

研究成果報告書

研 究 題 目		超低消費電力化・微細化に向けた Si 酸化物を用いた抵抗変化型メモリの研究	実 施 年 度
			24 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学 大学院先端物質科学研究科	
	氏 名	大田 晃生	印

1. 研究の目的・背景

抵抗変化型メモリ(ReRAM)は、NiO や TiO₂ などの金属酸化膜を上下電極で挟んだダイオード構造に電圧・電流を印加して素子の電気抵抗を変化させて情報を記憶する不揮発のメモリ素子である。そのため、DRAM のストレージキャパシタなどの電荷の蓄積・放出を原理とするメモリデバイスに比べて、素子微細化の適合性に優れ、低消費電力で高速書換えできる次世代を担う新しいメモリとして期待されている。その実用化には、動作メカニズムに基づく材料、素子構造の最適化を行い、書き込み／消去／読み出しの繰り返し動作に対する高い再現性と長期信頼性が強く求められている。近年、遷移金属酸化物を用いた ReRAM では、上部・下部電極間に導電性パスが形成し、その開閉に伴い急峻な電気抵抗変化（スイッチング動作）が生じるモデルが広く受け入れ始められている。

これまでに、電気抵抗変化を誘起する材料として、様々な材料で広く研究が行われているが、我々は、消費電力の低減および素子の微細化に適した抵抗変化材料として Si 酸化膜に着目した。SiO₂ のバンドギャップ(Eg)は 8.95eV であり、有力候補である NiO₂ や TiO₂ の場合に比べて約 3 倍大きく、金属電極に対して高い電子障壁を有するために低抵抗状態(Low Resistance State : LRS)および高抵抗状態(High Resistance State: HRS)の電流密度の低減を図れる可能性が高い。先行実験において、RF スパッタにより形成した Si 酸化物(SiO_x)を Pt 電極で挟んだダイオード構造において、SiO_x を 10nm まで薄膜にしても 3 桁の ON/OFF 比を有することを観測してきた。

本申請では、SiO_x を抵抗変化誘起層に用いた ReRAM の動作メカニズムを深耕すると共に、電流制御層を導入した積層構造にすることで低消費電力化を目指した。具体的には、市販の X 線光電子分光(XPS)装置を改良し、抵抗変化層／電極界面近傍の化学結合状態や電子状態、抵抗変化層の内部電位変化の知見を得ると共に、酸素の挙動に注目し、その動作メカニズムおよび素子微細化を探究した。加えて、低電圧もしくは低電流で高精度に駆動電流を制御することを目指し、電流制御層として TiO₂ を追加形成し、これら電流制御層の効果を調べた。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

結果(1) 化学結合状態の詳細分析に基づく抵抗変化動作メカニズムの深耕

デバイス動作下での化学構造変化を明確にすることを目的とし、試料に電圧印加状態で XPS 分析を行える様に分析室に電圧印加用の配線を導入すると共に専用の試料ホルダーを作成した(図 1)。試料は、熱酸化 SiO₂ / Si(100)上に Pt/SiO_x/Pt MIM 構造を形成し、AlK α 特性 X 線を用いた XPS の分析限界を考慮し、Pt 上部電極は厚さ 5nm の XPS 分析領域と厚さ 100nm のコンタクト領域の 2 度に分けて堆積した。電圧印加前に観測された Pt 酸化状態は電圧印加と共に分解し(図 2)、加えて SiO_x への酸素供給に起因する信号変化が認められた。したがって、電極/SiO_x 界面で生じる酸素授受が抵抗変化動作の要因の可能性は高い。しかし、分解した酸素が真空チャンバー内に放出される可能性や、分析感度の都合、長時間電圧印加が必要という問題があり、界面で生じる化学描像を正確に把握するまでには至らなかった。

