

機関番号：芝浦工業大学
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20510108
 研究課題名（和文） 絶縁膜中における導電性ナノ細線の生成・消滅機構に関する研究
 研究課題名（英文） Creation and annihilation of conductive nanowires in insulators
 研究代表者
 弓野 健太郎（KYUNO KENTARO）
 芝浦工業大学・工学部・教授
 研究者番号：40251467

研究成果の概要（和文）：

Cu_2O から構成される平面型の抵抗変化型素子のフォーミング過程について調べた。その結果、フォーミングは二段階で起こることが判明し、透過電子顕微鏡による観察で、それぞれのフォーミングの後に Cu から成るフィラメントが形成されていることがわかった。また、フォーミング途中の表面の様子を光学顕微鏡で観察したところ、最初のプロセスではジュール熱によると思われる表面の酸化（ $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ ）が起こる。一方、二段目のプロセスでは表面の溶融が見られ、表面直下（深さ～1 μm ）にフィラメントが形成される。

研究成果の概要（英文）：

The forming process in planar-type Cu_2O resistive switching devices is investigated. It is found that two forming processes occur in series, and the existence of a Cu filament is directly confirmed using transmission electron microscopy after each forming process. The time evolution of the surface is observed by an optical microscope during these processes. The first process accompanies the oxidation of the Cu_2O surface, and the filament is created ~15 μm below the surface; the second process involves melting of the region between the electrodes with the creation of a new filament ~1 μm below the surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料物性

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：メモリ、酸化物、ナノ細線

1. 研究開始当初の背景

ReRAM（Resistive Random Access Memory）素子はフラッシュメモリが有する不揮発性と DRAM の高速性を有しており、次世代の不揮発性メモリとして期待されている。ReRAM においては NiO、 TiO_2 、CuO などの二元系酸化物の抵抗変化スイッチン

グ現象が利用されている。

高抵抗状態から低抵抗状態への遷移（セット）、低抵抗状態から高抵抗状態への遷移（リセット）が同じ極性で起こるものをユニポーラ型の素子と呼び、抵抗変化現象を起こすためにはデバイス作製直後にフォーミングという処理を施す必要がある。このプロセスにより導電性の細線（フィラメント）が生成し、

抵抗変化スイッチングを起こすようになると考えられている。

2. 研究の目的

スイッチングに関する研究は盛んに行われているが、フォーミングに関してはほとんど理解が進んでいないというのが現状である。フォーミングはスイッチングの舞台となる細線を形成するプロセスであり、安定したスイッチングを実現するためには、その機構の解明が必要である。通常の素子は薄膜の表と裏に電極が付いているが、平面型の素子では表面の二つの電極間でフォーミング、スイッチングを起こすため、現象の観察が容易である。本研究では、 Cu_2O を用いた ReRAM 素子のフォーミング現象について調べ、実際に TEM を用いて Cu の細線の形成を確認した。加えて、フォーミング中の表面の状態をリアルタイムで観察し、フォーミングの機構について考察を行った。

3. 研究の方法

銅のプレート(厚さ 0.2mm)を空气中で 1000 °C に保持し、10 時間加熱した後、表面の研磨を行った。X 線回折法により、作製された試料は Cu_2O に酸化されていることを確認した。この試料の表面にマスクを用いた真空蒸着により、直径 200 μm の金電極(距離 300 μm)を形成した。スイッチング特性は、電流・電圧曲線の測定により確認し、フォーミング途中の表面の変化を光学顕微鏡によりリアルタイムで観察した。また、Scanning Electron Microscopy (SEM)、TEM により試料表面、内部の観察を行った。

4. 研究成果

隣り合う電極に電圧を印加することにより、図 1(a)に示すようなユニポーラ型のスイッチング挙動を確認した。フレッシュなサンプルにおいて、60V 付近でフォーミングが確認され、電流が急激に増加した。同じ極性で再び電圧を印加すると約 3V (V_{off}) で電流が急激に減少して、オフ状態へ遷移するリセットが確認された。再び、電圧の印加を開始すると今度は 17V 付近で急激に電流が増加し、オン状態へ遷移するセットが確認された。このようなスイッチング現象は 151 回確認され、 V_{on} と V_{off} は次第に減少する様子が確認された。低抵抗状態での抵抗値 (R_{on}) と高抵抗状態での抵抗値 (R_{off}) はそれぞれ 0.6V、1.4V での電流値から求め、図 1(b) に示した。データに若干のばらつきが見られるものの、 R_{off} は R_{on} に比べて二桁ほど大きな値となっている。

