

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号： 32503
 研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2011 年度 ～ 2012 年度
 課題番号： 23760320
 研究課題名（和文） 高信頼ナノギャップメモリー素子の実用化基盤技術
 研究課題名（英文） Development of nanogap junction non-volatile memory
 研究代表者
 菅 洋志 (SUGA HIROSHI)
 千葉工業大学・工学部・助教
 研究者番号： 60513801

研究成果の概要（和文）：

ナノ空間を利用した新規不揮発性記憶素子の実用化基盤技術について研究を行った。白金、タングステンなどの高融点金属からなるナノギャップメモリーを作製し、抵抗スイッチ効果を確認し、特性を明らかにした。また、ナノギャップメモリー構造の結晶性制御にとりくみ、単結晶化ナノ電極の新規作製法を開発した。

研究成果の概要（英文）：

The studies on the mechanism of nanogap junction non-volatile memory were conducted. Nanogap memory with high-melting-point-metal electrodes was fabricated and evaluated. A method for the fabrication of single-crystalline nanogap on Si substrates was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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：トンネル現象, マイクロ・ナノデバイス, 熱工学, 電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

情報技術の進展に伴い、記憶素子は技術的な観点のみならず、社会的な観点からも、益々重要になっている。そのなかでも、電源を OFF にしても情報が保持される不揮発性記憶素子は、記憶素子の中心になりつつあり、記憶容量の増加や応答速度の高速化など、様々な改良を望まれている。

既存のメモリーとは原理が異なる、新しい次世代不揮発性記憶素子が、研究されている。例えば、磁気メモリー（以下、MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory）は記録層の磁化方向により情報を蓄積する原理のメモリーで、高温での動作が可能であ

るなどの特長を有している。

申請者たちは、ナノメートル空間を有する電極がもつ、抵抗変化効果に応用した次世代不揮発性メモリー（以下ナノギャップメモリー）について研究を行ってきた。数 nm 程度の間隔をもつコンデンサ構造（以下、ナノギャップ電極）は不揮発な抵抗変化効果を有する。この抵抗変化効果は、ナノスケールになった電極間距離が、電圧印加により原子スケールで変化することで起こる。STM の系でも確認されているように、トンネル抵抗は距離に対して敏感であるため、原子1つ分のギャップ間距離の変化が抵抗値にすると一桁程度の変化となって現れる。情報の On-Off の記録を電極の構造変化が担うため、電力供給が

なくても情報が残る不揮発現象となる。半導体材料のバンドギャップに制約されないことから、新たな素子の創成について可能性を秘めている。たとえば、ナノギャップメモリーは半導体材料のバンドギャップに制約されないため、原理的には、金属電極が熱で融解しない限り記録が保存できると考えられる。これが事実だとすると、従来の記憶素子を動作温度の点で遥かに凌駕する画期的な記憶素子の創成も可能である。

しかしながら、ナノギャップメモリーの原理となる抵抗スイッチ効果については、抵抗値のばらつきが大きく、実用化技術としては十分である。また、既存の記憶素子で用いられる安定化技術とナノギャップメモリーの間には親和性がないため、新たな基盤技術の確立が必要だった。そこで、本研究では、ナノギャップメモリーの原理となる抵抗スイッチ効果を均一化させるための基盤技術の確立を目指し、抵抗スイッチ効果の研究を行った。

2. 研究の目的

ナノギャップメモリーは既存の記憶素子よりも高集積化、高速応答、また、高温環境での動作が期待できるが、動作抵抗値のばらつきが大きく実用化には至っていない。そこで、本研究では、この抵抗値ばらつきを抑制するための基盤技術を確立することを目的とする。具体的には、高融点金属からなるナノギャップメモリーの抵抗スイッチ効果について調べ、その抵抗値ばらつきを抑制するための基盤技術を確立する。

3. 研究の方法

シリコン基板上にEBリソグラフィーを用いて、ナノワイヤー形状のレジストパターンを形成する。その後、各種金属を蒸着することで、金属ナノワイヤー構造をシリコン基板上に作製する。その後、制御を伴った通電によって、ナノワイヤーを精度よく破断することで、ナノギャップ構造を作成した。白金、タングステンなどの高融点金属を用いて各種金属のナノギャップメモリーを取得した。

各種金属より作製したナノギャップメモリーを真空環境にて特性を評価する。各真空条件と各種温度条件について調べ、駆動に適切な電圧パルスを探査する。また、計測したナノギャップメモリーを電子顕微鏡により観察し、メモリーの特性とナノ構造について対応を明らかにする。

4. 研究成果

各種高融点金属から作製した平面型ナノギャップ型メモリーを評価した。ナノギャップ電極がスイッチ効果を発現させるために最適な駆動パルスを元素ごとに探索し、それらの電気特性を評価した。高温素子測定用プローブステーション装置を用いて、メモリーの高温環境動作特性を調べ、 $0^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 高温環境でのナノギャップスイッチ効果を確認した。しかしながら、On と Off に相当するそれぞれの抵抗値は、いずれの元素においても動作回数毎に安定せず、ばらつきを伴った。ばらつきの大きさは、タングステン、タンタルは大きく、白金電極は比較的制御性が良い結果となった。また、ばらつきは残るものの、白金電極は室温環境においても、制御性が高いという特徴を有し、白金表面で起こる表面作用がナノギャップスイッチに寄与していることが示唆された。本成果の一部を『5. 主な発表論文等 雑誌論文②, ③』で発表した。