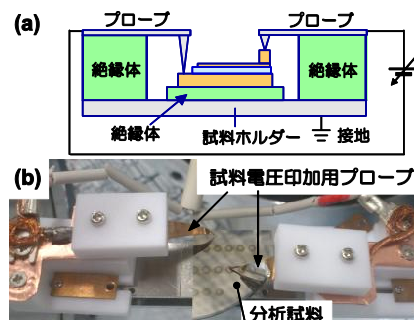


図 1 作製した電圧印加用 XPS 試料ホルダーの(a)概念図と(b)写真

XPS の化学組成分析と電流-電圧(I-V)特性より、初期の酸素組成が SiO_x ($x=1.8\sim 1.9$) は、電気抵抗スイッチングが生じ、ほぼ化学量論組成である SiO_2 では、抵抗変化特性を生じ難いことが分かった。加えて、スイッチングが観測された試料では、光電子収率分光法(PYS)より、主として酸素欠損に起因する欠陥がバンドギャップ内に存在が認められ、 SiO_x 中の酸素欠損が重要な役割を果たすことが分かった。また、LRS 電流の電極面積依存性や導電性AFM 探針を用いて二次元電流像観察から、 SiO_x 中の局所的伝導パスの形成・遮断により電気抵抗のスイッチング動作に寄与することを明らかにした。微細化への知見を得るために、プラズマ照射によるナノドット形成技術を活用して、形成した平均直径 30nm 程度の Pt ナノドットを上部電極としてもスイッチング動作が観測され、微細化スケールングに対して適合性が高いことが示唆された。

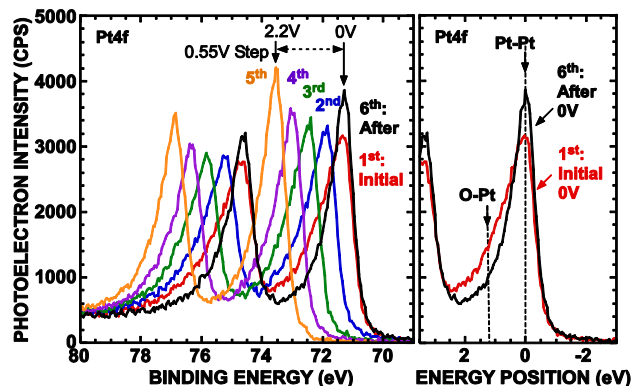


図2 上部電極に電圧印加して測定した Pt/SiO_x/Pt 構造の Pt4f スペクトル

結果(2) 低電圧駆動および高機能化のための電流制御技術の確立

申請書当初は、電流制御層を導入する実験は Pt 電極で行う予定であったが、実用化する上で素子の精密加工が難しいことや希少金属で高価なことを考慮し、Ti 系電極を中心に評価を進めた。

RF スパッタ形成した SiO_x を Ti 系電極で挟んだ MIM ダイオードを作成し、上部電極/ SiO_x 界面の化学結合状態と抵抗変化動作を評価した。大型放射光施設(SPring-8)を利用した光電子分光測定より、Ti および TiN を上部電極に用いた場合は、 SiO_x 膜へのスパッタダメージおよび還元反応(金属 Si の形成)が生じ、初期状態およびスイッチング動作下において、大幅に電流レベルが増大することが明らかになった。このようなスパッタダメージは厚さ 5nm 以上の TiO_2 層を SiO_x 上に追加堆積することで抑制でき、 TiO_2 層挿入が各抵抗状態の低電流化に有効であることが示唆された。形成した TiO_2 の比誘電率は 40 程度で SiO_2 の約十度大きいことを確認しており、 TiO_2 は電流制御層として機能したと解釈できる。

比誘電率の大きく異なる TiO_2 と SiO_x を用いた積層した Ti/ TiO_2 / SiO_x / TiO_2 /Ti ダイオードでは、 SiO_x 膜厚が 5nm から 20nm に増大すると、ON/OFF 抵抗比は 5 から 50 に 1 桁程度増大し、0.3V 程度の動作電圧の増大する傾向が見られた。動作電圧を極力低く抑えながら ON/OFF 抵抗比を増大させることを狙って、 TiO_2 層と SiO_x 層を多重積層化することを行った(図 3 および 4)。10nm および 5nm の 2 層の SiO_x を TiO_2 で挟んだ多重積層構造にすることで、抵抗比を減少させることなく、ReRAM 動作することができた(図 3)。また、この時、掃引電圧による ON/OFF 比の変調でき、-1.5V の場合では、ON/OFF 抵抗比が最少で 1 桁程度であったが、-2V にすると抵抗比が 2 桁程度まで増大した(図 4)。どの動作電圧においても、平均してセット動作は 1V 以下で生じ、リセット動作は 1.3V 程度の低電圧で動作する明瞭な低電圧動作が観測され、申請時に目標とした 2V 以下の低電圧動作によるスイッチングを達成できた。

