

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月5日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560681

研究課題名（和文）

透過電子顕微鏡その場計測システムの開発とナノエレクトロニクスへの応用

研究課題名（英文）

Development of in-situ TEM measurement system and its application to nanoelectronics

研究代表者

有田 正志 (ARITA Masashi)

北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授

研究者番号：20222755

研究成果の概要（和文）：

近年、マイクロ・ナノ領域での幾何学的構造変化現象、磁氣的微細構造変化現象を用いたデバイス開発が行われている。本研究では、透過電子顕微鏡（TEM）その場計測手法をこれらの研究に役立てるために、ピエゾ駆動 TEM ホルダー（TEM-STM ホルダー）、磁場印加用コイル搭載 TEM ホルダー（TEM-MF ホルダー）およびそのシステムを開発した。これらを抵抗変化メモリー（ReRAM）および磁区パターンに応用し、その有用性を確認した。ReRAM 材料においては抵抗スイッチ時の導電性フィラメントの形成・消失を、また磁性パターン膜においては磁場印加による磁壁移動を実時間計測により確認できた。

研究成果の概要（英文）：

In recent years, development of electronic devices is energetically investigated, where geometrical and magnetic micro- and nano-structures contribute to the electronic properties. In this work, in-situ transmission electron microscopy (i.e. in-situ TEM) was introduced to these studies, where TEM image observations and electric measurements were simultaneously performed. To realize these experiments, special TEM holders were developed. One of them was a holder with a piezo actuator (i.e. TEM-STM holder), and the other was with an electromagnet system (named as a TEM-MF holder). Using the TEM-STM holder, formation and disappearance of a conductive filament inside the resistive RAM (ReRAM) layer was clearly observed. This result supports the “filament model” for ReRAM switching. On the other hand, the motion of the magnetic domain caused by the applied magnetic field generated by the TEM-MF holder was confirmed. Utility of in-situ TEM method was clearly demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子顕微鏡，その場計測，抵抗変化型メモリー，磁気抵抗効果

1. 研究開始当初の背景

工夫を施した透過電子顕微鏡 (TEM) ホルダーを用いれば試料の状態を制御でき、変化過程を動的に観察、記録、解析できる。この「TEM その場観察」に関し、近年では TEM 外からの試料操作、信号取り出しが行われている。例えば piezo 素子搭載ホルダーを用いた研究など興味深い報告がある。本テーマもこの範疇の研究であり、電子デバイスにおけるマイクロ・ナノ領域の構造変化・磁化変化による電気特性変化に注目する。

電子デバイス分野においては、省電力性、高集積性、高機能性の観点から抵抗変化型メモリ (ReRAM)、磁気抵抗 (MR) 効果デバイス、等々が研究されている。その動作メカニズムについては不明の点が多く、その場 TEM 計測手法の応用は有効であると考えられるが、現状では未だ一般的な手法となるに至っていない。

2. 研究の目的

次々世代デバイスの開発は、いずれもナノスケールでの現象が基本となっている。従って電気伝導計測と TEM 観察との同時実験は、デバイスの幾何学的要素と電気特性、ひいてはナノスケールの物理現象との直接対比に繋がり意義深い。しかしこの種の研究例は少ない。特殊な TEM ホルダー、計測システムが必要なことがその一因である。ここでは市販の TEM を用いてこれらを可能にするために必要なシステム開発を行うとともに、主に ReRAM 素子、MR 素子に関しての基礎物理の解明に応用するものである。

3. 研究の方法

- 1) 特殊 TEM ホルダーの開発・試作：piezo 素子搭載 TEM (TEM-STM) ホルダー、任意の磁場を印加可能な微小電磁石搭載型 TEM (TEM-MF) ホルダーを設計・試作。
- 2) ReRAM スイッチに応用し、その動作解明。
- 3) MR デバイスに応用し、磁場印加と磁気微細組織の相関について動的直視。

4. 研究成果

4-1 TEM-STM システム開発と ReRAM スイッチ現象の解明への応用

4-1-1 研究背景と目的

各種金属酸化物、固体電解質において、電圧印加による抵抗変化が知られている。この現象は、高速書換・不揮発性を有する抵抗変化型メモリ (ReRAM) としての応用が期待されている。NiO や固体電解質の抵抗変化では導電性フィラメントの形成が信じられているが、詳細は未だ不明であり、実用化への障壁となっている。この状況を打破するために、抵抗変化時の微細構造の動的変化観察は重要な研究テーマである。