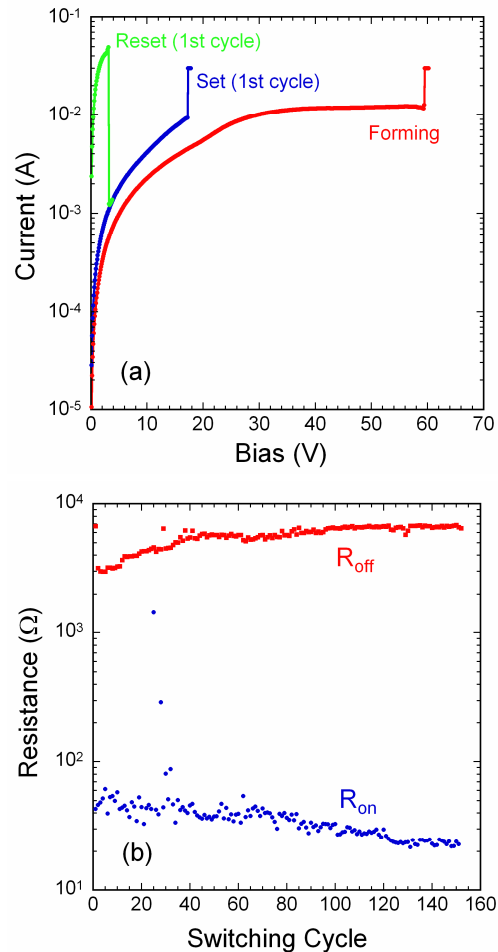


図 1 (a) フォーミング過程、最初のセット過程、最初のリセット過程における典型的な電流・電圧曲線。(b) スwitching を連続して行ったときの低抵抗状態でのデバイスの抵抗値 (R_{on}) と高抵抗状態でのデバイスの抵抗値 (R_{off}) の変化。

図 2(a) にはフォーミング完了後の表面の SEM 像を示す。二つの電極を結ぶ領域には平坦で、窪んだように見える領域が認められる。このことは、フォーミング過程において表面が熔融し、凝固したことを示している。図 2(a) 中にはレーザー顕微鏡による像が挿入してあるが、陰極方向に向かう波模様が観察される。これは、凝固が陰極から陽極側へ進行したことを示唆している。図 2(b) には同じ領域における EBIC 像を示す。電流は SEM 観察中に、図中の上部にある電極で測定した。中央の窪んだ領域に、先ほどの SEM 像には見られなかった白い点はいくつか観察される。これは、この部分に何らかの新しい相、つまり異相界面が形成され、ポテンシャルの勾配により電流が生じたことを示唆している。

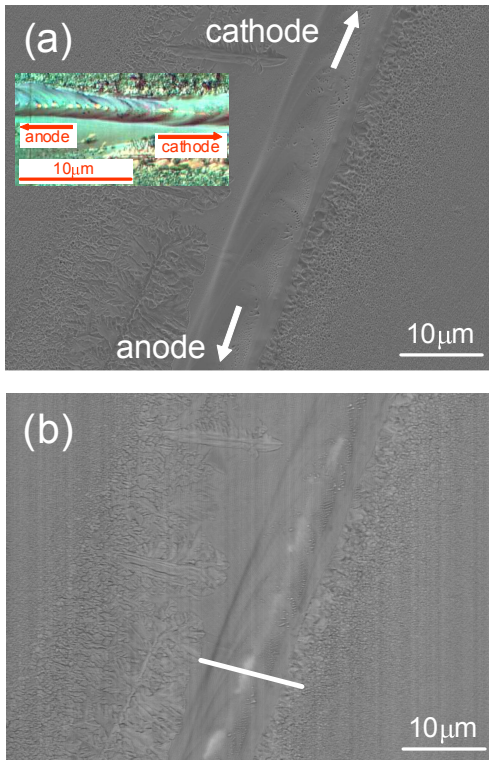


図2 (a) フォーミング後における試料表面のSEM像。挿入図はレーザー顕微鏡による像。明瞭な波模様が見られ、凝固が陰極から陽極側に進んだことを示す。(b) 同じ領域におけるEBIC像。

この白くなった部分の変化を詳しく見るために図2(b)中の白い線の部分でTEM観察を行った。図3(a)にこの部分の断面のHigh Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM)像を示す。SEMでも観察された窪んだ領域が見られ、この領域の下に白い点がたくさん存在することがわかる。Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)分析によりこの白い点は主としてCuからなることがわかり、回折像からfcc Cuであることが確認された。図中の点1にある白い点がフィラメントの断面であるとし、電極間の断面積が一定で、純粋なCuであるとすると、フィラメントの抵抗は約 13Ω と見積もられる。図1(b)よりスイッチングを続けると R_{on} は 20Ω に近づいており、見積もりと近いため、この一番大きな白い点がフィラメントであると考えられる。

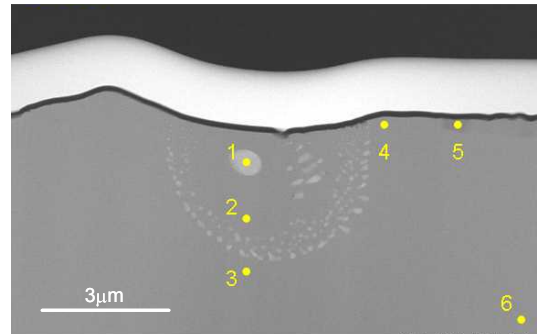


図3 図2(b)の白線におけるHAADF-STEM像。

点5の下には再結晶化した領域が認められ、回折像からCuOであることがわかった。温度の上昇によりCu₂O相が酸化したものと考えられる。残りの領域は、Cu₂Oであることが確認された。点2、3、4、6における回折像はすべて同じ方位を有していたことから、観察している領域は一つの結晶粒であると考えられる。

