ナノ転写法による機能性酸化物棒状ナノ粒子の配列制御

Alignment of Functional Oxide Rod-nanoparticles via Nano-transfer Methods

08114

研究代表者 大阪大学 産業科学研究所 准教授 柳 田 剛 Takeshi Yanagida

Metal oxides have recently renewed the interests due to the resistive memory switching phenomena based on the electrically stimulated change of the resistance of a metal-insulator-metal (MIM) memory cell, frequently called resistive switching RAM (ReRAM). The ReRAM devices are expected to be future nonvolatile memory devices used as alternatives to the current flash memory technology. The nonvolatile memory characteristics have been intensively investigated using the thin film forms, and excellent memory characteristics have been demonstrated. However, to achieve high-density memory and improve the performance of the devices, it is crucial to reduce the size of the cells beyond the limitation of current lithographic length scales. In addition, details of resistive memory switching mechanisms, including the switching types (bipolar and/or unipolar), have not been well understood. Thus the scaling down of the cell structures is strongly desired not only for understanding the underlying memory mechanisms within a confined nanoscale but also for improving the device characteristics of ReRAM. The bottom-up approach using self-assembled nanowires is a promising solution for scaling down the size of memory devices. Thus, single crystalline oxide nanowires formed via a self-assembling fashion would be a candidate for overcoming the above issues. However difficulties in both fabricating nanowires composed of metal oxides and evaluating electrically the insulative oxide nanowires have impeded investigation of the resistive memory switching events in oxide nanowires. Here we have demonstrated nonvolatile bipolar resistive memory switching in heterostructured oxide nanowires. The self-assembled oxide nanowires are expected to open up opportunities to explore not only the detailed nanoscale mechanisms in resistive memory switching but also next-generation nanoscale nonvolatile memory devices with the potential for high-density device integration and improved memory characteristics.

研究目的

微細加工サイズ限界を遥かに凌駕したナノ粒子材料が現在注目されているが、ナノ粒子を汎用性（シリコン等）基板上で任意に配列制御することが困難であることからその適用範囲が大きく制限されている。そこ

で、本提案研究ではこの問題点を解決する為に、ナノ転写法を用いて機能性酸化物棒状ナノ粒子を基板上に配列制御する技術を開発し、その機能性を実証する。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化・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烈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、近年になって遷移金属酸化物を用いたResistive RAM (RRAM) がその素子構造の単純性、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。一方、その電界誘起抵抗スイッチング現象のメカニズムは未解明な部分が多く、且つ微細加工技術の限界が視野に入ってきた現在、①制限ナノ空間における電界誘起抵抗スイッチング現象の検証、②微細加工限界を遙かに凌駕した微細ナノ領域における遷移金属酸化物ナノ構造体を用いた不揮発性メモリ素子に関する技術開発が超Tbit級高集積化不揮発性メモリデバイスへ向けて求められている。自己集成的に作製される酸化物一次元ナノワイヤ構造はその有望な候補であるが、電界誘起抵抗スイッチング現象を示す代表的な金属酸化物材料群を一次元ナノワイヤ構造化することはその結晶成長メカニズムの材料制限により困難であった。本研究では、①テンプレートとなる単結晶酸化物ナノワイヤ構造体の作製をその結晶成長メカニズムの解明と共に達成し、②in-situナノワイヤテンプレート法を用いて、従来困難であったwell-definedなヘテロ界面を有する遷移金属酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を創製することにより上記問題を打破し、更に③ナノ転写法を用いてヘテロナノワイヤ構造体をナノデバイスへと展開した結果について報告する。

2. 研究成果の概要

2.1 実験概要

金触媒を介したvapor-liquid-solid (VLS) 法により酸化物ナノワイヤ構造体を作製した。作製に用いた装置はレーザMBE法である。単結晶基板上に所望の金触媒量を堆積し、その後熱処理を加えることにより種となる金属触媒粒子を基板上に作製する。次いで、所望の金属原子を供給し加熱された基板上でVLS成長を実現する。酸化物VLS結晶成長時における制御因子(基板温度、雰囲気圧力、金属触媒サイズ、原料供給フラックス等)を系統的に変化させることによりその本質的なメカニズムを解明することを試みた。次いで、作

製された酸化物ナノワイヤ上にヘテロ構造をin-situで形成する手法を構築した。本手法は大気暴露に伴うヘテロ界面の劣化を抑制する。更に、作製されたナノワイヤ構造体の微細構造、組成、結晶性、電気輸送特性をXRD, FESEM, HRTEM-EDS, マイクロ波電気伝導測定法により評価した。更に、ナノ転写法を用いて、液相分散された酸化物ナノワイヤ構造体をシリコン基板上に展開し、ナノ電極架橋する手法を開発し、単一のナノワイヤ構造体の電気輸送特性及びメモリ特性を評価するシステムを構築した。