4-1-2 TEM-STM システムの開発

自作の piezo 駆動 (TEM-STM) ホルダーを装着した TEM を使用した。電極は針状 Pt-Ir であり、この上に Ni または Cu-Ge-S 薄膜をスパッタ成膜した。前者においては、200~800°C の大気中酸化により NiO 薄膜を得た。TEM 内での IV 特性の取得は、固定された ReRAM 層/Pt-Ir に移動可能な別の Pt-Ir 電極を接触させて行った。その様子を in situ で TEM 観察し CCD カメラで撮影した。システム概念図を Fig. 1 に示す。

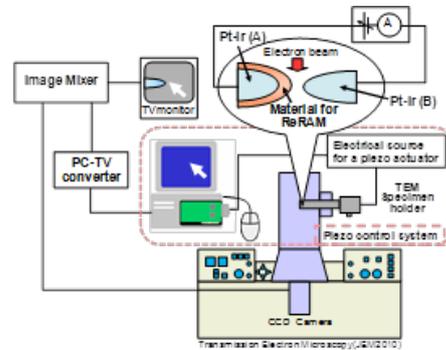


Fig.1 TEM システム

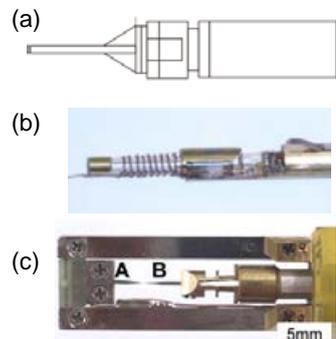


Fig.2 (a) TEM ホルダー先端図、(b) 内部設置した圧力センサー、(c) 試料取付け部

近年では TEM-STM システムが市販されているが、急激な電流増加を伴う ReRAM 研究の場合、確実な電流制限を実行するための装置改造が必要となる。そのため本研究では、ホルダーを設計・作製した。Fig. 2 に作製ホルダーの概観を示す。ホルダーは JEM-2010 用に設計されており (Fig. 2a)、内部には試料-プローブの接触認識のための圧力センサー (感度: $0.1 \mu\text{N}$) を設置した (Fig. 2b)。Fig. 2c の A に試料、B にプローブを配置する。

4-1-3 NiO におけるフォーミング過程観察

NiO フォーミング過程の同時観察結果を Fig. 3a, b に示す。Pt-Ir の先端の NiO 多結晶膜に電圧を印加すると約 1.0V で電流が急増する (Fig. 3c) とともに NiO 膜の構造変化が見られた (Fig. 3b)。変化領域の導電性は、電流が流れ易い低抵抗状態であった。一方、構造変化していない隣接 NiO の伝導は電圧印加前の NiO と同等の高抵抗状態であった。

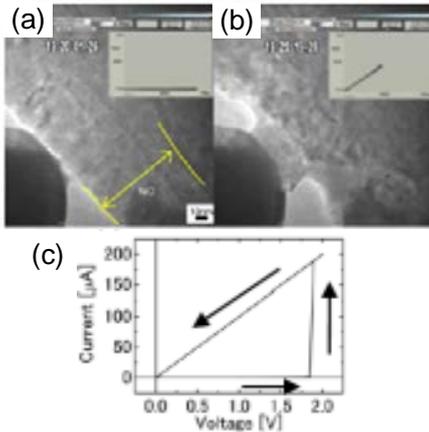


Fig. 3 NiOにおけるフォーミング過程
(a)電圧印加前 (b)電圧印加後 (c) IV 測定結果

構造変化領域のEDX分析によると、周囲より酸素の少ないことが分かった(Fig. 4赤丸). 抵抗変化とフィラメント形成はNiO内の酸素減少と関係が示唆される. またこの構造変化はNiOを作製時の酸化温度に依存していた. 400°C以下の酸化では上記の形状変化を起こすが、500°C以上で酸化した試料では膜が破壊されてしまった. これは、酸化温度によって生じた、NiOの結晶成長や酸化度の違いによるものと考えられる.