上記の結果(1)および(2)と申請時計画を比べ、全体構想の 60%を達成できたと考えられる。

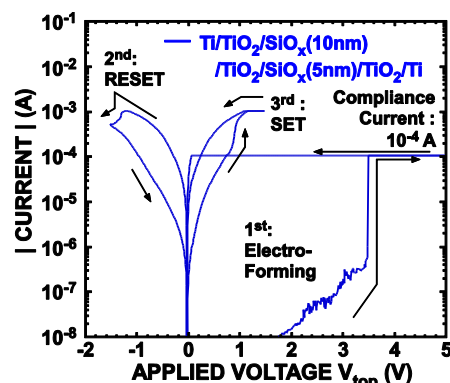


図3 Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti 構造のバイポーラ型スイッチング特性

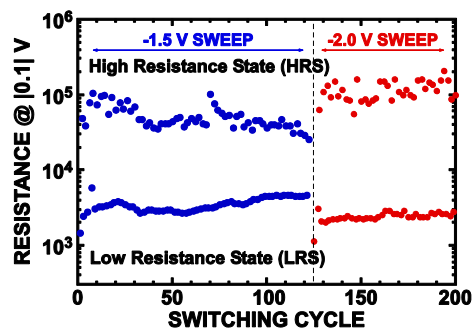


図4 Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti 構造の ON/OFF 抵抗比

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

[消耗品費] 使用額 60.1 万円（申請書に記載した額 106 万円）

試料作製に必要なスパッタターゲットの購入を行った。デバイス実用化を考慮すると、当初申請していたスパッタ用の高純度 Pt ターゲットについては、高額で微細加工が困難であるという観点から購入を取り止め、一部は Ti 系電極での実験に移行した。超高真空チャンバー内で電圧を印加しながら XPS 分析するために、真空ゲージを増設するなどの装置改良、分光器の調整、上部および下部電極に電圧を印加する専用の試料ホルダー作成に必要な部品、印加した電圧を正確測定するためのデジタルマルチメーターを購入した。また、これらの成膜・評価のための真空装置を維持・管理するのに必要なオイルおよび窒素ガスや、電流－電圧(*I-V*)特性を計測するに必要な専用の精密プローブも消耗品として購入した。

[謝金] 使用額 0.2 万円（申請書に記載した額 5 万円）

試料ホルダーを作成する上で精密加工を行う部分は広島大学の学校工場に依頼した。

[旅費] 使用額 34.5 万円（申請書に記載した額 12 万円）

[その他] 使用額 5.0 万円（申請書に記載した額 10 万円）

旅費およびその他として、「5. 成果発表」に記す[5], [7],および[11]に相当する代表研究者が行った成果発表の旅費および学会参加費として使用した(全て国内での発表)。また、兵庫県佐用郡に建設された大型放射光施設 Super Photon Ring 8GeV (SPring-8)にて実験を行える機会が得られたので、そのための旅費として使用した。

費目の各合計は申請時の金額と若干異なるが、概ね申請書の通りの支出となった。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

研究期間内に、Si 酸化物を用いた抵抗変化型メモリの動作メカニズムとして、電気ストレス印加による酸素欠損に起因した導電性パスが上部・下部電極間に形成し、その開閉に伴い急峻な電気抵抗変化によるスイッチングが生じている可能性が高いことを明らかにできた。また、計画書に記載した Pt 電極だけでなく、Ti 系電極と Si 酸化物の組み合わせにおいても電気抵抗のスイッチング現象が観測でき、電極材料による特性の違いが認められた。これらのことから、今後や Si 酸化物と電極との組み合わせや電極界面近傍での化学反応も考慮し、素子の電気化学反応（特に酸化・還元）を如何に制御するかが、低動作電圧化や高書き換え回数など特性向上につながり、実用化の鍵となると思われる。現在では、1V 程度の低電圧での動作が認められたが、 10^3 回程度のスイッチング回数と乏しいため、今後はこの向上に取り組みたい。

また、簡便でユニークな形成プロセスを活用し、Pt ナノドット上部電極を用いた MIM ダイオードを作成し、導電性探針を利用して、微細素子の抵抗変化動作が確認できた。今後、メモリ容量の増大のため集積化が進み電極サイズが数十 nm まで小さくなると、電極に対する導電性パスの割合が顕著になり、電極／導電性パス界面の電子物性が電気伝導に色濃く反映されることが予測される。そのため、素子サイズ微細化により顕在化する伝導機構を明らかにすることが、今後のプロセス・デバイス設計の重要な指針と考えている。特に、ReRAM の特徴の一つである多値動作は、導電性パスの太さおよび数に起因し、サイズ縮小に伴いその精密制御が困難になると予測される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術論文

