有無を調べ、量子ポイントコンタクト(QPC)をなす導電性フィラメントの形成に必要な普遍的な条件を探索する。さらに、量子化コンダクタンスを利用した抵抗変化メモリの実現を目指す。

本研究の当初の目的は、それまでの独自の成果を受けて、まず Pt/NiO/Pt 素子におけるこの特異な抵抗変化現象に着目し、フィラメントの起源や抵抗変化の駆動力を明確にすることにあった。また、他の二元系金属酸化物、酸化チタン( $TiO_2$ )や酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )での量子化コンダクタンスの発現の有無を調べ、量子ポイントコンタクト(QPC)をなす導電性フィラメントの形成に必要な普遍的な条件を探索する。さらに、量子化コンダクタンスを利用した抵抗変化メモリの実現を目指す。

[1] H. Sasakura et.al. Appl. Phys. Lett. vol.107 (2015) 233510.

[2] Y. Nishi et.al. J. Mater. Res. vol.32 (2017) 2631. (Invited Feature Paper)

### 3. 研究の方法

Pt/NiO/Pt 素子の作製にあたり、反応性スパッタで NiO 薄膜を堆積する際の酸素ガス流量を精緻に制御したときの、素子のコンダクタンスの電圧依存から、支配的なコンダクタンスを調べた。また、QPC をなす導電性フィラメントを有する素子に対して加熱やパルス印加を行い、コンダクタンスの変化を基に、抵抗変化の駆動力を考察した。さらに、拡散方程式に基づくシミュレーションを用いてリセット特性を定量的に解析した。

なお、本来 QPC をなす導電性フィラメントの形成位置の特定など量子化コンダクタンスの起源に迫る実験を検討していた。しかし、素子の作製に一部研究室をまたがるものであったことが仇となり、実験器具の一新を余儀なくされた結果、量子化コンダクタンスの発現条件の確立が極めて困難な状況に陥る人災に見舞われた。研究の根幹となる素子が安定して作製することが難しい以上、非本質的な時間と大幅な労力をこれ以上費やすことを断念し、別の手段をとることを決断した。実験装置の維持管理を蔑ろにするおおよそ真つ当な研究機関とは思えない劣悪な環境が、近い将来徐々に改善されることを望みたい。

そこで、他材料における量子化コンダクタンスの発現条件の探索と並行して、作製した Pt/NiO/Pt 素子に熱処理を施すことにした。

### 4. 研究成果

NiO 堆積時の酸素流量が異なる Pt/NiO/Pt 素子のコンダクタンスの電圧依存を図 3 に示す。(a) から (e) の順に、酸素流量が増大する。酸素流量が十分に大きいと、電圧を印加した後起こるフォーミングは単一であるが、酸素流量がわずかに小さくなると、量子化コンダクタンス ( $nG_0$ ) が発現するようになる。(d) よりもさらに酸素流量が減少すると、 $G_f$  で表す連続的なコンダクタンス変動が見られるようになり (c)、さらには量子化コンダクタンスが消失しコンダクタンス変動 (主に急増) のみが見られ (b)、ついにはコンダクタンス変動すら見られずコンダクタンスは急増する。この結果は、量子化コンダクタンスの発現はごく限られた酸素流量の範囲に限られることを示唆する [3]。

