

整理番号	2020-J-064	報告者氏名	西 佑介
------	------------	-------	------

研究課題名

酸化物が示す界面型抵抗変化における非破壊でのその場組成分析

<代表研究者> 機関名：舞鶴工業高等専門学校 職名：准教授 氏名：西 佑介

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

Ti/PCMO/Pt の積層構造を有する素子が示す界面型の抵抗変化は、アナログ抵抗変化としてシナプス素子への応用が期待されている。電極である Ti と PCMO の界面に、絶縁体である TiO_x と酸素組成が不足した $PCMO_{3.8}$ の層が初期の電圧印加で形成されることを、Ti/PCMO 界面近傍のさまざまな元素組成分析によって確認したが、抵抗変化が起こってから時間経過が伴うため、状態の変化が起こっていない保証はない。

そこで本研究では、界面型抵抗変化に伴う界面近傍の元素組成を、非破壊かつその場分析を試みた。高分解能のラザフォード後方散乱分析においては、2 mm もの大きな素子サイズが必要となることが分かった。また、ワイヤボンダーや使用を想定していた分析装置がコロナ禍もあり使用できず、急遽装置等の変更を余儀なくされたが、今後の in-situ 組成分析における課題を見出し一定の目途を立てることができた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

国際会議

Title: Reduction of Initial Reset Voltages in Resistive Switching Cells with a Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_x Interface

Authors: Makoto Imuro, Tsunenobu Kimoto, Yusuke Nishi

Conference: MEMRISYS 2021

Date: 2021/11/1

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

近年研究が盛んである人工知能のさらなる発展形態として、人間の脳の再現がある。データ記憶と命令の読み書きを逐次実行する従来のノイマン型コンピュータを活用するニューラルネットワークでは、記憶動作に人間の脳の 1000 倍以上もの時間を要する。そこで、処理ブロック単位での迅速処理に向けて、脳神経回路の仕組みを基にニューロン間の結合強さ、すなわち情報記憶・忘却の指標を決めるシナプス（図 1）が、電子材料で作製されている。しかし、シナプス素子として多数の揮発性メモリを用いた場合、その動作には莫大な消費電力が必要となる。そこで、ニューロン間の結合強さに相当する電気抵抗をアナログ的に変え記憶する単一の不揮発性メモリのシナプス素子への適用が期待されている。

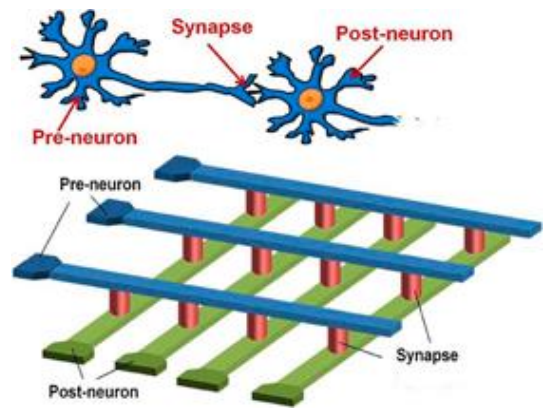


図 1 ニューロン間を結合するシナプス

一方、酸化物を電極で挟んだ単純な構造を有する素子に電圧を印加すると、素子の電気抵抗が可逆的に変化する現象が知られている。特筆すべきは、この可逆変化が高速・低消費電力で実現され、かつ不揮発である点である。ここで酸化物と電極の材料を適切に選択し、電気抵抗をアナログ的に変化させる機能を付すことができれば、単純構造のために集積性にも優れた次世代シナプス素子として用いることが可能となる。

事前研究では、多元系酸化物である $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) を酸化物として、一方の電極にチタン (Ti) を用いた。その結果、印加電圧値に応じて電気抵抗をアナログ的に可逆変化させることができた。素子間における特性ばらつきも極めて小さく、シナプス素子として必要となる機能を発現させることに成功した。Ti/PCMO/Pt の積層構造を有する素子が示す抵抗変化現象は、界面型抵抗変化と呼ばれる（図 2）。電極である Ti と PCMO の界面に、絶縁体である TiO_x と酸素組成が不足した $\text{PCMO}_{3.8}$ の層が初期の電圧印加で形成されることを、Ti/PCMO 界面近傍のさまざまな元素組成分析によって確認している[1]。このような組成分析は、酸化物の局所に深さ方向にほぼ一次元的に導電性フィラメントが形成されるフィラメント型抵抗変化では事実上不可能であった。界面型では電極と酸化物との界面全体に抵抗変化に関わる層が形成されるため、分析における出力信号強度が例えば $100\ \mu\text{m}$ 径の広い領域から得られる分飛躍的に増大する上に、（フィラメント形成箇所など）特定領域を狙い定める必要がなく、組成分析が容易となる。