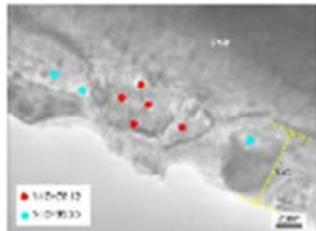


Fig.4 フィラメント近傍のEDX分析結果

4-1-4 Cu-Ge-S 固体電解質の抵抗スイッチ

Fig. 5 に Cu-Ge-S の同時観察の様子を示す. Cu-Ge-S は微結晶を含むアモルファス薄膜である(Fig. 5a). 電圧を印加したところ +2.6V 付近で電流が流れ易くなった. このとき膜内にはFig. 5bに示す析出物が現れた. その後、負側に電圧掃印すると析出物が徐々に消え、-2.8V 付近で完全に消失した(Fig. 5c, d). このとき抵抗は急上昇した. Fig. 6 に TEM 観察中の IV 結果を示す. 抵抗変化と Fig. 5 の析出物の生成・消失が対応する.

Fig. 7, 8 には TEM 像と対応する EDX 結果を示す. 電圧印加前(Fig. 7a)と印加中(Fig. 7b)のスペクトルを比較すると、析出物領域の Cu 強度が強くなっていた. 析出物の形成と消失は抵抗スイッチと対応しており、観察された析出物は抵抗変化に寄与するフィラメントもしくはその一部であるといえる. また、EDX の結果より、フィラメントは、固体電解質中の Cu イオンが集まって形成された Cu または銅の化合物であると考えられる.

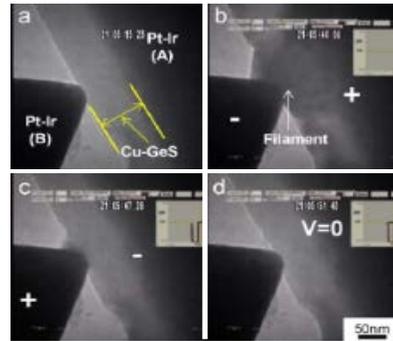


Fig. 5 Cu-Ge-S への電圧印加中の微細構造変化
(a)印加前 (b)正電圧 (c)負電圧 (d)印加後

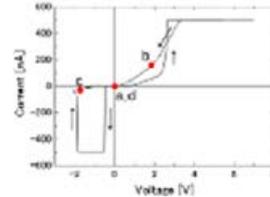


Fig. 6 Cu-Ge-S の IV 結果. a-d は Fig. 5 に対応

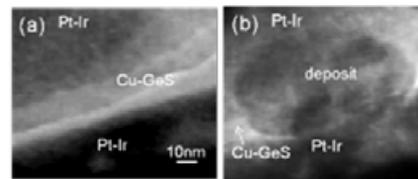


Fig.7 Cu-Ge-S における析出物形成
(a)電圧印加前 (b)電圧印加中

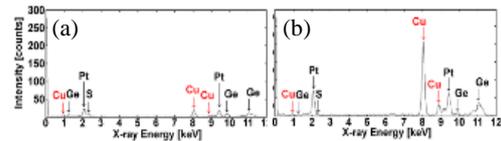


Fig. 8 EDX 分析結果. (a), (b)は Fig. 7 に対応
4-1-5 小括

NiO, Cu-Ge-S を例にとり、ReRAM スイッチング現象の TEM 内その場観察を行った. いずれの場合においても、これまで信じられていた導電性フィラメントの形成(および後者においては消滅)を、実時間実験により観察・実証することができた. フィラメントは数十 nm 以下のサイズであり、Ni, Cu を主元素とすることがわかった. TEM 内での安定した抵抗スイッチの実現などの問題もあるが、以上の結果は ReRAM デバイス実現の一助となり得るだろう.

