ナノギャップ構造を用いた、不揮発抵抗スイッチ効果

内藤 泰久*, 石田 敬雄*

Non-Volatile Resistance Switch Effect Using Nanogap Structure

Yasuhisa NAITOH* and Takao ISHIDA*

* 独立行政法人産業技術総合研究所ナノシステム研究部門 (〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1)

*Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan (1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, Japan 305-8564)

1. はじめに

高速動作や高集積化・低消費電力などを目指し、数多くの次世代不揮発メモリが盛んに研究されている。その中でも近年、ナノスケール空間を利用した抵抗スイッチの研究が注目されている。これには、スイッチ効果を持つ有機物(導電性有機化合物など)や遷移金属酸化物(NiO, CuOなど)を電極間にはさんだ分子スイッチ¹⁾やReRAM(抵抗変化型不揮発メモリ)²⁾、白金(Pt)電極と、硫化銀(AgS)や硫化銅(CuS)電極との間で銀または銅原子を物質移動させ、電極間の接続・非接続を制御することによる原子スイッチ等がある³⁾。これらの抵抗スイッチは、多くのメモリ素子に見られるような電界効果トランジスタ(FET)構造を含んでおらず、ゲート端子を省いた2つの端子のみで動作させることが可能で、端子の数の点でも非常にシンプルな構造となっている。この中でも筆者らは、金属電極がナノスケールで向き合っただけの非常にシンプルな構造(以下ナノギャップ電極)で巨大なOn-Off比を持った、抵抗スイッチ効果が発現することを見出した⁴⁾。通常、金属と金属とが向かい合った構造は、電磁気学の教科書にも示すとおりコンデンサとして働くが、この電極間隔を約10 nm程度以下まで近づけると抵抗スイッチ効果を示す。このスイッチ効果はギャップ間隔に非常に敏感で、ナノスケール特有の効果である。筆者らはこの効果を「ナノギャップスイッチ(NGS)効果」と命名した。

このNGS効果の特徴としては、シリコン酸化膜上の金属電極といった、ほとんどすべてのデバイスが有している構成で発現できることである。そのため、材料構造的にシリコンプロセスとの整合性が良く、大きな製造技術の革新なしに素子応用が達成される可能性がある。また、電極を構成する金属も純粋に金属単体でよい点も大きなメリットである。多元素材料は微細化時に組成のばらつきの影響を受けやすく、必要となる微細化限界が大きくなる。しかし、構成材料が単元素であれば、界面・表面の影響は残るが少なくとも組成のばらつきは抑える事ができ、素子の微細化

に対しても大きなアドバンテージを有している。

これまで、ナノスケール幅での金電極—金電極間の研究は、1990年のはじめから主に走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて行われてきた^{5),6)}。金のSTM探針と金表面間に+3.2 V以上の電圧をパルスで印加すると、金表面上に金パーティクルが作製される⁵⁾。これは印加パルス電圧により金探針から金表面に対して金原子のマイグレーションが発生し、パーティクルが形成されていると考えられる。しかしこれらの報告は、不可逆な構造変化であった。また、当時ナノスケール間隔に金属電極を配置する技術はなく、研究もSTMなどの制御下でしか行われていなかった。しかし、この金パーティクル形成に関して詳細に研究され、10 nsecの非常に早いパルス電圧印加でも形成可能であることが示されている⁵⁾。すなわち、パルス電圧誘起による金原子の原子移動は10 nsec以下の時間(高速の次世代不揮発性メモリである磁気抵抗メモリ(MRAM)やReRAM、揮発性メモリのダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)と同等レベル)で発生している事が示唆されており、金属ナノギャップ電極間の原子移動を利用した抵抗スイッチ素子は、高速の不揮発性メモリとなる可能性も秘めている。さらにDRAMのスピードに迫ることができれば、このDRAMを初めとする揮発性の主記憶装置と、不揮発であるがランダムアクセス速度の遅いハードディスクやフラッシュメモリなどに代表される補助記憶装置とを統合したユニバーサルメモリとしての利用も視野に入れることができ、電子デバイスの発展に大いに貢献できる⁷⁾。

そして、近年の微細加工技術の発達により、数ナノメートルの間隙幅を持ったナノギャップ電極の作製も実現した。具体的に作製手順を例示すると、電子ビーム露光で直接描画するもの⁸⁾、エレクトロマイグレーションを使って金属細線をナノスケールで切断するもの⁹⁾、有機分子の自己組織化膜をレジストとして用いるもの¹⁰⁾など多岐にわたる。これらの技術はもともと有機分子やナノ微粒子など、ナノスケールの構造体の電気特性を評価するために開発されてきた。筆者らもナノ材料の物性評価手法を目指して研

究を行い^{11),12)}、分子センサなどへの応用研究もあわせて実施してきた^{13),14)}。しかし、ナノ構造体を展開する前のナノギャップ電極を詳細に検討した結果、前述のような再現性の高い抵抗スイッチ効果が現れる事がわかった⁴⁾。本稿では、筆者らが主に用いているナノギャップ電極の作製手法と、それを用いたNGS効果の詳細について紹介する。

2. 傾斜蒸着法を用いたナノギャップ電極の作製について

筆者らが採用しているナノギャップ電極の作製手法は、2回の金属蒸着によって構成される非常にシンプルなものである。Fig. 1(a)のように、1度目の金属蒸着によって作製した膜厚 H の金属膜 (1st Metal) に対して角度 θ の方向から2度目の蒸着を行う。このとき1度目の金属膜の壁面がマスクとなって2度目の金属膜 (2nd Metal) が分断され、1度目の金属膜厚と同程度のナノギャップが作製される。ここで金属膜の高さは蒸着の条件によってナノメートルのオーダーで制御できるため、ナノギャップのギャップ長 G も同程度のオーダーで制御できる。ここでギャップ長 G は、以下のように算出され、蒸着条件により大まかなギャップ長を制御できる。(ここで θ' は1度目の金属膜のエッジと基板表面がなす角度)

$$G = H \times (\cot \theta - \cot \theta')$$

本手法では、パターンニングに光露光¹⁵⁾やメタルマスク¹⁶⁾のようなマイクロメートル台のプロセスを用いても十

Fig. 1 (a) Schematic diagram of fabrication for nanogap electrode. (b) FESEM image of a 10 nm wide nanogap junction on SiO₂

Fig. 2 (a) Typical I-V curves of nanogap junction. (b) Dependence of probability on the occurrence of the NDR effect on the initial gap length at biases ± 10 V

分に作製できる。Fig. 2(b)に作製したナノギャップ電極の電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM) 像を示す。パターンニングに光露光を使用しているため、電極の幅はマイクロメートル台だが10 nm程度の溝すなわちナノギャップ構造が形成されている様子がはっきりとわかる。作製した電極は、FESEMなどでギャップがはっきりと確認できる場合、その電気抵抗は10 G Ω 以上を示し、左右の電極がナノギャップによって隔離されていることがわかる。本稿で紹介する電気特性は、すべてこの様な手法によって作製されたナノギャップ電極を用い、真空中で評価をおこなった。(本作製法における再現性は、パターンニングに光露光を取り入れた場合は8割を超える。失敗例は、1段目の電極エッジが不均一で2段目の蒸着時に電極間が金属架橋され電氣的に短絡するものである。しかし、この架橋部は数mA程度の電流印加で容易に破断でき⁹⁾、結果的に作製したすべての電極に関して10 nm以下のギャップ幅を持ったナノギャップ電極を作製できる。電界破断した試料でもNGS効果は変わらずに測定されるが、今回は主にそれらの試料を除外したもので実験を行った。)

3. ナノギャップ電極の電気特性とメモリ効果について

Fig. 2(a)に10 nm以下のギャップ幅を持ったナノギャップ電極に ± 10 Vと大きめの電圧を印加したときのIVカーブを示す。丸 (●) は+10 Vから-10 Vまで、四角 (□) は-10 Vから+10 Vまでスイープした時のIVカーブである。この測定に用いた電極は測定直前には200 G Ω 以上 (計測電圧0.2 V)の電気抵抗を有していたが、Fig. 3の測定の過程でまず+10 Vの電圧を電極間に印加すると電気抵抗が数100 k Ω から数M Ω (計測電圧+10 V)へと急激に変化する。この劇的な電気抵抗変化は、A. Anayaらが過去に報告している通り¹⁷⁾、電極を構成する金原子がギャップ内に析出し、ギャップ長が小さくなることによって実現していると考えられる。その後丸 (●)のカーブのように電圧を+10 Vから下げていくと、+3.5 V近辺まで計測される電流量が増え抵抗が減少している。いったん+3.5 Vで抵抗が下げ止まると、今度は-3.5 V付近までトンネル伝導のカーブになり¹⁸⁾、そのあと-3.5 Vを超えるとまたプラス側と同様に高電圧になるにしたがって抵抗が増加していく。IVカーブは明確な負性微分抵抗 (Negative Differential Resistance (以下NDR))を示す。この変化は、 ± 3.5 V付近で若干のヒステリシスがあるものの、逆の挿引した四角 (□)のものでも同様の効果が現れているため、極性に対し依存性のない効果であると考えられる。このNDR状のIVカーブは同一素子に1,000回以上の繰り返しても測定でき、可逆性のある抵抗変化であると考えられる。

Fig. 2(b)は作製した50個以上のナノギャップ電極のギャップサイズに対する、 ± 10 V印加電圧範囲でNDRが出現する確率を示している。その結果、ギャップサイズ13

nm 以下で NDR が出現することがわかった。13 nm 以上では、はじめに ± 10 V を印加した時の数 100 G Ω 以上から数 100 k Ω ~ 数 M Ω 付近への劇的な抵抗変化はない。また、IV カーブは NDR を示さず、Fowler-Nordheim Tunneling に従うような IV カーブとなる。この結果、この現象を引き起こすためにはギャップサイズが重要であり、本現象がナノスケール特有の現象であると考えられる。

次にこの電極は、高いバイアス印加状態からすばやく電圧を 0 V 付近に下げることにより、高電圧域での高抵抗状態を維持することがわかった。Fig. 3(a) は、 -10 V から 5 $\mu\text{sec/V}$ という短い時間で高抵抗状態を維持しながら -1 V に印加電圧を下げたあと、 $+10$ V まで 5 sec/V とゆっくりと挿引した時の印加電圧と試料の抵抗の依存性 ($\square$) と、その後 $+10$ V から -1 V まで 5 sec/V とゆっくり挿引したときの印加電圧と試料抵抗の依存性 ($\bullet$) である。このようにすばやく低電圧に下げた時と、挿引によりゆっくり下げた時では抵抗ヒステリシスが $+3.8$ V 以下で観測された。試料により抵抗比の差はあるが、多くの試料において 3 桁以上の大きな抵抗の On-Off 比を観測した。このような低電圧印加領域での抵抗ヒステリシスは Fig. 2(a) のような NDR を示す試料すべてにおいて観測された。さらに、同一試料に 10 万回以上の繰り返し動作を行っても確認でき、非常に再現性の高い現象であることがわかる。また双方の抵抗変化動作はパルス電圧印加によっても実現でき、我々の所有している電気測定器の限界の 10 nsec 幅のパルス電圧でも

抵抗変化を確認した^{19),20)}。そのため、実際のスイッチング時間は 10 nsec よりも短い可能性が高い。Fig. 3(b) にそれぞれの抵抗状態での時間依存性を示す。半年以上の時間をかけて抵抗の時間変化を計測したが、その間抵抗はほとんど変化しなかった。この依存性を元に保持時間の概算を行うと、数百年オーダーという非常に長い保持時間を有していることがわかった。Fig. 3(c) は電極に高さ $+1$ V から $+15$ V の矩形波を 1 V おきに印加した後の、読み込み電圧 0.2 V での抵抗値を示す。その結果、 $+3$ V 印加時まではほぼ変化を観測できないが、 $+4$ V 以上から順次抵抗が大きくなっており、最大 T Ω を超える抵抗変化を示す²⁰⁾。ここで、抵抗が印加電圧に依存しているため、この抵抗変化のメカニズムは単純な二体状態間の遷移ではなく、印加電圧に対する連続的な変化であると考えられる。

4. 抵抗スイッチ効果のメカニズムについて

FESEM チャンバー中で構造を確認しながら試料の抵抗スイッチングを行った。低抵抗状態の像を Fig. 4(a) に、高抵抗状態を Fig. 4(b) に示す。ここで抵抗値は 0.2 V で前者は 60.5 k Ω 、後者は 11.7 G Ω の抵抗を示す (温度特性評価からこれらの導電性メカニズムはトンネル伝導である事を示唆されている)。このとき像を比較してみると、矢印の部分で (a) と (b) で電極幅が変化していることがわかる。この結果から、印加電圧によって金原子の物質移動が引き起こされギャップ長が変化し、それに伴うトンネル抵抗の変化が試

Fig. 3 (a) Typical resistance-bias voltage curves of nanogap junction. (b) Data retention of two resistance states. (c) Dependence of device resistance just after applied pulses on voltage height of the pulses

Fig. 4 FESEM images of nanogap junction in low resistance state (a) and high resistance state (b)

Fig. 5 Schematic models of changes between two resistance states

料の抵抗変化を引き起こしているものと考えられる。すなわち、これらの抵抗状態は Fig. 5 に示すような $d_A \cdot d_B$ のギャップ長に伴ったトンネル抵抗によって抵抗差を実現しているものと考えられる。仮にトンネル抵抗変化が抵抗差を生むとすれば、On-Off 比がたとえ 6 桁であったとしても、そのトンネル長変化はせいぜい原子数個分しかないと言う事になり、NGS 効果は数 nm の範囲内での構造変化を反映した効果であると予想できる（実際に Fig. 4(a) と (b) の状態での IV カーブをトンネル方程式¹⁸⁾でフィッティングすると、それぞれギャップ長は 0.5 nm, 1.5 nm と算出される）。これらの抵抗状態間の変化は、それぞれ変化が発生する閾値の検証から、高から低抵抗への変化は電界の大きさ²¹⁾、低から高抵抗へは電流密度の大きさ²²⁾に大きく依存していることがわかった。それらの大きさからそれぞれ Field Migration および通電電子による Wind Force の影響が示唆されている。現実には電圧印加時にこれらの 2 力が同時に誘起され、これら 2 力のつりあいの位置でギャップ幅が調整されているものと考えられる。さらにつりあい位置は、電圧に対する依存性が 2 力で異なるため印加電圧毎に異なる。この結果が Fig. 3(c) の抵抗の大小を決定していると予想される。

5. おわりに

本稿では、ナノギャップ電極の作製手法と金属ナノギャップ電極に現れる可逆性のある抵抗スイッチング効果を紹介した。このナノギャップスイッチ (NGS) 効果はナノスケール特有の現象であり、その発生メカニズムは電圧印加に伴った原子の可逆的な物質移動によるものである。NGS 効果は、印加電圧によりその On-Off 比を調節でき、また 10 万回を超える書き込み耐性を有し、なによりその構成元素の単純さから、将来的に不揮発性メモリとしても応用が期待できる。さらに本 NGS 効果は、今回紹介した金以外の金属や合金、シリコンやカーボンナノチューブなどを用いても同様な効果を発現しており、メモリ素子として最適な材料探索も今後重要な研究テーマである。ただし、本報告で示したナノギャップ作製手法は、直進性の高い物理蒸着を必要としているため蒸着量のむらが発生しやすく、大面積への応用が難しい。NGS 効果を実用化するためには 2 nm 程度の非常に狭いナノギャップを並行作製する技術が

必須である。近年開発された無電界電気メッキ法による自己組織化的にナノギャップを作製する手法²³⁾は、基板をめっき液に浸漬するだけでよいため、大面積化に有望な技術である。また一方で、基板に対して平面で配置する Fig. 1 のような電極構造よりも集積度の高い、金属/ナノギャップ/金属を縦方向に配置した構造も提案されており²⁴⁾、今後の実用化にはこれらの作製手法の開発も非常に重要なテーマとなっている。

謝 辞

本研究に関し、貴重なご協力、ご助言を頂いた船井電機新応用技術研究 古田様、増田様、高橋様、小野様、産業技術総合研究所、堀川様、菅様、清水様に御礼申し上げます。

(2012.11.30- 受理)

文 献

- 1) J. L. He, B. Chen, A. K. Flatt, J. J. Stephenson, and C. D. Doyle: "Metal-free silicon-molecule-nanotube testbed and memory device," *Nature Materials*, Vol. **5**, pp. 63–68, 2006
- 2) 彰 仁: "遷移金属酸化物による抵抗変化型不揮発性メモリ (ReRAM)," *応用物理*, Vol. **75**, No. 9, pp. 1109–1114, 2006
- 3) 寺部一弥, 長谷川 剛, 中山知信, 青野正和: "原子スイッチ—原子 (イオン) の移動を利用したナノデバイス—," *表面科学*, Vol. **27**, No. 4, pp. 232–238, 2006
- 4) Y. Naitoh, M. Horikawa, H. Abe, and T. Shimizu: "Resistance switch employing a simple metal nanogap junction," *Nanotechnology*, Vol. **17**, pp. 5669–5674, 2006
- 5) H. J. Mamin, P. H. Guethner, and D. Rugar: "Atomic emission from a gold scanning-tunneling-microscope tip," *Phy. Rev. Lett.*, Vol. **65**, pp. 2418–2421, 1990
- 6) T. M. Mayer, J. E. Houston, G. E. Franklin, A. A. Erchak, and T. A. Michalske: "Electric field induced surface modification of Au," *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, pp. 8170–8177, 1999
- 7) 角谷 透, 小野雅敏: "船井電機新応用技術研究所の紹介—ナノテクノロジーを中心に—," *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol. **52**, No. 6, pp. 372–377, 2009
- 8) K. Liu, Ph. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun, and J.