図4にはフォーミング中の表面の変化の様子を光学顕微鏡により観察した結果を示す。図4(b)に示す最初の段階においては、比較的幅の広い領域がジュール熱による加熱により赤くなっていることがわかる。この部分の幅は約 $20\mu\text{m}$ であり、図2(a)のSEM像における平坦な領域と同じ幅を有するため、熔融したCu₂O相である可能性が考えられる。材料の絶縁破壊を防ぐために電流値に上限を設定しているが、この時点ですでに上限である 30mA に達している。次の段階でこの領域は急激に暗くなり、幅も約 $10\mu\text{m}$ と狭くなる(図4(c))。一つの可能性として、図4(b)において加熱された帯状の部分の中央部分のCu₂OがCuに還元されたと考えられる。これにより電流がこの低抵抗部分に集中し加熱領域の幅が狭まるとともに、温度が低下すると推測される。この $10\mu\text{m}$ の幅というのは図3(a)のTEM像における窪んだ領域に対応する。窪んだのは、恐らくCu₂OがCuに還元された際のOの脱離によるものであると考えられる。

次の過程(図4(d)~(i))においては、熔融部分が左(陽極)側へ縮んでいき、最後には(図4(i))熔融部分が消失する。

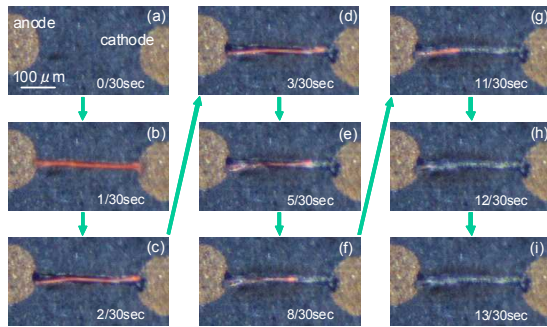


図 4 フォーミング途中における試料表面の顕微鏡写真。図中には像が撮影された時間が示してある。赤くなった部分は熔融領域であると考えられる。

また、電流を掃引する形で I-V 曲線を測定することにより、図 4 に見られるようなフォーミングの前にも別のフォーミング過程が存在することが明らかとなった。この過程が起きた直後に通電を止めた試料は実際にスイッチングを示し、TEM 観察の結果、表面から約 15 μm のかなり深い位置に Cu のフィラメントが形成されていることがわかった。しかし、この深さのためか、表面が熔融することではなく、ジュール熱によると思われる Cu_2O から Cu_0 への表面酸化が起こるのみである。一段目のフォーミングの後さらに電流を増やしていくと、二段目のフォーミングが起き、より抵抗の低いフィラメントが形成される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- Two-Step Forming Process in Planar-Type Cu_2O -Based Resistive Switching Devices, K. Suzuki, N. Igarashi, and K. Kyuno, *Applied Physics Express* **4** (2011) 051801
- Observation of the Creations and Annihilations of Local Current Paths in HfO_2 thin films on Pt by Ultrahigh Vacuum Conductive-Atomic Force Microscopy: Evidence of Oxygen Spill Over during the Forming Process, N. Sasaki, K. Kita, A. Toriumi, and K. Kyuno, *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (2009) 060202

[学会発表] (計 7 件)

- Direct observation of the forming process in crystalline Cu_2O resistive switching devices (20th Materials Research Society of

Japan – Academic Symposium)

場所：Yokohama

発表年月日：2010 年 12 月 21 日

発表者：N. Igarashi, K. Suzuki, and K. Kyuno

2. Cu_2O を用いた平面型 ReRAM 素子におけるフォーミング過程の直接観察 (第 71 回 応用物理学会学術講演会)

場所：長崎大学

発表年月日：2010 年 9 月 17 日

発表者：弓野健太郎、鈴木和典

3. 平面型 ReRAM 素子におけるフォーミング現象初期過程の直接観察 (応用物理学会)

場所：東海大学

発表年月日：2010 年 3 月 18 日

発表者：鈴木和典、弓野健太郎

4. Direct Observation of Conductive Path after Forming Process in Planar ReRAM (Academic Symposium of MRS-Japan)

場所：Yokohama

発表年月日：2009 年 12 月 8 日

発表者：K. Suzuki, K. Kyuno

5. Improvement of the Device Yield of TiO_2 based ReRAM by Oxidation of Electrodes (Academic Symposium of MRS-Japan)

場所：Yokohama

発表年月日：2009 年 12 月 8 日

発表者：E. Shinozaki, K. Kyuno

6. 電極の酸化による TiO_2 薄膜の抵抗変化スイッチング現象の安定化 (日本金属学会)

場所：京都大学

発表年月日：2009 年 9 月 16 日

発表者：星野智也、弓野健太郎

7. 平面型 ReRAM におけるフォーミング現象の直接観察 (応用物理学会)

場所：富山大学

発表年月日：2009 年 9 月 9 日

発表者：鈴木和典、弓野健太郎