4-2 任意磁場印加用 TEM ホルダーの作製と磁性パターンのローレンツ TEM 観察

4-2-1 研究背景と目的

磁性デバイスはハードディスクや磁気センサー等、様々な分野で活躍している. また、磁性 RAM (MRAM) や磁壁移動型メモリ、磁壁論理演算素子など、不揮発性、高速性、書換え耐性無限大の特長を持つ新規磁性デバイスの創出も盛んである. これらの特性は磁化

構造と密接に関わっている。本研究ではその動作状況を直接観察・評価するローレンツ TEM (LTEM) その場実験手法に注目した。その際、従来の磁場印加方法 (TEM レンズ磁場を利用し試料傾斜により試料面内磁場を制御) では、一軸方向の磁場印加しかできない。そこで、本研究では磁場印加用電磁石を搭載した TEM ホルダーを試作した。この実現により、磁性体材料の更なる解析や磁性デバイス開発に対し大きな意味を持つ。

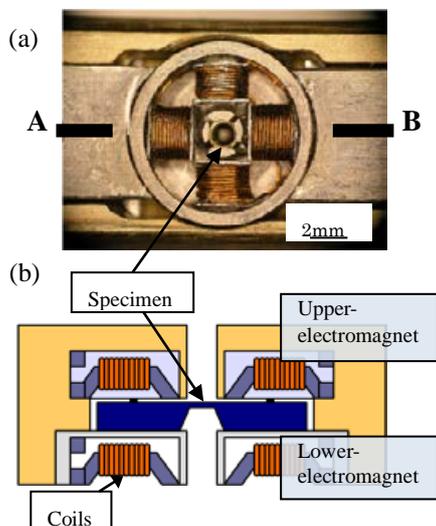


Fig. 9 (a)ホルダーの概観, (b)断面図

4-2-2 LTEM ホルダーの概要

ホルダー先端部の概観を Fig. 9a に示す。φ7mm の微小円環状電磁石が配置されている。電磁石ヨーク (パーマロイ製) のギャップは 1mm であり、ここに観察試料を設置する。コイルに電流を流すことにより、最大 200 Oe (@500mA) の磁場を出力できる。この電磁石を二つ組み合わせると四極電磁石とし、X, Y 二軸方向の磁場を混合することで、任意の方向への磁場印加が可能となっている。

磁場印加用電磁石 (UM) と同じ形状の電子線補正用電磁石 (LM) を重ね、電磁石の 2 層構造とした (Fig. 9b)。UM の電子線偏向に起因する像移動を LM により補正することができる。多少の像歪は残存するが、数十 Oe 以上の磁場印加においても十分な質の LTEM 像を取得できる。また、UM 近傍には四つの電極があり、試料の四端子抵抗測定が可能である。磁気抵抗 (MR) 測定と、LTEM 像観察を同時に行うことも可能である。

4-2-3 システム開発と基礎特性

電磁石ヨークには軟磁性体材を使用しているが、磁化ヒステリシスが存在する (Fig. 10)。つまり電流と磁場間に一対一の対応が取れず、制御された磁場を出力するには工夫が必要である。これを解決するために次のような PC アルゴリズムを作製した。

- 1) 各条件でのヒステリシス形状を測定
- 2) 5次多項式フィッティング (実験式)
- 3) 各条件における電流, 磁場の関係についてデータベース作製
- 4) データベースを用いて所望の磁場を出力

磁場出力結果を Fig. 11 に示す。設計値 (赤線) と出力磁場 (黒点) を比較すると、その差は 1 Oe 以下であり、十分な磁場制御が可能であることを確認できた。

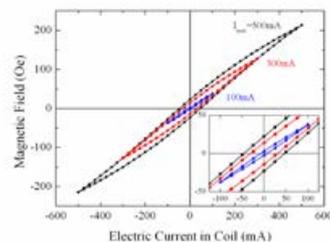


Fig. 10 異なる最大電流値を通電した際の電磁石の磁場ヒステリシス

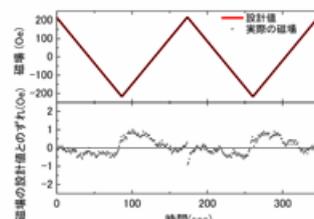


Fig. 11 設計磁場と出力磁場の差

これを踏まえて、X, Y 方向の磁場の PC 混合制御をテストした。Fig. 12 は磁場印加時の電子線位置の多重記録写真である。中心からの位置変化が磁場の大きさと方向に対応している。Fig. 12a は X, Y 独立磁場印加の結果を示す。どちらの方向にも 38, 30 ~ -30, -38 Oe の磁場を印加した。10 Oe 間隔の部分は等間隔であり、制御された磁場が出力できている。PC 制御により回転磁場を印加した図をみると (Fig. 12(b))。一定の大きさで磁場回転の出来ていることがわかる。