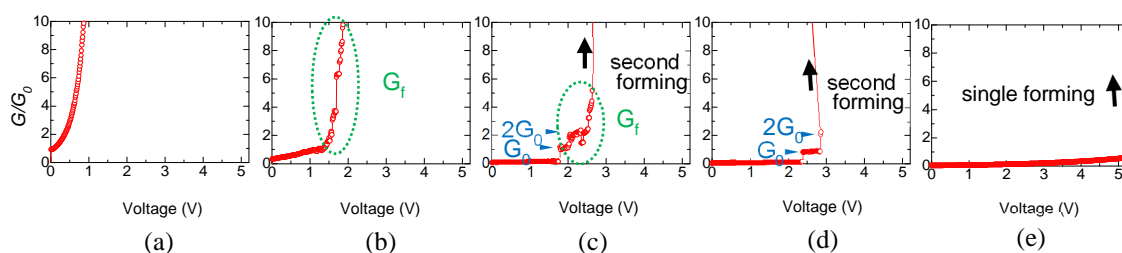


図 3 NiO 堆積時酸素流量が異なる Pt/NiO/Pt 素子のコンダクタンスの電圧依存

QPC をなす導電性フィラメントが存在する素子に対して、200 (470K)まで加熱したところ、470K 前後の時点でコンダクタンスが約  $1G_0$  だけ急減し、その後加熱を続けたところコンダクタンスが漸減していく様子が見られた。また、素子に印加するパルス電圧の波高値を増大していくと、素子のコンダクタンスが離散的に増大する量子化現象を確認した。これらの結果は、コンダクタンスの量子化およびコンダクタンス変動が熱に起因して消失しうること、QPC をなす導電性フィラメントの狭窄部がパルス電圧印加によって離散的に太くなっていくことを意味する [3]。

NiO 以外の材料系を用いた抵抗変化素子としては、 $TiO_2$  の他に、酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) とペロ

ブスカイト材料である PCMO を新たに導入した。一部の素子で量子化コンダクタンスの発現が見られることもあったが、トラブル以前の Pt/NiO/Pt に比べるとその発現確率は低く、物性や結晶性に根差した基礎研究を着実に進めることにした。これらの成果は既に別に示す論文等で公表しており、ここでは割愛する。

Pt/NiO/Pt 素子におけるリセット過程のシミュレーションの結果、ジュール熱がリセットの駆動力として大きな役割を果たすことを確認した[3]。また、代替策としての Pt/NiO/Pt 素子の熱処理については、種々の工夫を試みた中で、還元雰囲気中での熱処理を施すことが量子化コンダクタンスの発現に効果的であることが確認できた。基板となる下部電極の状態にもよるが、アルゴンまたは酸素雰囲気中での高温での熱処理では、電極剥がれや素子の意図しない変質が見られた。そのため、より低温で十分な還元効果が見込まれる水素雰囲気中での熱処理を試したところ、従来に比べて量子化コンダクタンスの発現確率の向上が確認された。反応性とはいえ物理的作用の強いスパッタだけでなく、その後に還元雰囲気での低温熱処理を施し化学的作用を導入することによって、酸化ニッケル中の粒界に偏析している酸素空孔のばらつきが抑制され、素子コンダクタンスの分布が小さくなった結果であるものと考えられる[4]。

[3] Y. Nishi et al. J. Appl. Phys. vol.124 (2018) 152134. (Invited to Special Topic)

