

# シリコンナノ結晶コロイド塗布膜を活性層とした抵抗変化型メモリ素子の開発

## Development of silicon nanocrystal-based resistive memory

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 助教 加納 伸也

Department of Electric and Electronic Engineering, Kobe University, Shinya Kano

### 要旨

本研究では、シリコンナノ結晶コロイドを塗付した薄膜を抵抗変化層として利用した抵抗変化型メモリの開発を行った。メタノール溶液中に均一分散したシリコンナノ結晶コロイドを塗付することで、アルミニウム/シリコンナノ結晶コロイド塗布薄膜/酸化インジウムスズ/ガラス基板の積層構造を形成した。シリコンナノ結晶コロイド塗布薄膜の電気抵抗を印加電界の方向により1桁増減できることを示した。この抵抗変化現象を用いた抵抗変化型メモリは、パルス電圧幅10 $\mu$ sで動作し、状態保持時間が $7 \times 10^3$ sであった。導電性原子間力顕微鏡の局所的な電気伝導特性評価により、高抵抗状態の塗布薄膜の電気伝導メカニズムがトンネル伝導であることが示唆された。本成果は、フレキシブル基板を利用したフレキシブル抵抗変化型メモリの開発につながると期待できる。

### 1. はじめに

抵抗変化型メモリは、フラッシュメモリに続く次世代のメモリとして、盛んに研究されている。[1]これまでは主にスパッタリング法で形成する遷移金属酸化物薄膜が抵抗変化する活性層として用いられてきた。最近、ナノ材料が分散した溶液を塗布して、抵抗変化メモリの活性層を形成する技術が研究されている。[2-4]塗布プロセスによる成膜法は、スパッタリング法と比較して、室温で基板上に薄膜を成膜できるという利点がある。プラスチックや紙といったフレキシブルな基板が利用可能となるため、フレキシブルな抵抗変化型メモリが実現できる。フレキシブルなメモリ素子は、研究開発が広く行われているウェアラブルな電子デバイスの発展につながると考えられる。

本研究では、シリコン(Si)ナノ結晶コロイドを活性層に利用した、抵抗変化型メモリ素子の開発をめざす。均一に溶媒中に分散したSiナノ結晶コロイドを塗付した薄膜を抵抗変化層として採用し、抵抗変化メモリを開発する。まず、Siナノ結晶塗布薄膜の電気伝導特性から、抵抗変化現象が現れることを示す。続いてその抵抗変化現象を用いた、抵抗変化型メモリの性能評価を行う。さらにSiナノ結晶コロイド塗布薄膜の

電気伝導メカニズムを明らかにするために、導電性原子間力顕微鏡(AFM)を使用して、局所的な電気伝導特性の評価を行う。

### 2. 実験方法

本研究で使用したSiナノ結晶コロイドは、以下の手順で作製した。[5]まず、Si, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, および Phosphosilicate glass ターゲットを同時にスパッタリングすることで、Si, B, P, O原子が混合した薄膜を堆積する。次に、この薄膜を粉末状にすりつぶし、得られた粉末を窒素雰囲気下において、1100 $^{\circ}$ Cで30分加熱処理した。この処理によって、粉末中にSiナノ結晶が成長する。成長するSiナノ結晶の直径は4nm程度である。Siナノ結晶は、Siの酸化物に覆われている。加熱処理した粉末をフッ化水素酸と混ぜ、Siの酸化物をエッチングし、溶液中にSiナノ結晶を取り出す。遠心分離器を使い、溶液のフッ化水素酸をメタノールへと置換して、所望のSiナノ結晶コロイドを得る。

電気測定を行う素子は以下の手順で形成した。洗浄した酸化インジウムスズ(ITO)膜付きのガラス基板上に、Siナノ結晶コロイド10 $\mu$ lを2回スピコートしてSiナノ結晶塗布薄膜を形成する。スピコートの回転数と回転時間は、

初速 500 rpm, 5 s、本速 2000 rpm, 30 s とした。次に、Si ナノ結晶塗布薄膜の上に、円形のアルミニウム(Al)電極をマスク蒸着によって形成した。電極の大きさは直径 1 mm である。これにより、Al/Si ナノ結晶塗布薄膜/ITO の積層素子を形成した。この Si ナノ結晶塗布薄膜は焼結処理を施していない。Si ナノ結晶同士は融着しておらず、Si ナノ結晶表面の自然酸化膜の存在により、この薄膜は絶縁体としてふるまう。[6]この絶縁性を生かして、この薄膜を抵抗変化メモリの活性層として利用する。