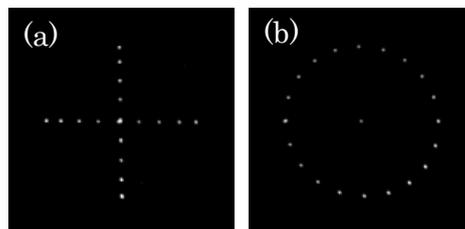


Fig. 12 X, Y 磁場の (a)独立, (b)混合印加

試作ホルダーの特長は 2 層電磁石採用による像静止機構である。この調整手順を示す。

- 1) UM の X または Y に交流磁場を発生
- 2) LM 励磁により TEM 像移動を最少に調整
- 3) その際の LM 励磁条件をデータベース化
- 4) データベースを利用して UM, LM を励磁

4-2-4 磁性デバイスへの適用

SiN (26 nm) / Si (100) 基板上に $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ 試料(30nm厚)を、電子線リソグラフィとリフトオフによりパターンニングした。その後、KOH エッチングにより SiN 薄膜ウィンドウ ($200\mu\text{m}$ □) を形成し観察に供した。

4-2-4-a リングパターン

細線内の磁壁を駆動するデバイス研究が盛んである。特に磁壁論理素子では回転磁場印加により細線内の磁壁を伝播させる。ただ実際に磁壁伝播を観察した例はない。伝播の詳細を直接観察することにより、パターン改善など更なる機能拡張が望めると考えられる。ここでは回転磁場の印加による磁壁伝播状況を直視するために、リングパターンを作製した (Fig. 13)。40 Oe の磁場を印加することで磁壁が入り、磁場方向を回転させると磁壁がリング上を伝播の様子が確認できた。リップルコントラストの観察により、試料の局所磁化方向 (黒矢印) を推定できる。

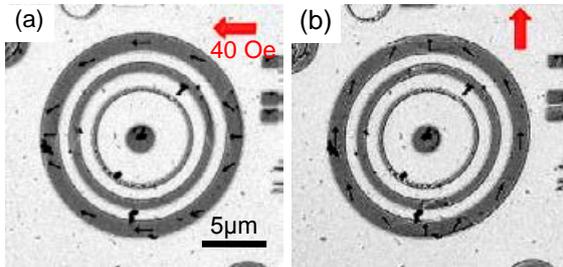


Fig. 13 リングパターン(幅 2, 1, 0.5 μm) の LTEM 像

4-2-4-b 磁壁導入 Pad

磁性細線内への磁壁導入には Pad 接続が有効である。細線-Pad 間の保磁力差を利用し弱磁場での磁壁導入を行うもので、導入磁壁を利用した演算が試みられている。 $5 \times 5\mu\text{m}^2$ の Pad に、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 幅の細線を接続したパターンに X 方向の磁場を印加した (Fig. 14)。 +x 方向 100 Oe の磁場印加により一様磁化した状態から (Fig. 14a) ゼロ磁場に戻した後に、反対方向への磁場を強めた。ゼロ磁場付近において細線部は+x に磁化したままであるが、Pad 内部では-x に磁化した磁区が生じ、徐々に大きくなった。 -x 方向へ 10 Oe 印加した細線と Pad の境界において、細線側は+x 方向の磁区、Pad 側は-x 方向の磁区を持ち、細線と Pad の境界で磁壁が入る様子が観察できた。 Fig. 14b は -6 Oe 磁場印加時の LTEM 像である。(B)において Pad-細線の境界に磁壁が入っている様子が分かる。約 50 Oe で導入された磁壁は全て-x 方向へ抜け、一様に磁化した。

4-2-5 小括

TEM 内で自由に磁場を印加できるホルダーとシステムを作製した。ソフトウェア開発による機能付加により、磁場を任意に変えながら、像の移動をほぼ抑えられた状態で像観察