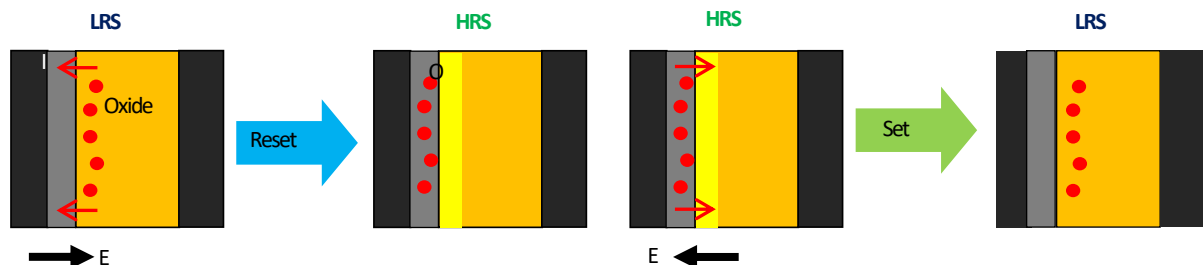


図 2 界面型抵抗変化現象の描像。初期の電圧印加において界面に絶縁体と酸素組成が不足した酸化物が形成された後電圧印加を繰り返すと、電界 E の向きに応じて界面に形成された層の抵抗がアナログ的に増減し、高抵抗(HRS)と低抵抗(LRS)を繰り返す。

[1] N. Kanegami, Y. Nishi, and T. Kimoto, Applied Physics Letters, vol.116, no.1, (2020) 013501.

本研究の独自性は、界面型抵抗変化に伴う界面近傍の元素組成を、非破壊かつその場分析する点にある。界面型で見られるアナログ抵抗変化は、電圧印加により所定の抵抗状態に設定した後時間が経過すると、比較的早く状態が変化しやすいことが報告されており、保持性の低さを事前研究でも確認している。分析する直前または分析しながら電圧を印加して抵抗状態を変化させる手法が本来望ましい。Ti などの比較的酸化しやすい電極を用いた界面型抵抗変化において、二次イオン質量分析法 (SIMS) や X 線光電子分光法 (XPS) を用いた組成分析は他機関でも行われてきた。ただし、SIMS における組成の深さ方向分布はスパッタを用いて得るため、スパッタを進めていく側に存在する元素が過大検出されるロックオン効果や、母材元素により二次イオンの生成効率が変化するマトリックス効果といった現象が、対象領域における正確な分析を阻害する可能性がある。また、スパッタを用いずに済む硬 X 線を用いた XPS は特殊な設備が必要となることもあり、抵抗変化をさせた直後に分析を実行することは困難である。その他、レーザー励起を用いた光電子顕微鏡による抵抗変化現象のオペランド観察も報告されているが、輝度信号が元素の種類を特定することは難しく現状ではノイズが大きい点が課題とされている。

そこで、本研究においては、正確な組成分析を阻害しうる被測定物の破壊が不要なラザフォード後方散乱分光 (RBS) を用いた。通常の RBS における深さ方向の分解能はせいぜい数十 nm であるが、使用を想定している装置では散乱角を小さくすることができ、かつ高感度な検出器が搭載されているため、数 nm の高分解能の深さ方向組成分析が可能となる。酸化タンタルなど他の二元系酸化物を用いた抵抗変化素子の組成分析において、本装置を数回使用し、その過程で分析しながら測定対象素子への電圧印加が可能となるような装置の工夫を提案するなど準備を進めてきた。

本分析を実現しその有効性を確認することができれば、抵抗変化に伴う本質的な組成変化に限らず、酸化還元反応を伴うあらゆる現象における精密な元素組成変化のその場観察の一手法として確立される。

本研究での実施項目は以下である。

1. 電圧印加のための抵抗変化素子構造の作製

低角散乱においても測定領域から外れないよう素子サイズは大きい方が望ましいため、試行錯誤の末に 2 mm 径の素子を作製する必要が出てきた。PCMO 膜厚を従来よりも厚い 200 nm とすることで、2 mm 径の抵抗変化素子においても界面型の抵抗変化特性が得られることを確認した。

問題は外部からの電気信号のインターフェースとなるパッド電極をどのように設定するかであった。大面積の電極からサンプルの端の方までは 0.3 mm の電極パスを形成し、パスでの電圧降下が 0.2 V 以下と抑制できることも確認できた。

