

無機・有機融合型ヘテロナノワイヤのネットワーク構造体を用いた超 Tbit 級不揮発性メモリ素子の研究開発 (082107002)

Investigation on T-bit Non-volatile memory devices by utilizing network structures of inorganic and organic hybrid heterostructured nanowires

研究代表者

柳田 剛 大阪大学 産業科学研究所
Takeshi Yanagida Osaka University ISIR-Sanken

研究分担者

谷口 正輝
Masateru Taniguchi
大阪大学 産業科学研究所
Osaka University ISIR-Sanken

研究期間 平成 20 年度～平成 22 年度

概要

本研究開発では、自己組織化現象を介して形成される 1 次元ナノワイヤ構造体にヘテロ構造体を付加することで室温不揮発性メモリ効果を機能として実装し、有機分子を介してナノワイヤ構造体と金属電極との電氣的に **well-defined** な接合を実現し、従来技術では困難であった 10nm 以下の微細ナノ領域における不揮発性メモリ素子の超高集積化 (超 Tbit 級) を可能とする素子構造を実証した。

Abstract

This work has demonstrated the feasibility of self-organized transition metal oxide heterostructured nanowires for Tbit non-volatile memory devices by using the hybrid structures of inorganic and organic nanowire network structures.

1. まえがき

近年の電子デバイス・モバイルデバイス情報通信量の増大・高性能化に伴い、不揮発性メモリ素子の大容量化が大きな技術課題となっている。不揮発性メモリ素子の開発競争は企業間で激的な様相を呈しており、Tbit 級の不揮発性メモリ素子の開発が急ピッチで行われている。例えば、強誘電性を利用した FeRAM, トンネル磁気抵抗を利用した MRAM, 結晶相変化を利用した PRAM 等が代表的な素子群として挙げられるが、近年になって金属酸化物を用いた Resistive RAM (RRAM) がその素子構造の簡便性、高速スイッチング (10ns 以下) 特性等から Tbit 級の有望な不揮発性メモリ素子として非常に注目を浴びつつある。しかしながら、従来の微細加工技術の限界 (30nm 程度) が視野に入ってきた現在、全く新たな観点での不揮発性メモリ素子の微細化に関する技術開発が強く求められているのが現状である。そこで、本研究では、①自己組織的に形成する不揮発性メモリ効果を有する金属酸化物ヘテロナノワイヤ (サイズ 3-10nm) を設計・創製し、②溶媒有機分子との組み合わせにより従来技術では困難であった微細ナノ領域における不揮発性メモリ素子の超高集積化 (超 Tbit 級) を可能とする素子構造を作製する全く新たな手法を開拓することを目的とした。検討の結果、①10nm 以下の不揮発性メモリ効果を有する酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の作製に成功し、②有機溶媒を介した手法により基板上で従来微細加工限界を遥かに凌駕した不揮発性メモリ素子のプロトタイプ動作を初めて実証し、③従来混沌としていた不揮発性メモリ効果の発現メカニズムを解明することに成功した。

2. 研究内容及び成果

本提案研究課題である超 Tbit 級不揮発性メモリ素子開

発において主要な役割を果たす金属酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の作製を行った。室温不揮発性メモリ効果を示す期待されるコバルト酸化物、ニッケル酸化物のナノワイヤ構造化に初めて成功した。これらの酸化物材料のナノワイヤ構造化は従来法では触媒との相補性から困難であったが、**in-situ** 形成法を用いることによってその障壁を打破することに成功した。注目すべき点として、メモリを担うと想定されるシェル層は 5nm 以下に制御されていることが挙げられる。一連のプロセスにおいて重要となる因子として、①熱力学的雰囲気制御 (温度、圧力)、②三次元的な格子整合性が主要な役割を果たすことを明らかにした。このように、上記プロセスを精密に制御することにより、従来技術では困難であった室温で不揮発性メモリ効果を示す遷移金属酸化物のナノワイヤ構造化に成功した。

更に、作製された酸化物ヘテロナノワイヤ構造体においてヘテロ界面が電気輸送特性にどのような影響を与えるかを検討した。その結果、ヘテロ界面の電気輸送特性への影響が顕著なものであり、その精密なヘテロ界面制御がヘテロナノワイヤ構造体を用いた不揮発性メモリデバイス特性に重要となることを提唱した。上記検討において、重要な点は、①有機分子溶媒との組み合わせにより単一の酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性を評価する手法を確立した点と、②従来法では注視されてこなかったナノワイヤ/金属電極界面における電荷注入効率を劇的に低減する新たな手法を初めて提唱した点にある。

単一の酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性を評価するシステムを用いて、制限ナノ空間における室温不揮発性メモリ効果を検証した。本検証は本提案研究の中心的な課題部であり、ボトムアップ的に作製される微細加工限界を遥かに凌駕した 10nm 領域における不揮発性メモリ効果を検証することが可能となる。図 1 に示された単一酸化