形成した素子の電気伝導特性は、主にソースメジャーユニット(Keithley, 236)を使って計測した。電圧パルスを入力した際の素子の電流応答は、ファンクションジェネレータ(エヌエフ回路設計ブロック, WF 1947)、電流アンプ(Keithley, 428)、デジタルオシロスコープ(Iwatsu, DS-5634A)を組み合わせ計測した。図 1 に素子の構造および電気測定の回路図を示す。測定はすべて室温、真空中で行った。

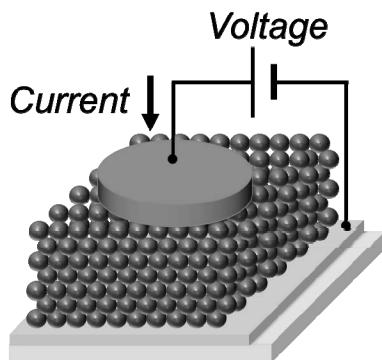


図 1 素子の構造と測定回路図。図では Al 側が正となるように電圧源を配置している。

Si ナノ結晶塗布薄膜の局所的な電気伝導特性は、導電性 AFM(日立ハイテクサイエンス: E-sweep)を使って取得した。カンチレバーは導電性の SI-DF3-R を使用した。Si ナノ結晶塗布薄膜を ITO 付きガラス基板に塗布し、表面形状像の測定と局所的な電流-電圧特性の測定を行った。電流-電圧特性の測定では、ITO 側を正、カンチレバー側を負となるように、電圧源を配置している。測定は室温、真空中で行った。

### 3. 実験結果

素子の典型的な電流-電圧特性の結果を図 2(a)に示す。測定は真空中で行っている。0→+3→-3→+3→0 V の順に電圧を掃引し、各々の掃引結果を色分けして示している。電流-電圧特性に抵抗変化現象に起因するヒステリシスが現れていることがわかる。電圧が+1.5 V における素子の抵抗値に着目すると、抵抗値は 1 桁変化している。この抵抗変化を利用して、本素子を抵抗変化メモリとして動作させる。

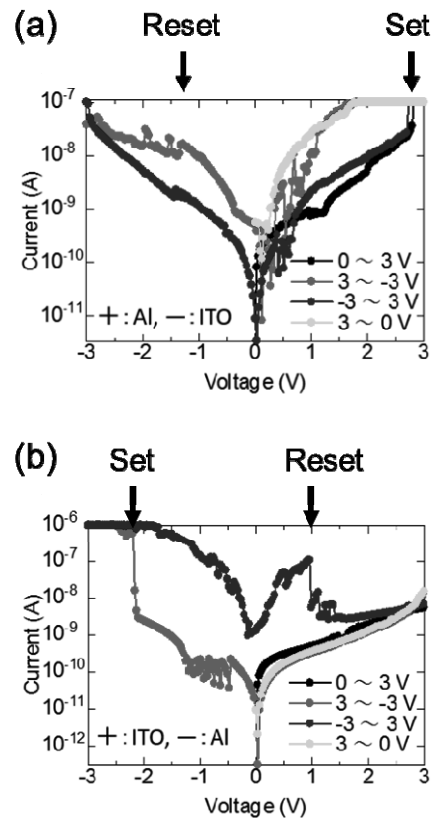


図 2 Al/Si ナノ結晶/ITO 積層構造における抵抗変化現象。(a)Al 電極側を正として、電圧を掃引した場合。(b)ITO 電極側を正として、電圧を掃引した場合。

ヒステリシスカーブには電圧の印加方向で極性がある。Al 電極を正として電圧を印加した場合に、+2→+3 V で素子を流れる電流値が急激に増加し(セット動作)、-1→-2 V で素子を流れる電流値が減少し、元の状態に戻る(リセット動作)。図 2 (a)と(b)では、電圧源の極性を反転