を行えた。また本ホルダーを磁性パターンに適用し、磁壁運動の詳細を確認できた。これにより、サブミクロンサイズにおける磁化反転・磁壁伝播の挙動等の実時間観察への指針が立った。

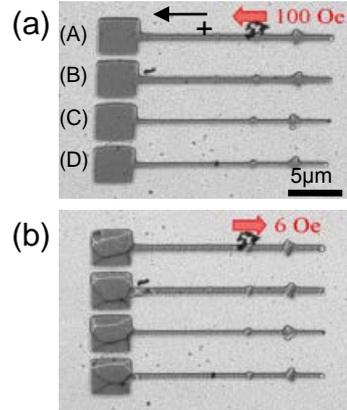


Fig. 14 磁壁導入 Pad の LTEM 像

4-3 総括

本研究では、TEM その場計測手法を電子デバイス評価に応用するために、TEM-STMホルダー、TEM-MFホルダーおよびそのシステムを開発した。これらを ReRAM および磁区パターンに応用し、その有用性を示した。TEM 観察と電気測定を組み合わせた TEM その場計測手法は、物理現象の解析に加え、電子デバイス解析のために、今後は更に重要になると期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- 1) M.Arita, H.Kaji, T.Fujii, Y.Takahashi: Resistance switching properties of molybdenum oxide films, *Thin Solid Films*, 査読有, 520, 4762-4767 (2012). 10.1016/j.tsf.2011.10.174
- 2) T.Fujii, M.Arita, Y.Takahashi, I.Fujiwara: (Invited) Analysis of resistance switching and conductive filaments inside Cu-Ge-S using in situ transmission electron microscopy, *J. Mater. Res.*, 査読有, 27, 886-896 (2012). 10.1557/jmr.2011.437
- 3) Y.Murakami, M.Arita, K.Hamada, Y.Takahashi: In-situ TEM observation of electromigration in Au thin wires, *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, (2012), accepted. <http://www.aspbs.com/jnn/>
- 4) T.Fujii, M.Arita, K.Hamada, H.Kondo, H.Kaji, Y.Takahashi, M.Moniwa, I.Fujiwara, T.Yamaguchi, M.Aoki, Y.Maeno, T.Kobayashi, M.Yoshimaru: I-V measurement of NiO nano-region during observation by transmission electron microscopy, 査読有, *J. Appl. Phys.*, 109, 053702-1-5 (2011). 10.1063/1.3553868
- 5) T.Fujii, M.Arita, Y.Takahashi, I.Fujiwara: In situ transmission electron microscopy analysis of conductive filament during solid electrolyte