[4] Y. Nishi, Materials Research Society Spring Meeting, CT04.05.03 (2021)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 58
2. 論文標題 Dominant conduction mechanism in TaOx-based resistive switching devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 90914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab3b68	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 4
2. 論文標題 Two modes of bipolar resistive switching characteristics in asymmetric TaOx-based ReRAM cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 2601-2607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2019.316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoki Kanegami, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 116
2. 論文標題 Unique resistive switching phenomena exhibiting both filament-type and interface-type switching in Ti/Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> - /Pt ReRAM cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 13501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5131090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yusuke Nishi, Hiroki Sasakura, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 124
2. 論文標題 Conductance fluctuation in NiO-based resistive switching memory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 152134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5037486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masaya Arahata, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of TiO <sub>2</sub> crystallinity and oxygen composition on forming characteristics in Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt resistive switching cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5060639	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tatsuya Iwata, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto	4. 巻 709
2. 論文標題 Grain-boundary structures and their impact on the electrical properties of NiO films deposited by reactive sputtering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 138203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2020.138203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Dissolution of conductive filaments by heat in NiO-based resistive switching cells
3. 学会等名 Materials Research Society, Spring/Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Improvement of analog resistive switching characteristics in TaOx-based synaptic devices through complementary resistive switching
3. 学会等名 Materials Research Society, Spring/Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Correlation between depth distribution of chemical compositions and resistive switching characteristics in Metal/Ta2O5/Pt cells
3. 学会等名 Materials Research Society, Spring/Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Depth profile of chemical compositions in Ta2O5-based resistive switching cells
3. 学会等名 Int. Symp. on Creation of Adv. Photonic and Electronic Devices 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮谷俊輝, 西佑介, 木本恒暢
2. 発表標題 Ta酸化物中の化学組成分布と抵抗変化のアナログ制御性の相関
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井室充登, 金上尚毅, 西佑介, 木本恒暢
2. 発表標題 Ti/Pr0.7Ca0.3MnOx/Pt素子における酸素熱処理が抵抗変化特性に与える効果
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮谷俊輝, 西佑介, 木本恒暢
2. 発表標題 Mode Control of Resistive Switching Operations in Pt/TaO <sub>x</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Pt Cells
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会第17回研究集会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田和尚, 木本恒暢, 西佑介
2. 発表標題 TiN電極を用いたTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -ReRAM素子におけるデジタルおよびアナログ抵抗変化の共存
3. 学会等名 シリコン材料・デバイス研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮谷俊輝, 山田和尚, 木本恒暢, 西佑介
2. 発表標題 Ni/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiN素子におけるデジタルおよびアナログ抵抗変化
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Impacts of an Asymmetric Stack Structure in TaO <sub>x</sub> -Based ReRAM Cells on Resistive Switching Characteristics
3. 学会等名 Materials Research Society Symposium Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Yusuke Nishi, Masaya Arahata, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Effects of Crystallinity and Oxygen Composition on Forming Characteristics in TMO-Based Resistive Switching Cells
3. 学会等名 Materials Research Society Symposium Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Kanegami, Yusuke Nishi, Tsunenobu Kimoto
2. 発表標題 Coexistence of Interface-Type and Filament-Type Resistive Switching Phenomena in Ti/Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> /Pt Cells
3. 学会等名 Materials Research Society Symposium Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮谷 俊輝、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Pt/TaOx/Ta <sub>20</sub> 5/Pt素子における2種類のバイポーラ型抵抗変化の遷移過程で見られるアナログ抵抗変化
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 和尚、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 PtまたはTiN下部電極上の遷移金属酸化物の結晶性および抵抗変化特性
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金上 尚毅、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Ti/Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>x</sub> /Pt素子における界面型抵抗変化現象の解析
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮谷 俊輝、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Ta酸化物を用いた抵抗変化素子の電気伝導機構
3. 学会等名 第39回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Nishi, Tsunenbu Kimoto
2. 発表標題 Distribution of forming characteristics in NiO-based resistive switching cells with two kinds of NiO crystallinity
3. 学会等名 Materials Research Society Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R.yosuke Matsui, Yutaka Kuriyama, Yusuke Nishi, Tsunenbu Kimoto
2. 発表標題 Resistance increase by overcurrent suppression in forming process in Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt cells
3. 学会等名 Materials Research Society Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Nishi, Hiroki Sasakura, Tsunenbu Kimoto
2. 発表標題 Driving force behind reset process in Pt/NiO/Pt stack cells
3. 学会等名 Int. Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshiki Miyatani, Yusuke Nishi, Tsunenbu Kimoto
2. 発表標題 DC and AC electrical characteristics of Ta <sub>20</sub> O <sub>5</sub> -based ReRAM cells
3. 学会等名 Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮谷 俊輝、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Pt/TaOx/Ta <sub>20</sub> O <sub>5</sub> /Pt抵抗変化素子の直流および交流電気的特性の解析
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金上 尚毅、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Ti/Pr <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnOx/Pt素子におけるフォーミングおよびその後の連続的な抵抗変化現象
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮谷 俊輝、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Pt/TaOx/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Pt素子における“準高抵抗状態”の発現
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮谷 俊輝、西 佑介、木本 恒暢
2. 発表標題 Pt/TaOx/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Pt素子の直流および交流コンダクタスの温度依存性の解析
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------