させて、電流－電圧特性を測定している。電圧源の極性反転に対応して、セット動作とリセット動作が現れる電圧の極性も反転していることがわかる。この結果は、ヒステリシスが電圧の向き、すなわち電界方向に依存していることを示唆している。この特徴は抵抗変化型メモリのバイポーラ型動作として良く知られている。[7] バイポーラ型動作は、電界によるイオンの移動が主な抵抗変化の要因となる。本デバイスの場合、Si ナノ結晶表面に存在する酸素イオンと酸素欠陥が、抵抗変化現象を引き起こしている可能性がある。[8]

次に、素子に対して電圧パルス列を入力し、メモリ動作が行えるかを調べた。図 3 にその結果を示す。ここではセット電圧を+5.0 V、リセット電圧を-5.0 V、リード電圧を+1.0 V、パルス幅を 10  $\mu$ s としている。サンプリング時間は 1 点当たり 40 ms である。セット電圧が印加されると電流値が増加し、リセット電圧が印加されると電流値が減少していることがわかる。この結果から、パルス幅 10  $\mu$ s のパルス電圧で、本素子は抵抗変化メモリとして動作することがわかった。

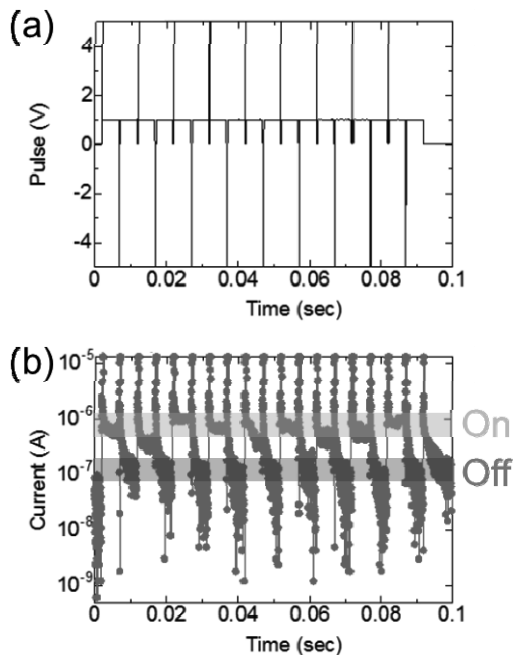


図 3 Al/Si ナノ結晶塗布薄膜/ITO 構造におけるパルス電圧を用いた抵抗変化メモリ動作。(a) 電

圧パルス列 (セット電圧、リセット電圧の幅：10  $\mu$ m)、(b) 素子を流れる電流。

図 4 に、作製した抵抗変化型メモリの状態保持時間を評価した結果を示す。セット電圧、リセット電圧をそれぞれ印加した後、一定時間ごとに 1 V を印加して流れる素子の電流値を読む。その結果から、薄膜の抵抗値がどれだけの時間維持されているかを評価する。セット電圧を入力した後の低抵抗状態の保持時間は  $7 \times 10^3$  s 程度であった。一方、リセット電圧を入力した後の高抵抗状態の保持時間は  $10^5$  s を超えていることがわかる。低抵抗状態の保持時間を延ばすことが必要であることがわかる。

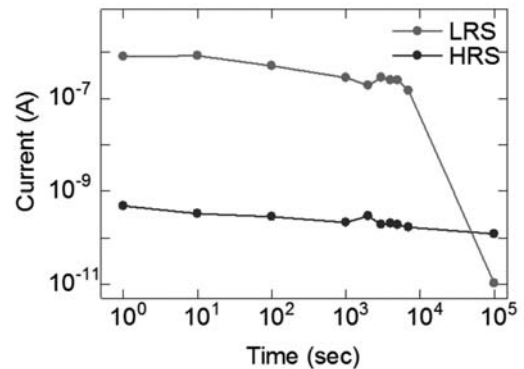


図 4 状態保持時間の評価

図 5 に、AFM を使って取得した Si ナノ結晶塗布薄膜の表面形状像を示した。スキャン範囲は  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  とした。この場所では、ナノ結晶薄膜に凹凸が見られ、その高低差はカラースケールから 86 nm の差がある。高さの異なる 3 か所(図 5(a)中の A、B、および C)で、カンチレバーと ITO 膜間に電圧を印加し、局所的な電流－電圧特性を測定した。これらは全て、高抵抗状態の電気伝導特性である。膜厚は A、B、C の順に厚くなっていき、膜厚の差は、A-B 間で 40–50 nm、B-C 間で 10–20 nm 程度である。電流－電圧特性を図 5(b) に示した。膜厚が最も薄い A の位置で、最も大きな電流が流れている。