- resistance switching, Appl. Phys. Lett., 査読有, 98, 212104-1-3 (2011). 10.1063/1.3593494
- 6) H.Kondo, M.Arita, T.Fujii, H.Kaji, M. Moniwa, T.Yamaguchi, I.Fujiwara, M. Yoshimaru, and Y.Takahashi: The observation of “conduction spot” on NiO resistance RAM, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50, 081101-1-6 (2011). 10.1143/JJAP.50.081101
- 7) Y.Takahashi, T.Fujii, M.Arita, I.Fujiwara: (Invited) In-situ transmission electron microscopy analysis of conductive filament in resistance random access memories, ECS Trans., 査読有, 41, 81-91 (2011). 10.1149/1.3633287
- 8) H.Kaji, H.Kondo, T.Fujii, M.Arita, Y.Takahashi: Effect of electrode and interface oxide on the property of ReRAM composed of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 査読有, 8, 012032-1-4 (2010). 10.1088/1757-899X/8/1/012032
- 9) T.Fujii, H.Kaji, H.Kondo, K.Hamada, M.Arita, Y.Takahashi: I-V hysteresis of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ during TEM observation, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 査読有, 8, 012033-1-4 (2010). 10.1088/1757-899X/8/1/012033
- 10) H.Kondo, H.Kaji, T.Fujii, K.Hamada, M.Arita, Y.Takahashi: The influence of annealing temperature on ReRAM characteristics of metal/NiO/metal structure, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 査読有, 8, 012034-1-4 (2010). 10.1088/1757-899X/8/1/012034
- 11) E.Kaji, A.Subagyo, M.Arita, K.Sueoka: Surface magnetic structure of epitaxial magnetite thin films grown on MgO(001), J. Appl. Phys., 査読有, 105, 07D545-1-3 (2009). 10.1063/1.3089493
- 12) 他, 査読有 2 件, 査読無 1 件
- [学会発表] (計 49 件)
- 1) 工藤昌輝: 抵抗変化メモリ動作の TEM その場観察を念頭においた試料作製法の開発, 応用物理学会講演会, 16p-F6-2 (@早大, 東京: 2012. 3. 16)
- 2) 有田正志: (招待講演) TEM-STM を用いた ReRAM スイッチング現象のその場観察, ReRAM ワークショップ (@物材機構, つくば: 2012. 3. 17)
- 3) Y.Takahashi: In-situ transmission electron microscopy analysis of conductive filament in resistance random access memories, 220th ECS Meeting, #2126 (@Westin Boston Waterfront, Boston: 2011.10.11)
- 4) Y.Murakami: In-situ TEM observation for formation of Au nanowires and nanogaps caused by electromigration, 2011 SSDM, P-9-17 (@WINC AICHI, Nagoya: 2011.9.29)
- 5) Y.Murakami: In-situ TEM Observation of electromigration in Au thin wires, EMRS ICAM IUMRS 2011, C-PC2-40 (@Nice: 2011.5.10)
- 6) M.Kudo: Lorentz microscopy observations of MgO/Fe-nanodot/MgO granular films, EMRS ICAM IUMRS 2011, C-PC2-41 (@Congress Center, Nice: 2011.5.10)
- 7) M.Arita: Resistance switching properties of molybdenum oxide films, EMRS ICAM IUMRS 2011, D-P2-67 (@Congress Center, Nice: 2011.5.10)
- 8) T.Fujii: In-situ TEM analysis of conductive filament in a solid electrolyte resistance RAM, 2011 MRS, Q7.6 (@Moscone West Convention Center, San Fransisco, 2011.4.28)
- 9) 有田正志: 電磁石搭載型 TEM ホルダーシステムの作製とパーマロイディスクへの応用, 日本金属学会 2010 年秋期講演大会, No. 231 (@北大, 札幌: 2010. 9. 27)
- 10) T.Fujii: The observation on “conduction spot” in NiO resistance RAM, 2010 SSDM, P-4-6317-318 (@Univ. Tokyo, Tokyo: 2010.9.23)
- 11) 徳田良平: 磁場印加機構を持ったローレンツ観察用 TEM ホルダーの開発と磁性薄膜その場観察への応用, 日本磁気学会講演会, 7aF-6 (@国際会議場, つくば: 2010. 9. 7)
- 12) T.Fujii: I-V measurement of nano-region NiO in transmission electron microscope, EMRS 2010, Q8-9 (@Congress Center, Strasbourg: 2010.6.8)
- 13) R.Tokuda: TEM holder generating in-plane magnetic field and its application on thin permalloy films, EMRS 2010, Q8-10 (@Congress Center, Strasbourg: 2010.6.8)
- 14) 有田正志: (指定講演) TEM内電気伝導計測のための特殊ホルダー開発とその応用, 顕微鏡学会北海道支部講演大会 (@酪農大, 江別: 2009. 12. 12)
- 15) T.Fujii: I-V hysteresis of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ in TEM observation, EMRS 2009, G5-11 (@Congress Center, Strasbourg: 2009.6.9)
- 16) 徳田良平: 磁場印加機構を持ったローレンツ観察用 TEM ホルダーの試作, 日本顕微鏡学会講演会 (@仙台国際センター, 仙台: 2009. 5. 27)
- 17) 他, 国際会議 6 件, 国内会議 27 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 正志 (ARITA Masashi)
北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授
研究者番号: 20222755

(2) 研究分担者

高橋 庸夫 (TAKAHASHI Yasuo)
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号: 90374610

末岡 和久 (SUEOKA Kazuhisa)
北海道大学・大学院情報科学研究科・教授
研究者番号: 60250479

柴山 環樹 (SHIBAYAMA Tamaki)
北海道大学・マテリアル融合領域研究センター・准教授
研究者番号: 10241564