MOF 単結晶の選択成長による微細 CBRAM 素子への導入

東理大理¹, 産総研²◦(M1)清水敦史^{1,2}, 木下健太郎¹, 中畝悠介¹, 島久², 高橋慎², 内藤泰久², 秋永広幸²

Introducing MOF single crystal into small CBRAM devices by a selective growth method of MOF

Tokyo Univ. of Science¹, AIST²◦A. Shimizu^{1,2}, K. Kinoshita¹, Y. Nakaune¹, H. Shima², M. Takahashi², Y. Naitoh², H. Akinaga²

E-mail: 1518524@ed.tus.ac.jp

【序論】導電性ブリッジメモリ(CBRAM)は、アナログ動作が可能で、神経系を模倣したニューロデバイスへの利用へ向けて盛んに研究が行われている。しかし、CBRAM には、スイッチ電圧や抵抗比がばらつく等の課題がある。この課題を解決するため、我々は CBRAM のメモリ層を従来の金属酸化物膜から金属有機構造体(MOF)に置き換えることを提案してきた[1]。これは自己集積化現象に起因して MOF 内部に緻密に配列したサブ nm スケールの細孔により、金属イオン拡散と指向性の向上を促し、ばらつき低減を含む性能の向上に期待してのことである。本研究では、実デバイス構造に MOF を導入するため、ビア領域に MOF を選択的に合成する手法を提案すると同時に、同素子で確認された CBRAM 動作について報告する。【実験方法】MOF 合成用基板として、Cu(50nm)/Pt(20nm)/TiN(20nm)/SiO₂/Si 基板に SiO₂ を CVD で 20 nm 堆積させた。続いて、電子線リソグラフィで 100 nm 角のビアを開け、Cu を露出させた。1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸(BTC) 1.8g を溶解した DMF 15 mL とエタノール 15 mL の混合溶液に、加工基板を浸漬した。これにより、ビアから溶出した Cu²⁺ と BTC が溶媒中で反応し、ビア領域に代表的な MOF の一つである HKUST-1 が合成される。その後、上部電極 Au(20nm)/Ti(20nm)を蒸着し、電気特性を評価した。Fig. 1(a)に作製した素子の模式図を示す。【結果及び考察】ビアから溶出した Cu²⁺ を高濃度に保つため、スペーサーとなる薄いガラス板を介して、Cu 薄膜基板を向き合わせて設置した。所定の時間経過後 SEM で観察したところ、Fig. 1(b)に示すように、ビア領域に HKUST-1 が合成されていることが確認された。Fig. 2 に電気特性の評価結果を示す。本素子の電気特性で特徴的なのは、初期抵抗が比較的低い点である。これは MOF が Cu²⁺ が多量に存在する環境で合成されたため、MOF の細孔内に Cu が残留したためだと予想される。そのため、先ずリセットに類似の操作(Preparation)を経た後、通常 CBRAM と同様の抵抗スイッチング特性が確認された。正バイアスに印加すると、0.44 V で低抵抗化した。これは、上部にたまった Cu が下部に向かって拡散し、導電性ブリッジが形成されたと考察できる(Forming)。さらに負バイアスに印加すると高抵抗化し(Reset)、次の正バイアスによる低抵抗化では、先ほどの閾電圧よりも低い 0.19 V で低抵抗化した(Set)。MOF を用いて抵抗変化のサイクルを行えることを確認した。[1] 清水等, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-222-8.

Fig.1 (a) Schematic image of MOF-CBRAM. (b) SEM image of selectively grown MOF crystal in via

Fig.2 I-V characteristics of MOF-CBRAM. Inset: images explaining Cu migration