また、A と B の結果を比較すると、膜厚の差が 40–50 nm に対し、電流値は 3 桁近く減少している。膜厚に対して非線形に電流値が減少しているこ

とを踏まえると、絶縁破壊前の電気伝導メカニズムはトンネル伝導であることが予想される。上部にAl電極を堆積させた場合でも、面内で最も膜厚が薄い部分を介して、局所的にトンネル電流が流れていることが予想される。一方、メモリ素子で観察されているような抵抗変化現象は確認できなかった。これは、Siナノ結晶塗布薄膜を絶縁破壊させるだけの電界強度が、かかっていなかったためと考えられる。今後はより薄い薄膜に同様の測定を行うことで、メモリ素子と同等の抵抗変化現象を観察することを行う。

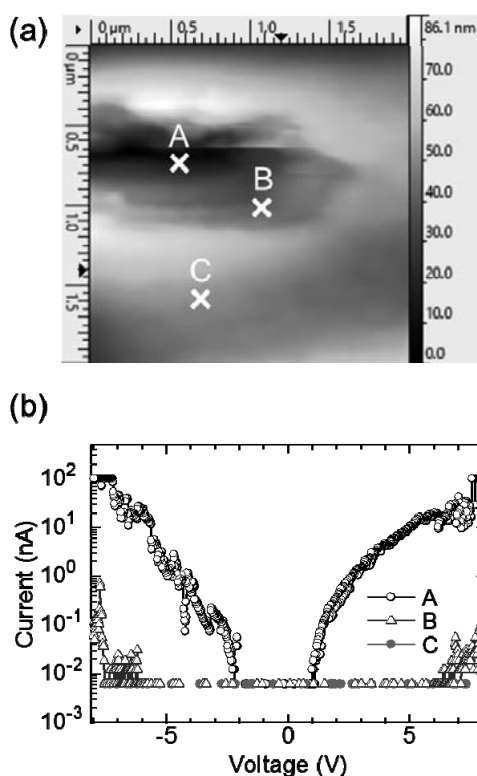


図 5 (a) Si ナノ結晶塗布薄膜の表面形状像と、(b) 薄膜の局所的な電流－電圧特性。図(a)中の A, B, C が図(b)の電流－電圧特性にそれぞれ対応する。

#### 4. まとめ

コロイド状 Si ナノ結晶塗布薄膜を活性層として用いた、抵抗変化型メモリの開発を行った。Si ナノ結晶塗布薄膜の電流－電圧特性において、電界の向きにより抵抗が変化する現象が現れることを示した。この抵抗変化現象を利用した、抵抗変化メモリの応答速度、保持時間の評価を行った。その結果、現状の素子で 10  $\mu$ s のパル

ス電圧に応答するメモリ動作速度と、 $7 \times 10^3$  s の状態保持時間が得られた。また、Si ナノ結晶塗布薄膜の局所的な電気伝導特性を導電性 AFM で評価し、高抵抗状態の薄膜中の電気伝導メカニズムがトンネル伝導であることを明らかとした。今後は、室温で成膜が可能なナノ結晶塗布薄膜の利点を生かし、フレキシブル抵抗変化メモリ素子の開発を進める。

#### 謝辞

本研究は神戸大学大学院工学研究科の藤井稔教授、および同工学部電気電子工学科の河内剛史氏と共同で行われました。本研究を支援していただいた公益財団法人京都技術科学センター、および公益財団法人ひょうご科学技術協会に感謝申し上げます。また、共同利用設備として導電性 AFM を提供していただいた、大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジー設備供用拠点の皆様にも同様に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] 澤彰仁 2006 遷移金属酸化物による抵抗変化型 不揮発性メモリー(ReRAM) 応用物理 **75** 1109–14
- [2] Jeong H Y, Kim J Y, Kim J W, Hwang J O, Kim J E, Lee J Y, Yoon T H, Cho B J, Kim S O, Ruoff R S and Choi S Y 2010 Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications *Nano Lett.* **10** 4381–6
- [3] Nagashima K, Koga H, Celano U, Zhuge F, Kanai M, Rahong S, Meng G, He Y, De Boeck J, Jurczak M, Vandervorst W, Kitaoka T, Nogi M and Yanagida T 2014 Cellulose nanofiber paper as an ultra flexible nonvolatile memory. *Sci. Rep.* **4** 5532
- [4] Lien D H, Kao Z K, Huang T H, Liao Y C, Lee S C and He J H 2014 All-printed paper memory *ACS Nano* **8** 7613–9
- [5] Fujii M, Sugimoto H and Imakita K 2016 All-inorganic colloidal silicon nanocrystals—surface modification by boron