2. ワイヤボンディングの断念

当初想定していたワイヤボンダーが故障し復旧に目途が立たないため、ワイヤボンディングによる電気的接続を断念せざるを得なくなった。そのため、アルミテープを駆使して測定の妨げとならないよう精密に接着するよう工夫した(図 3)。



図 3 アルミテープによる固定

3. 分析装置の変更

当初想定していた分析装置の使用は、長引くコロナ禍のために外部者の部屋への入室は禁止された状態が続いた。そのため、本研究期間の延長を認めていただいたが、それでも解除される見通しが立たなかったため、類似の分析装置を保有されていたコベルコ科研技術本部材料ソリューション事業部応用物理技術部表面・構造解析室に装置の使用および分析を依頼した。装置を改良して電気的な配線や専用ホルダなど分析に必要な一連のセットアップを導入いただき、突貫で分析を実施させていただくことができた。

4. 分析の妥当性検証

質量分解能を優先し散乱角 124 度とした場合の、素子作製直後の RBS 信号スペクトルを図 4 に示す。Ti、Ca、Mn の信号が重なるが、フィッティングによるスペクトルが測定値と十分に一致していることがわかる。これを基に求めた元素組成の膜厚プロファイルが図 5 である。Ti/PCMO の界面に TiO_x 遷移層が約 5 nm 存在することを示唆しており、事前研究における分析結果[1]と概ね一致する。Ti 表面約 10 nm の自然酸化とも分離できており、Ti 膜厚 20 nm 程度での作製が妥当であると考えられる。

1.5 mm 径の素子では、Ti の有無に伴う Ca スペクトルが 2 段検出されたため、素子サイズは 2 mm 径が必要であることが確認できた。また、下部電極である Pt 同士が装置外部と電気的に接続されていることが確認できたため、上部電極である Ti への電圧印加を試みたが、装置内のフィードスルーで断線していることが判明した。サンプルを乗せた専用ホルダを分析領域にて回転移動させる際に配線が外れたことが原因であり、測定を妨げない程度に余裕を持たせた配線長とする必要がある。また、サンプルのアルミテープの幅も可能な限りより大きくし、分析中の移動において接触が確実に外れないよう工夫する必要があることも判明した。

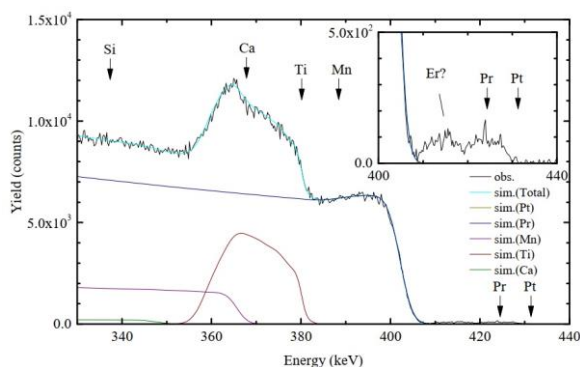


図 4 RBS 信号スペクトル

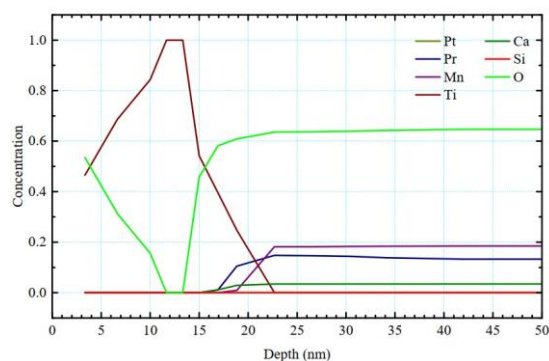


図 5 元素組成の膜厚プロファイル

以上のように、自前で装置を持たない環境でのコロナ禍の到来は、継続ではなく新規の研究を遂行する上では困難を極めた。分析を通じて電気的アクセスには試行錯誤の末に成功したものの、当初予定していた in-situ の分析を完全に成し遂げることが叶わなかった点が悔やまれる。一方で、そのような中でも今後の in-situ 分析に向けて、サンプルおよび装置側の修正点も多く得られた。今後これらの修正に着手した上で、別材料を用いた抵抗変化素子の分析にも適用していく予定である。

【謝辞】 本件の遂行にあたり、多大なるご支援を賜りました公益財団法人泉科学技術振興財団様に心より御礼申し上げます。また、多数のトラブル発生にもかかわらず、分析装置のセットアップに甚大な労力を賜りましたコベルコ科研技術本部材料ソリューション事業部応用物理技術部表面・構造解析室の연구원の方々に感謝申し上げます。