物ナノワイヤデバイス構造における電流—電圧特性を評価した結果を図2に示した。図に示されるように、その電流—電圧特性において顕著なヒステリシス特性(メモリ効果)を示した。これらの電流—電圧特性における系統的な検証を行った結果、制限ナノ空間における不揮発性メモリ効果に関する以下に示す重要な知見を得た。①10nm級の制限ナノ空間における室温不揮発性メモリ効果を世界で初めて実証することに成功。この極微ナノ領域における不揮発性メモリ効果はコバルト酸化物、ニッケル酸化物ナノワイヤ構造体において観察された。従来の不揮発性メモリデバイスが動作におけるサイズ限界が問題になっていることを考慮すれば、この極微ナノ領域における不揮発性メモリ効果は重要な意味を持つ。発現するメモリ効果が不揮発性を有することをその保持時間特性を検証することによって実証した。②更に、制限電流法を用いることにより1セル(10nmサイズ)で多値化動作が可能であることを実証した。この多値化動作は高密度不揮発性メモリデバイスを構築するのに重要な意味を持つ。③不揮発性メモリ動作が 10^8 回以上の書き換え耐性を有することを明らかにした。

(図3)現状のフラッシュの書き換え耐性が 10^6 回程度であるために、本結果は本不揮発性メモリがその動作サイズ、信頼性の観点においても優れたものであることを示すものである。上記の結果は、自己集成的に作製される酸化物ナノワイヤ構造体と有機分子を介してデバイス構造化される不揮発性メモリ素子が優れたメモリ動作特性を示すことを実証するものであり、またその作製プロセスが自然の摂理に基づく省エネルギープロセスであることを考慮すれば、実応用化には幾つもの障壁があるがその原理検証と高性能性を実証した点に大きな意義があると考えられる。実証された制限ナノ空間における不揮発性メモリ効果の物理起源を検証した。従来の研究では薄膜のサンドウィッチ構造における検証が行われてきたが、不揮発性メモリ効果が材料の内部で起こる事象であるためにその物理起源を探索することには大きな限界が存在していた。この原理的な問題を打破するために、ここでは構築された素子を用いて内部に潜む不揮発性メモリ効果の物理起源を明らかにすることを試みた。従来手法との大きな差異は、極微空間で起こる不揮発性メモリ効果を直接取り出しその検証を可能にしている点にある。低抵抗状態の保持時間特性における雰囲気ガス依存性を検証したところ、酸化性及び還元性ガス雰囲気において、高抵抗状態電流が系統的に変化したことから、制限ナノ空間における不揮発性メモリ効果の物理起源が酸化還元現象に起因していることをその直接的な証拠と共に初めて実証することに成功した。加えて、還元ガス雰囲気での電流値減少と酸化ガス雰囲気での電流値増加の傾向から、従来金属析出物の電導パスと推測されていた伝導性の起源が、p型の半導体的な挙動を示すことを明らかにした。以上のように、本デバイス構造を用いることによって従来手法では推測の域を出ていなかった不揮発性メモリ効果の物理起源に関する情報をその直接的な証拠と共に抽出することに世界で初めて成功した。本知見は抵抗変化型不揮発性メモリデバイスで大きな問題となっている動作メカニズムの解明と信頼性あるデバイス構築に大きな意味を持つ。

3. むすび

本研究では、従来技術では困難であった自己組織化現象を介して形成される1次元ナノワイヤ構造体へヘテロ構造体を付加することで室温不揮発性メモリ効果を機能として実装し、有機分子を介してナノワイヤ構造体と金属電極との電氣的にwell-definedな接合を実現し、従来技術では困難であった10nm以下の微細ナノ領域における不揮発

性メモリ素子の超高集積化(超 Tbit 級)を可能とする素子構造を実証した。

【誌上発表リスト】

- [1] K.Nagashima, T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, Resistive Switching Multistate Non-volatile Memory Effects in a Single Cobalt Oxide Nanowire, *Nano Lett.*, 10, 1359–1363 (2010)
- [2] K.Oka, T.Yanagida, K.Nagashima, T.Kawai, J.S.Kim, and B.H.Park, Resistive Switching Memory Effects of NiO Nanowire/Metal Junctions, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6634–6635 (2010)
- [3] K.Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Kanai, A.Klamchuen, J.S.Kim, B.H.Park and T.Kawai, Intrinsic Mechanisms of Memristive Switching, *Nano Lett.*, 11, 2114–2118 (2011)-Highlighted in *Nature Asia Materials*. その他、29報の学術論文

【受賞リスト】

- [1] K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, J.-S. Kim, B. H. Park, and T. Kawai, *Best Poster Award*, 17th International Workshop on Oxide Electronics, “Resistive Switching Phenomena in Limited Nanospace of a Single NiO Heterostructured Nanowire”, 2010.9.19-22
- [2] K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, J.-S. Kim, B. H. Park and T. Kawai, *Best Poster Award*, Material Research Society Fall Meeting, “Non-volatile Resistive Switching Effect in Limited Nanospace of a Single NiO Heterostructured Nanowire”, 2010.11.29-12.3 その他、6件の学術賞