2.2 結果と考察

2.2.1 機能性酸化物材料のヘテロナノワイヤ構造体の作製

テンプレートとなる高品質な単結晶酸化物ナノワイヤ構造体を創製し、ヘテロナノワイヤ構造化するメカニズムとその構造制御について検討した結果について報告する。ここでは、金属触媒を介した気-液-固相反応法(VLS)を用いて酸化物ナノワイヤ構造体を作製するメカニズムに関して議論を進める。VLS法は1964年にAu-Si系で1次元結晶成長するメカニズムとして提唱されたものである。本メカニズムは物質三相に跨る複雑な物質移動を基本とした動的な非平衡プロセスであるために、最も古典的な系であるAu-Si系においてもその詳細なメカニズムは現在でも議論の対象となっている。酸化物材料のVLSプロセスにおいて、①基板上で液状化した金属触媒に選択的に所望の金属原子アダムが取り込まれ、②金属触媒中で過飽和状態が実現され、③固液界面における選択的な析出現象が生じ酸素を取り込むことによって単結晶酸化物ナノワイヤ構造体を実現する。これらの検討では、モデル酸化物材料として酸化物薄膜成長基板として汎用材料(多種の遷移金属酸化物との優れた格子整合性)である岩塩構造を有する酸化マグネシウム(MgO)を取り上げている。高品質な単結晶酸化物ナノワイヤ構造体をVLSメカニズムにより作製するためには、各種制御因子を考慮し所望のナノ構造を制御することが必要不可欠である。例えば、VLS結晶成長プロセスにおいて液状化した金属触媒が常に存在し続ける必要があるが、その状態を実現する為には雰囲気温度・圧力を精密に制御し、金属触媒拡散を防ぐ必要がある。また、金属原子アダムを選択的に液状化した金属触媒中へ注入するためには、基板表面拡散現象やナノワ

イヤ側面での酸化現象を制御することが不可欠であり、この制御機構により最終的に形成されるナノワイヤ形態は大きく異なる。このように多種の制御因子と形成メカニズムとの相関性を理解することにより高品質な単結晶酸化物ナノワイヤ構造体の作製が初めて可能となる。一般的に酸化物ヘテロ構造では、そのヘテロ界面状態が物性に決定的な役割を果たすことが明らかになりつつある。そこで、上記ヘテロナノワイヤ構造化プロセスを新たに開発したin-situ法を用いて行い、大気暴露に伴う酸化物表面の劣化を避けることにより高品質なヘテロ界面を得ることを試みた。この手法により従来法では達成が困難なwell-definedなヘテロ界面を有する酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を実現することが可能となる。我々は本手法を用いることにより、NiO、TiO₂等の従来VLSメカニズムを用いて作製が困難な遷移金属酸化物群のヘテロナノワイヤ構造化に成功した。図1には実際に作製されたMgO/NiOヘテロナノワイヤ構造体のFESEM・HRTEM像を示す。図から明らかなように、非常に良質なコアシェル構造がそのwell-definedなヘテロ界面と共に実現されている。大気暴露を伴わないin-situ法における系統的な検討の結果、高品質な酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を達成するための重要な因子として、①ヘテロ界面における原子混合、②三次元的なコアシェル材料間の格子整合性、③シェル堆積時における表面拡散・核生成等を適切に制御することが必要であることが明らかとなった。加えて本プロセスにおいて重要となるのが

図1

高品質な単結晶酸化物ナノワイヤテンプレートであり、高品質なテンプレートと精密なヘテロ構造化雰囲気制御により初めて高品質な酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の作製が実現される。

2.2.2 ナノ転写法による単一酸化物ヘテロナノワイヤ構造体の電気輸送特性評価とメモリ効果発現の検証

単一ナノワイヤ構造体の特性を評価することはその制限ナノ空間における特性解明及びナノデバイス化への展開において重要な課題である。図2にはナノ転写法を介して酸化物ヘテロナノワイヤをナノ電極架橋させたデバイス構造を示す。架橋されたナノワイヤはMgO/NiOコアシェルヘテロナノワイヤである。作製されたデバイス構造を用いて、制限ナノ空間における酸化物ナノワイヤ構造体の電気輸送特性を評価した。測定された電流－電圧特性を図3に示す。測定は室温

図2

図3

大気圧下で行った。測定された電流－電圧特性から、単一の酸化ナノワイヤ構造体において不揮発性メモリ効果が発現していることが初めて確認された。On状態からOff状態若しくはOff状態からOn状態への抵抗変化が観察され、その抵抗変化が極性に依存したBipolar駆動であることが分かる。本抵抗変化現象はヘテロナノワイヤ構造体にのみ観察され、コアナノワイヤのみを架橋した場合は全く観察されなかった。即ち、観察された抵抗変化現象はシェル層部位で発現している。加えて、Off状態からOn状態への遷移プロセスにおける電流量を制限した場合に、On状態の電気抵抗値が系統的に変化することを見出した。この現象はナノワイヤ構造体中に導電性フィラメントが存在し、その電極との接合により抵抗変化現象が発現していることを示唆するものである。更に、応用的には制限電流を制御することによりメモリ素子の多値化が可能であることを同時に示唆するものである。次いで、本素子を用いて不揮発性メモリ効果の物理起源に迫ることを試みた。そのアプローチとして、1) 雰囲気環境制御によるキャリア輸送現象の差異を検出し、2)