次に、電子顕微鏡による表面構造観察から、メモリー動作に伴うナノ電極の微細構造の形状変化を明らかにした。各元素の電極ともに、メモリーの動作に伴い、ナノ空間の局所的な部分で、ナノ構造が細かく変形していき、初期状態と異なる形状になる様子が電子顕微鏡像で確認することができた。特に形状が変わりやすい部分は、結晶構造になっていない部分や、多結晶の小さな粒界で、これらの部分では、表面の金属原子が電子によりマイグレーションしていると考えられる。すなわち、On, Off に対応するそれぞれの抵抗値が、動作回数によってばらつく原因は、多結晶粒界などで起こる金属原子のマイグレーションの現象であることを明らかにした。

原子マイグレーションのための閾値エネルギーが高い状態となれば、ナノ微細構造の変形が少なくなると考え、単結晶、もしくは良好な結晶性を持ったナノ電極を作製することに取り組んだ。微細構造の変形を少なくすることで、抵抗ばらつきを抑えることができ、また外乱の温度が高くなっても、微細構造が堅牢になることが期待できる。ナノ空間をいかに精細に作製するかについては、多くの研究者が工夫を積み重ねてきた。フォトリソグラフィーよりも精細加工が可能な電子ビームリソグラフィー法や、機械的に金属ワイヤーを切断する方法、ナノワイヤーを通電切断する方法などの優れた方法が確立されてきた。しかし、いずれの方法もナノ空間が接する金属電極が多結晶で構成されていた。そこで、ナノワイヤーの通電切断法によるナノ空間形成手法に、新たに、活ガスの反応を

利用した結晶成長技術を加えることで、高い結晶性を持つナノ電極を作製することに試みた。白金ナノワイヤーを通電破断する過程で、特定のガスを導入することで、白金ナノワイヤーは結晶化しながら細くなり、最終的には1つの結晶粒界で破断することを新たに発見した。通電の際、電界蒸発を抑制するよう電流を制御することで実現する。次に、作製した電極の結晶性を調べるため、透過型電子顕微鏡による電子線回折解析による分析を試みた。電子線が透過する200 nmのSiO₂膜上にナノ電極を作製することにより、透過電子顕微鏡での解析を行った。電子線回折解析の結果、単結晶化プロセスの過程において、白金ナノワイヤーは高い結晶性を有する表面に変化し、ナノ空間は単結晶の電極によって構成されること確認した。本成果は『5. 主な発表論文等 雑誌論文①』で発表した。

本研究によって創世された、単結晶ナノ電極は、ナノ空間に対向する電極の仕事関数を結晶面方位で制御可能な空間制御技術であり、これまでに実現されていない。今後は、この単結晶化技術を用いて、ナノギャップ型メモリーの原理解明及び、基盤技術開発を継続していく予定である。また、本研究で得られた結果を論文にまとめ、発表する予定である。

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5件)

- ① H. Suga, T. Sumiya, S. Furuta, R. Ueki, Y. Miyazawa, T. Nishijima, J. Fujita, K. Tsukagoshi, T. Shimizu, and Y. Naitoh, Single-Crystalline Nanogap Electrodes: Enhancing the Nanowire-Breakdown Process with a Gaseous Environment, ACS Applied Materials and Interfaces **4**, 5542, 2012. (査読有)
- ② H. Suga, M. Horikawa, S. Kumaragurubaran, S. Furuta, Y. Masuda, T. Shimizu, and Y. Naitoh, Resistance switch using metal nanogap electrodes in air, Journal of applied physics **112**, 044309, 2012. (査読有)
- ③ S. Kumaragurubaran, T. Takahashi, Y. Masuda, S. Furuta, S. Torou, M. Ono, T. Shimizu, H. Suga, M. Horikawa, Y. Naitoh, "Non-volatile high-speed resistance switching nanogap junction memory", Applied Physics Letters **99**, 263503-1-4 (2011). (査読有)
- ④ Y. Naitoh, H. Suga, and M. Horikawa, "Physical Model for High-to-Low Resistive Switching of Gold Nanogap Junction" Japanese Journal of Applied Physics **50**, 06GF10-1-3 (2011). (査読有)
- ⑤ H. Suga, T. Sumiya, M. Horikawa, S. Kumaragurubaran, T. Shimizu, and Y. Naitoh, "Threshold Current Density of the Resistance Switching in Pt Nanogap Electrode" Japanese Journal of Applied Physics **50**, 06GF11-1-3 (2011). (査読有)

[学会発表] (計5件)

- ① 安藤淳, 清水哲夫, 萱洋志, 森田行則, 多層 MoS₂ シート試料の SEM 観察下マニピュレーション
日本顕微鏡学会 第 68 回学術講演会
2012. 5. 16 茨城県
- ② Atsushi Ando, Tetsuo Shimizu, Hiroshi Suga, Yukinori Morita,
Fabrication and Electrical Characterization of Metal/MoS₂/Metal

Structures under SEM Observatio
第 73 回応用物理学会学術講演会
2012. 9. 12 愛媛県,

- ③ 安藤淳, 清水哲夫, 菅洋志, 森田行則,
走査電子顕微鏡観察下マニピュレーション
による MoS₂ チャンネル 3 端子デバイス
の作製とその電気特性評価,
真空学会 2012. 11
- ④ A. Ando, T. Shimizu, H. Suga, and Y.
Morita,
Mechanical Exfoliation of Transition
Metal Dichalcogenides Using Mechanical
Probes
20th International Colloquium on
Scanning Probe Microscopy
2012. 12. 19
- ⑤ 安藤淳, 清水哲夫, 菅洋志, 森田行則,
田端祐輔, 上野啓司,
SEM 中ナノマニピュレータによる 遷移
金属ダイカルコゲナイド薄膜の作製と電
気特性評価
第 60 回応用物理学会春季学術講演会
2013. 3

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅 洋志 (SUGA HIROSHI)

千葉工業大学

工学部・助教

研究者番号 : 60513801

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :