

研究課題別評価書

1. 研究課題名

金属ナノギャップ電極による抵抗スイッチ効果の発生メカニズムの解明

2. 氏名

内藤 泰久

3. 研究のねらい

我々は、シリコン基板上に作製した 10nm 程度の微小間隙を有する金属電極(以下ナノギャップ電極)に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイッチ効果(以下ナノギャップスイッチ(NGS)効果)を示すことを見出した。この抵抗変化は不揮発な変化を示し、将来的にメモリやストレージ装置への応用が期待できる。この NGS 効果による抵抗の伝導メカニズムはトンネル抵抗であることは予備実験で判明していたが、どの部分が変化してトンネル抵抗が変化しているか、またその動作を担う原因は何かわかっていなかった。本研究では、この金属ナノギャップ電極を用いた抵抗スイッチ効果のメカニズム解明に関する研究を行う。

4. 研究成果

4-1 はじめに

金属ナノギャップ電極を用いた抵抗スイッチ効果について

図 1 右図に典型的なギャップ長約 10nm のナノギャップ電極の FESEM 像を示す。このようなナノギャップ電極構造は、傾斜蒸着法や電界破断法を適用することによって作製した。このナノギャップ電極に外部電圧を印加すると、図 1 左図に示すように、抵抗を非常に大きな抵抗

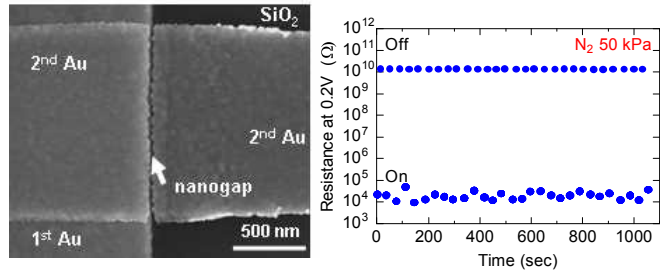


図1 ギャップ長10nm以下のナノギャップ電極のSEM像(左)及びその電極のトンネル抵抗変化の繰り返し測定(右)10⁶程度の抵抗比を再現性良く繰り返している。

比を持って可逆的に変化させることができる。この抵抗変化は、これまでの研究によりトンネル抵抗の変化を反映しているものと判明していた。しかし、実際にナノギャップ電極のどの部分が変化しているのか、またその変化を担う要因は何か明らかになっていなかった。本研究では、この金属ナノギャップ電極を用いた抵抗スイッチ効果のメカニズム解明に関する研究を行った。

4-2 動作箇所の探索

図2にナノギャップ電極の模式図と抵抗スイッチ効果に影響を与えられられる箇所を示す。具体的に、①絶縁体基板の依存性、②有機レジスト剤の残滓・接着層の影響、③ナノギャップ電極の作り方の影響、④電極部の材質の影響などをそれぞれ探索した。①に関しては、数種類の絶縁体基板上にナノギャップ電極を作製したもので、あまり電気特性が変化しなかった上、エッチングでナノギャップ部直下の絶縁膜を除去したもので動作に変化がなかったため、影響はあまりないと考えられる。次に②に関しては、通常ナノギャップ電極作製のために光露光もしくは電子ビーム露光を用いているため、リフトオフ時に残存した有機物の影響がある可能性が

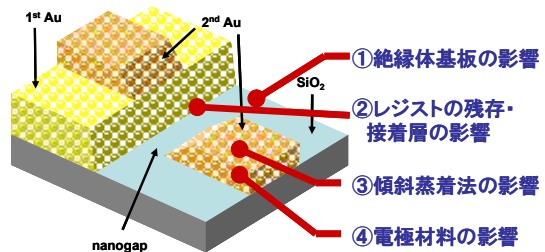


図2 抵抗スイッチ効果の動作箇所の特定

ある。また、金属層はクロムもしくはチタンなどの接着層を持っているためその効果も検討した。幸い我々の用いている作製手法では、上記のような露光プロセスを使わずにオールドライプロセスでもナノギャップ電極作製が可能であり、有機レジストおよび接着層フリーのナノギャップ電極を作ることができる。この試料を用いて抵抗スイッチ効果を検討したところ、通常のナノギャップ電極とほぼ電気特性が変化することはなく、そのため②の影響も少ないと考えられる。③に関しては、傾斜蒸着だけでなく電子ビーム露光を使って直接作製したもの、過電流印加でナノギャップを作製した試料に関しても同様の電気特性を示すため③の影響もないものと考えられる。しかし④に関しては、電極部の構成材質を変化させるとそれに伴って抵抗スイッチ効果の動作電圧が変化するため、④の金属電極部が動作箇所であることがわかった。特にナノギャップ電極を図3のように走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針-基板間と見立てIVカーブを測定したところ、NGS効果を示すナノギャップ電極に特有な負性微分抵抗効果をはっきりと確認でき、本NGS効果は金属部で構造変化を引き起こしていることが明らかになった。また、金属部の材料依存性を広い範囲で探索した結果、電極の材質がシリコンやカーボンナノチューブであっても動作することを確認し、本現象が非常に広い材料選択性を有していることがわかった。

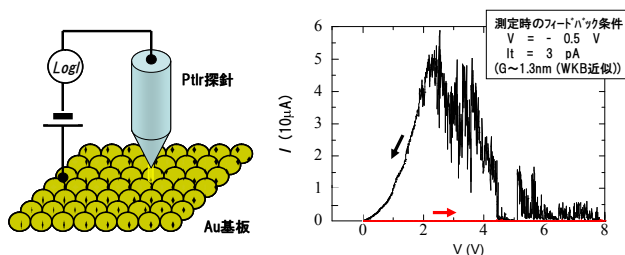


図3 STMによるPtIr探針-Au基板間の電気IVカーブ

4-3 NGS効果の動作メカニズム

次に、NGS効果の動作メカニズムについて前項で得た知見を基にして考察を行った。特に抵抗変化が発生する閾値に着目し、低抵抗への変化①高抵抗への変化②それぞれの抵抗変化について考察を行った。

①高抵抗から低抵抗への変化について

図4左図の挿入グラフの通り、高抵抗状態の電極に印加する電圧を高くしていくと、素子の抵抗が大きく変化する閾値電圧(V_{TH})が現れる。この電圧より低電圧領域ではギャップ長が一定の状態のトンネル抵抗であると考えられ、この閾値点で大きくギャップ長が変化しているものと考えられる。この閾値は電圧を挿入する前の抵抗値と相関があり、図4左図のように抵抗の対数成分と比例関係にある。この結果は、閾値電圧は印加電界に依存する効果を反映しているものと考えられる。ここで算出される閾値電圧($0.16V/\text{\AA}$)は、STMで過去に報告されている金表面上の金原子が物質移動を始める閾値($0.2-0.4V/\text{\AA}$)と概ね一致し、ほぼ同様の現象を反映しているものと考えられる。

すなわちSTMでの系と同様に、金原子が電界によりイオン化し、その原子が静電引力で物質移動することでギャップ長が狭まっているものと考えられる。(図4右図参照)

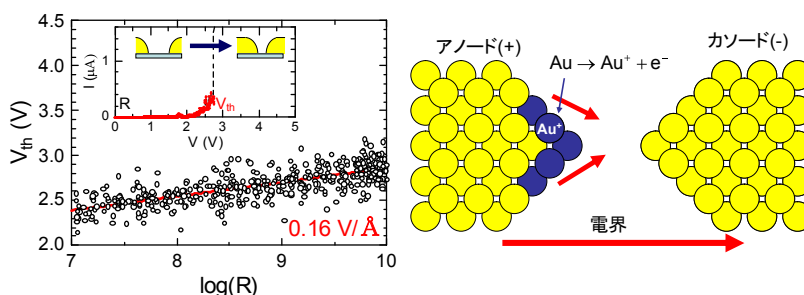


図4 低抵抗状態へ変化する際の閾値電圧の抵抗依存性(左)及びモデル図(右)

②低抵抗から高抵抗への変化について

次に低抵抗状態から高抵抗状態への変化を考察した。図5左図は、さまざまな電極幅をもったナノギャップ電極におけるIVカーブを示している。その結果、電極幅に依らず明確な負性微分抵抗効果を示し、また抵抗が大きく

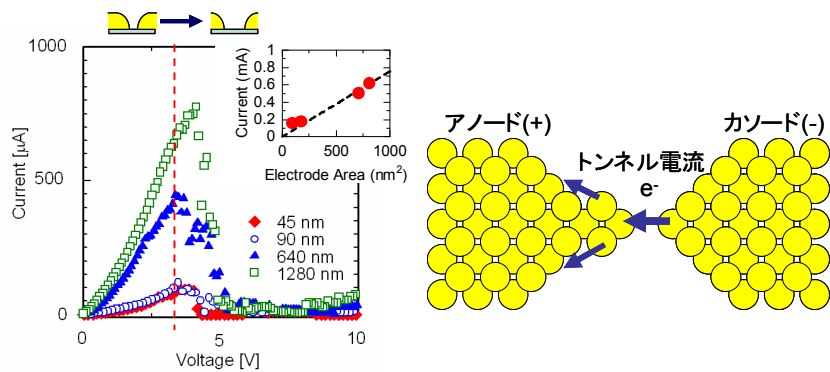


図5 高抵抗状態へ変化するときのIVカーブの電極面積依存性(左)及びモデル図(右)

大きく変化し始める電圧は概ね一致し、電流の絶対値のみが変化しているものと考えられる。ここで、IVカーブの低電圧領域から電極面積をフィッティングにより算出すると、この電極面積と閾値での電流の相関をとると、図5左図の挿入図のように電流と電極面積が比例関係になることがわかる。この結果は、低抵抗から高抵抗への変化点は、エネルギー密度もしくは電流密度に対して閾値を有していると考えられる。ここでそれぞれの影響下で物質移動の可能性を考えると、熱的な効果もしくは電流密度に依存する効果の二つが予想できる。ここで、閾値での温度上昇を構造も考慮して見積ると、高々20~30Kでしかないことがわかった。この結果は、素子全体を過熱したときに抵抗変化が発生する温度(600K以上)よりかなり低い温度であり、熱的な効果はメカニズムとして考えにくい。次に閾値での電流密度は、約 $1.3 \times 10^{12} \text{A/m}^2$ と算出できる。この値は室温でエレクトロウインドフォースが発生する電流密度 $0.7 \sim 3.1 \times 10^{12} \text{A/m}^2$ (文献値) に近く、熱的な効果よりもこのエレクトロウインドフォースによる物質移動が支配的であろうと考えられる(図5右図参照)。

この様に、物質移動の変化は上述のような効果によって発生していると考えられるが、実際には図6のように、これらの引力・斥力が同時に働き、抵抗変化は印加電圧値での2力のつりあった位置の抵抗を反映しているものと考えられる。

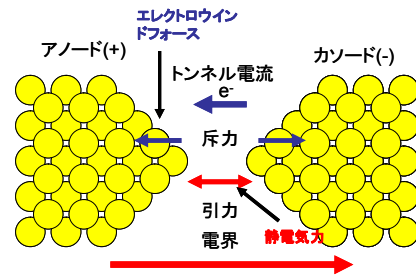


図6 NGS効果時の動作モデル

4-4 メカニズム解明による応用研究

前項の研究により、引力・斥力を引き起こすキーパラメータが明らかとなった。これをいかし、本NGS効果を応用する上で問題となっていた封止効果について検討を行った。これまでNGS効果は電極材質が金の場合、真空中もしくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス中で動作を確認してきた。しかし一方で、酸素中や大気中ではスイッチ効果を確認できなかった。ここでメカニズム解明での結果を生かして後者の考察をしたところ、2力のうち斥力の成分が大きくなり動作できなくなったことが明らかとなった。そこで、斥力成分を抑制すると、酸素中や大気中でもNGS効果を確認することができた。この結果は、これまで複雑な封止構造が必要だと思われていたNGS効果にとって、応用にむけ非常に有益な情報ある。この他にも、NGS効果の安定動作や動作電力の大幅な削減などに対して貢献しており、本研究成果は今後NGS効果を実用化する上で重要な知見となった。5. 自己評価

本研究目標はメカニズムの解明であり、最終的動作にかかわるキーパラメータを見出すことができた。また、動作箇所の探索でNGS効果が非常に広い材料依存性を有していることが判明し、メカニズム解明の知見を応用した次の研究などへもつながりをみせており、本現象を実用化する上で非常に有益な知見になったと考えている。

5. 自己評価

本研究目標はメカニズムの解明であり、最終的動作にかかわるキーパラメータを見出すことができた。また、動作箇所の探索でNGS効果が非常に広い材料依存性を有していることが判明し、メカニズム解明の知見を応用した次の研究などへもつながりをみせており、本現象を実用化する上で非常に有益な知見になったと考えている。

6. 研究総括の見解

微小間隙 10nm 程度を有するナノギャップ金属間に電圧印加を行うと、特徴的な抵抗スイッチ効果[ナノギャップスイッチ NGS 効果]を示すことを見出し、メカニズム解明に係わる研究を目指した。その結果、スイッチ効果としての低抵抗変化は、原子が電界によりイオン化し静電引力で物資移動することでギャップが狭まっていること、また高抵抗変化は電流によるエレクトロウインドフォースによる物質移動が支配的であることなど、トンネル抵抗を反映したキーパラメータを見出し、かつナノギャップスイッチ効果が非常に幅広い材料依存性を有していることも確認したことで、メカニズム解明に向けた貢献は大きい。最終的に封止構造が不要なことも明らかしたことで、スイッチ効果に関する多くの知見が得られ、ナノギャップスイッチ NGS 効果を展開する上で有益な寄与を行った。さらなる発展を期待する。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. “Non-volatile Resistance Switching using Single-Wall Carbon Nanotube Encapsulating Fullerene Molecules.” Y. Naitoh, K. Yanagi, H. Suga, M. Horikawa, T. Tanaka, H. Kataura, and T. Shimizu: *Appl. Phys. Express*, **2**, 035008-1-3 (2009)
2. “Non-Volatile Resistance Switching Using Silicon Nanogap Junction.” Y. Naitoh, Y. Morita, M. Horikawa, H. Suga, and T. Shimizu: *Appl. Phys. Express*, **1**, 103001-1-3 (2008)
3. “Influence of Substrate Structure on Resistance Switch using a Simple Metal Nanogap Junction.” Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 400-402 (2008)
4. “The Effect of Gas Molecules on Resistance Switch Employing a Gold Nanogap Junction.” Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 01AH08-1-4 (2010)
5. “New Nonvolatile Memory Effect Showing Reproducible Large Resistance Ratio Employing Nano-gap Gold Junction.” Y. Naitoh, M. Horikawa, and T. Shimizu: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **997**, 104-08 (2007)

②特許

研究期間累積件数: 2 件(国内)

1. 発明者: 内藤泰久、柳和宏、菅洋志、堀川昌代、片浦弘道、清水哲夫
発明の名称: “分子内包型カーボンナノチューブを用いた抵抗スイッチ素子”
出願人: 産業技術総合研究所
出願日: 平成 19 年 1 月 22 日
2. 発明者: 内藤泰久、森田行則、堀川昌代、清水哲夫
発明の名称: “シリコンによる2端子不揮発性メモリ”
出願人: 産業技術総合研究所
出願日: 平成 19 年 6 月 12 日

③受賞

週刊ナノテク賞(第 5 回ナノ学会最優秀講演賞)受賞 (平成 19 年 5 月 23 日)

④著書

[解説]

1. “ナノギャップ電極を用いた新しい不揮発性メモリの開発” 内藤泰久,

ELECTROCHEMISTRY, 77, 890 (2009)

2.“ナノギャップ電極を用いた新しい不揮発性メモリの開発” 内藤泰久、清水哲夫、ナノ学会会報, 6巻, 1号, 17 (2007)

3.“ナノ効果を用いた素子の本格研究～ナノギャップスイッチ～ナノ空間で動く抵抗スイッチの素子研究開発～” 内藤泰久, AIST-TODAY, 5月号 (2008)

[出版物]

1.“第5章-4「次世代超小型不揮発性メモリー開発における抵抗スイッチ」項” 清水哲夫、内藤泰久, 書籍「携帯電話 技術全集」, 2008年

2.“第6章「その他のメモリー最新技術」内「ナノギャップスイッチ」項” 内藤泰久、清水哲夫、書籍「次世代半導体メモリーの最新技術」, 2009年

3.“ナノギャップスイッチの開発と応用” 内藤泰久 会報「実環境計測・診断システム協議会ニュース」、2006年

⑤学会発表

国内 13件 海外 3件

[招待講演] 8件

1.“金属ナノギャップ電極を用いた抵抗メモリ”、内藤泰久、電気学会「2端子メモリ素子の新展開」、2009年7月17日

2.“超稠密ナノギャップメモリ” 内藤泰久、清水哲夫、応用物理学会シンポジウム、2009年9月9日

3.“ナノギャップ電極を用いた抵抗メモリ素子” 内藤泰久、第29回マイクロ化学懇話会、2009年11月18日

4.“ナノギャップ電極とその応用技術の開発” 日本学術振興会「未踏・ナノデバイステクノロジー」第151委員会、2009年1月31日

5.“ナノギャップスイッチ効果を利用した新しい不揮発性メモリーの開発” 社団法人 電子情報技術産業協会 ナノエレクトロニクス技術分科会、2008年01月22日