- and phosphorus co-doping *Nanotechnology* **27** 262001
- [6] Kano S, Sasaki M and Fujii M 2016 Combined analysis of energy band diagram and equivalent circuit on nanocrystal solid *J. Appl. Phys.* **119** 215304
- [7] Waser R and Aono M 2007 Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat. Mater* **6** 833–40
- [8] Mehonic A, Cueff S, Wojdak M, Hudziak S, Jambois O, Labbé C, Garrido B, Rizk R and Kenyon A J 2012 Resistive switching in silicon suboxide films *J. Appl. Phys.* **111** 74507
- PM4.6.02, Boston (USA), Nov. 27–Dec. 2 (2016).
6. Shinya Kano, Takashi Kanno, Yasuhiro Tada, Yasuhiro Higashikawa, Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii, “Specific binding of codoped silicon nanocrystal on self-assembled monolayer” International Conference on Self-Assembly in Confined Spaces (SACS) 2016, P-4, San Sebastian (Spain), Oct. 25–27 (2016).
7. 金光秀, 加納伸也, 藤井稔, “シリコンナノ結晶塗布薄膜を用いた湿度センサの開発” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P15-2, 2017年3月16日, パシフィコ横浜 (神奈川県).
8. 河内剛史, 加納伸也, 藤井稔, “シリコンナノ結晶塗布薄膜における抵抗変化現象” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-419-9, 2017年3月16日, パシフィコ横浜 (神奈川県).
9. 松田聡, 加納伸也, 藤井稔, “水素終端全無機シリコンナノ結晶を用いた塗布型薄膜トランジスタ” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-421-5, 2017年3月15日, パシフィコ横浜 (神奈川県).
10. 加納伸也, 佐々木誠仁, 藤井稔, “シリコンナノ結晶塗布薄膜のガスセンサへの応用” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-317-6, 2017年3月14日, パシフィコ横浜 (神奈川県).
11. 加納伸也, 佐々木誠仁, 藤井稔, “B,P 同時ドーピングシリコンナノ結晶塗布薄膜の光電流特性およびインピーダンス解析” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-D62-3, 2016年9月13日, 朱鷺メッセ (新潟).
12. 松田聡, 加納伸也, 藤井稔, 坂本雅典, 寺西利治, “シリコンナノ結晶・金ナノ結晶複合塗布薄膜の形成” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14a-D62-4, 2016年9月13日, 朱鷺メッセ (新潟).

### 研究成果発表

1. Shinya Kano and Minoru Fujii, “Conversion efficiency of energy harvester based on resonant-tunneling quantum dots with heat leakage” *Nanotechnology*, 28, 095403 (2017).
2. Yasuhiro Higashikawa, Yasuo Azuma, Yutaka Majima, Shinya Kano, and Minoru Fujii, “Integration of Colloidal Silicon Nanocrystals on Metal Electrodes in Single-Electron Transistor” *Appl. Phys. Lett.*, 109, 213104 (2016).
3. Takashi Kanno, Shinya Kano, Hiroshi Sugimoto, Yasuhiro Tada, and Minoru Fujii, “Water-dispersible near-infrared luminescent silicon nanocrystals – immobilization on substrate” *MRS Communications*, 6, pp. 429-436 (2016).
4. Shinya Kano, “Electrical devices using colloidal nanoparticles: single-electron transistor and gas sensor” SPIRITS international symposium 3 "Photochemistry of molecule and nanoparticle superstructures", Kyoto, Feb. 2–3 (2017). [invited]
5. Shinya Kano, Masato Sasaki, and Minoru Fujii, “Electrical Characteristics of Codoped Silicon-Nanocrystal Films in Various Gas Environment” 2016 MRS Fall Meeting,