1. A. Ohta, K. Makihara, M. Ikeda, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Evaluation of Chemical Composition and Bonding Features of Pt/SiO_x/Pt MIM Diodes and Its Impact on Resistance Switching Behavior," IEICE TRANSACTIONS on Electronics, vol. **E96-C**, no. 5 (May, 2013) 査読審査済、掲載予定
2. M. Fukusima, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Characterization of Resistive Switching of Pt/Si-rich Oxide/TiN System," IEICE TRANSACTIONS on Electronics, vol. **E96-C**, no. 5 (May, 2013) 査読審査済、掲載予定
3. K. Makihara, M. Fukusima, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, "Characterization of Resistance-Switching Properties of SiO_x Films Using Pt Nanodots Electrodes," Electrochemical Society (ECS) Transaction, vol. **50**, no. 9, 2012, pp.459-465. (October, 2012)

国際会議

4. M. Fukusima, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Evaluation of Resistance-Switching Behaviors and Chemical Bonding Features of Si-rich Oxide ReRAMs with TiN Electrode," The 5th International Conference on PLASMA-Nano Technology & Science (IC-PLANTS 2013), P1089, p.113 (Gifu, Japan, February 2-3, 2013)
5. A. Ohta, M. Fukusima, K. Makihara, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Resistive Switching Behaviors of Si-rich Oxide with Ti-based Electrodes," 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitride and Nanomaterials (ISPLASMA2013), P-G1, ID0053 (Aichi, Japan, January 28 -February 1, 2013).
6. K. Makihara, M. Fukusima, A. Ohta, M. Ikeda, and S. Miyazaki, "Characterization of Resistance-Switching Properties of SiO_x Films Using Pt Nanodots Electrodes," 222th The Electrochemical Society (ECS) Meeting, 3154 (Honolulu, USA, October 7-12, 2012)
7. A. Ohta, K. Makihara, M. Ikeda, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Evaluation of Chemical Composition and Bonding Features of Pt/SiO_x/Pt MIM Diodes and Its Impact on Resistance Switching Behavior," 2012 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2012), 5A-2, pp.186-191 (Okinawa, Japan, June 27-29, 2012)
8. M. Fukusima, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Characterization of Resistive Switching of Pt/Si-rich Oxide/TiN System," 2012 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2012), 5A-3, pp.192-197 (Okinawa, Japan, June 27-29, 2012)

国内学会・研究会

9. 大田 晃生、福嶋 太紀、牧原 克典、村上 秀樹、東 清一郎、宮崎 誠一、「SiO_x/TiO₂ 積層した MIM ダイオードにおける抵抗変化特性評価、」電気通信情報学会[シリコン材料・デバイス] シリコンテクノロジー分科会 6 月度合同研究会, (東京, 2013 年 6 月 18 日) 講演予定
10. 福嶋 太紀、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「Ti 電極 MIM ダイオードにおける SiO_x/TiO₂ 多重積層の抵抗変化特性評価、」2013 年(平成 25 年) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-F2-15, 06-121 (神奈川, 2013 年 3 月 27 日-30 日)
11. 大田 晃生、牧原 克典、池田 弥央、村上 秀樹、東 清一郎、宮崎 誠一、「スパッタ形成した Pt/SiO_x/Pt 構造の光電子分光分析、」ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理- (第 18 回研究会), P-28, pp.229-232 (静岡, 2013 年 1 月 25 日-26 日)
12. 福嶋 太紀、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「スパッタ形成した TiN/SiO_x/TiN ダイオードの電気抵抗スイッチング特性評価、」ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理- (第 18 回研究会), P-29, pp.233-236 (静岡, 2013 年 1 月 25 日-26 日)
13. 福嶋 太紀、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「Ti 系電極を用いた Si リッチ酸化層の抵抗変化特性評価、」2012 年(平成 24 年)秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 14a-C13-6, 06-200 (愛媛, 2012 年 9 月 11 日-14 日)
14. 福嶋 太紀、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「Pt/SiO_x/TiN ダイオード構造の化学構造分析と電気抵抗スイッチング特性評価、」電気通信情報学会(SDM) [シリコン材料・デバイス] シリコンテクノロジー分科会 6 月度合同研究会, SDM2012-1, 信学技報, Vol.112, No.92, pp.1-6 (愛知, 2012 年 6 月 21 日)

代表研究者は、太字に下線で表記