- Michl: "Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films," Appl. Phys. Lett., Vol. **80**, pp. 865–867, 2002
- 9) H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen: "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration," Appl. Phys. Lett., Vol. **75**, pp. 301–303, 1999
- 10) R. Negishi, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono, T. Ebihara, H. Tanaka, and T. Ogawa: "Fabrication of nanoscale gaps using a combination of self-assembled molecular and electron beam lithographic techniques," Appl. Phys. Lett., Vol. **88**, pp. 223111-1-3, 2006
- 11) T.-T. Liang, Y. Naitoh, M. Horikawa, T. Ishida, and W. Mizutani: "Fabrication of Steady Junctions Consisting of α , ω -Bis (thioacetate) Oligo (p-phenylene vinylene) s in Nanogap Electrodes," J. Am. Chem. Soc., Vol. **128**, pp. 13720–13726, 2006
- 12) H. Suga, Y. Naitoh, M. Tanaka, M. Horikawa, H. Kobori, and T. Shimizu: "Nanomanipulation of Single Nanoparticle Using a Carbon Nanotube Probe in a Scanning Electron Microscope," Appl. Phys. Express, Vol. **2**, pp. 055004-1-3, 2009
- 13) E. Koyama, Y. Naitoh, H. Tokuhisa, T. Nakamura, M. Horikawa, T. Ishida, K. Fujiwara, W. Mizutani, Y. Nagawa, and M. Kanesato: "Conductance Changes of Conjugated 2,2'-Bipyridine Dithiol Derivatives Bound between Nanogap Electrodes by Complexation with Pd(II)," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **47**, pp. 7369–7371, 2008
- 14) Das Bidisa, S. Abe, Y. Naitoh, M. Horikawa, T. Yatabe, Y. Suzuki, T. Funaki, S. Tuzuki, and Y. Kawanishi: "Modeling and Testing of Molecular Wire Sensors To Detect a Nucleic Acid Base," J. Phys. Chem., Vol. **111**, pp. 3495–3504, 2007
- 15) Y. Naitoh, K. Tsukagoshi, K. Murata, and W. Mizutani: "A Reliable Method for Fabricating sub-10 nm Gap Junctions Without Using Electron Beam Lithography," e-J. Surf. Sci. Nanotech., Vol. **1**, pp. 41–44, 2003
- 16) Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, W. Mizutani, H. Tabata, and T. Kawai: "A simple fabrication method of nanogap electrodes for top-contacted geometry: application to porphyrin nanorods and a DNA network," Nanotechnology, Vol. **15**, pp. 1639–1644, 2004
- 17) A. Anaya, A. L. Korotkov, M. Bowman, J. Waddell, and D. Davidovic: "Nanometer-scale metallic grains connected with atomic-scale conductors," J. Appl. Phys., Vol. **93**, pp. 3501–3508, 2003
- 18) J. G. Simmons: "Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," J. Appl. Phys., Vol. **34**, pp. 2581–2590, 1963
- 19) S. Kumaragurubaran, T. Takahashi, Y. Masuda, S. Furuta, T. Sumiya, M. Ono, T. Shimizu, H. Suga, M. Horikawa, and Y. Naitoh: "Non-volatile high-speed resistance switching nanogap junction memory," Appl. Phys. Lett., Vol. **99**, pp. 263503-1-4, 2011
- 20) Y. Masuda, T. Takahashi, S. Furuta, M. Ono, T. Shimizu, and Y. Naitoh: "Control of nanogap junction resistance by imposed pulse voltage," Appl. Surf. Sci., Vol. **256**, pp. 1028–1030, 2009
- 21) Y. Naitoh, H. Suga, and M. Horikawa: "Physical Model for High-to-Low Resistive Switching of Gold Nanogap Junction," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **50**, p. 06GF10-1-3, 2011
- 22) H. Suga, M. Horikawa, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, T. Shimizu, and Y. Naitoh: "Influence of electrode size on resistance switching effect in nanogap junctions," Appl. Phys. Lett., Vol. **97**, pp. 073118-1-3, 2010
- 23) Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith, and Y. Majima: "Simultaneous fabrication of nanogap gold electrodes by electroless gold plating using a common medical liquid," Appl. Phys. Lett. Vol. **91**, pp. 203107-1-3, 2007
- 24) S. Furuta, Y. Masuda, T. Takahashi, S. Kumaragurubaran, M. Ono, H. Suga, Y. Naitoh, and T. Shimizu: "Nonvolatile Memories with Controllable Nanogap Structures," 11th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium(NVMTS), 2011

著者紹介

内藤 泰久 (ないとう やすひさ)
 独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 主任研究員
 ・平成 14 年 8 月 大阪大学大学院博士後期課程 中退 博士 (理学)
 ・平成 15 年 10 月～現職
 研究分野: ナノエレクトロニクス, 表面科学
 趣味: テニス, プロ野球観戦

石田 敬雄 (いしだ たかお)
 独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門ナノ構造アクティブデバイスグループ 研究グループ長
 1995 年 大阪大学大学院基礎工学研究科 (化学系 専攻) 博士後期課程修了 博士 (工学)
 2000 年 4 月～現職
 研究テーマ: 自己組織化 光電子分光 分子エレクトロニクス エネルギー変換 (熱電、太陽電池)
 趣味: ドライブ 映画鑑賞等