多端子測定による空間的にどの部位で抵抗変化が生じているのかについての直接的な証拠を提示し、3) 横型電界効果型トランジスタ構造によりキャリアがn型若しくはp型であることを判別することを試みた。結果を図4、図5、図6に示した。従来では強還元として説明されてきたp-型酸化半導体のキャリア特性

図 4

図 5

図 6

が、その理論では説明できないことが初めて明らかになってきた。我々が抽出した物理モデルは以下のものである。まず第一に電界効果により固体酸化物中において酸素イオンがマイグレーションを起こし、非化学量論比組成のp型酸化物中においてカチオン欠損部位を生み出すことによって上記不揮発性メモリ効果が生じている可能性が極めて高くなった。これらの知見は今後デバイスを設計するうえで極めて重要な知見となる。

2.3 まとめ

本報では、微細加工限界を凌駕したナノ領域で自己集合的に作製される酸化物ヘテロナノワイヤ構造体を創製し、デバイス構造化する手法について報告した。従来技術では達成が困難であった多様な遷移金属酸化物を一次元ナノ構造化する新たな手法を提案し、その有用性を実証した。重要となる基幹技術として、①金属触媒を介した酸化物一次元結晶成長のメカニズム解明とその構造制御、②in-situ法によるヘテロナノワイヤ構造化プロセス、③ナノ転写法により単一の酸化物ナノワイヤ構造体をデバイス構造化する手法を取り上げ、得られた知見をそのメカニズムと共に議論した。

謝 辞

本研究を進める上で、大阪大学産業科学研究所 川合知二教授、谷口正輝准教授、金井真樹博士、長島一樹特任助教、岡敬祐氏、大阪大学工学研究科 関修平教授に多大なご協力を頂いた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 233103 (2007).
- 2) Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka and T.Kawai, *J. Appl. Phys.*, 101, 124304 (2007).
- 3) Marcu, A., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, *J. Appl. Phys.*, 102, 016102 (2007).
- 4) Yanagida, T., K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 061502 (2007).
- 5) Nagashima, K., T.Yanagida, H.Tanaka, S.Seki, A.Saeki, S.Tagawa, and T.Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5378-5382 (2008).
- 6) Marcu, A., T.Yanagida, K.Nagashima, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 173119 (2008).
- 7) Yanagida, T., K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, *J. Appl. Phys.*, 104, 016101 (2008).
- 8) Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, H.Tanaka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 153103 (2008).
- 9) Yanagida, T., A.Marcu, H.Matsui, K.Nagashima, K.Oka, K.Yokota, M.Taniguchi and T.Kawai, *J. Phys. Chem. C*, 112, 18923-18926 (2008).
- 10) Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka and T.Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3434-3435 (2009).
- 11) Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 242902 (2009).
- 12) Klamchuen, A., T.Yanagida, K.Nagashima, S.Seki, K.Oka, M.Taniguchi and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 053105 (2009).
- 13) Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, H.Tanaka, S.Seki, Y.Honsho, M.Ishimaru, A.Hirata and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 133110 (2009).
- 14) Nagashima, K., T.Yanagida, A.Klamchuen, M.Kanai, K.Oka, S.Seki and T.Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 073110 (2010).
- 15) Nagashima, K., T.Yanagida, K.Oka, M.Taniguchi, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, *Nano Lett.*, 10, 1359-1363 (2010).
- 16) Oka, K., T.Yanagida, K.Nagashima, T.Kawai, J.S.Kim, and B.H.Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6634-6635 (2010).
- 17) Suzuki, M., Y.Hidaka, T.Yanagida, M.Kanai, T.Kawai and S.Kai, *Phys. Rev. E*, 82, 011605 (2010).
- 18) Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 073114 (2010).
- 19) Klamchuen, A., T.Yanagida, M.Kanai, K.Nagashima, K.Oka, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, *J. Cryst. Growth*, 312, 3251-3256 (2010).
- 20) Klamchuen, A., T.Yanagida, K.Nagashima, M.Kanai, K.Oka, S.Seki, T.Kawai, M.Suzuki, Y.Hidaka and S.Kai, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 053107 (2011).
- 21) Nagashima, K., T.Yanagida, M.Kanai, A.Klamchuen, K.Oka, T.Kawai, J.S.Kim and B.H.Park, *Nano Lett.*, (2011) in press.