

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06435

研究課題名(和文) 抵抗変化型メモリ用酸化物薄膜における量子化伝導現象の解明と多値化への応用

研究課題名(英文) Conductance quantization in oxide thin films used for resistive switching memory and its application to multi-level data storage

研究代表者

塩田 忠 (Tadashi, Shiota)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：40343165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属フィラメント型ReRAM (CBRAM) と酸素空孔フィラメント型ReRAM (VCM) の電気特性に及ぼす酸化物薄膜の膜質の影響を明らかにした。CuまたはAg/TaO_x薄膜/Pt構造のCBRAMにおいて、薄膜の微構造が抵抗スイッチングと量子化伝導に及ぼす影響を検討し、ナノポーラス構造のTaO_x薄膜が最も良好な量子化伝導特性を示すことが分かった。また、Au/Y₂O₃添加ZrO₂(YSZ)薄膜/n型Si構造のVCMにおいて、YSZ薄膜の化学組成と結晶性が及ぼす影響について検討し、8mol%YSZエピタキシャル薄膜が最も良好な抵抗スイッチング特性と量子化伝導特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Effect of quality of oxide thin film on resistive switching and conductance quantization properties was studied in two types of resistive switching memory devices, conductive bridging RAM (CBRAM) and valence change memory (VCM). In the CBRAM having Cu or Ag/TaO_x thin film/Pt structure, although the resistive switching behavior was not influenced by microstructure of the TaO_x thin film, the conductance quantization was most frequently observed in the TaO_x film with nano-porous structure. In the VCM having Au/Y₂O₃-doped ZrO₂(YSZ)/Si structure, 8mol%YSZ epitaxial thin films showed superior resistive switching property. Moreover, the conductance quantization was more frequently observed in the epitaxial thin film.

研究分野：材料工学

キーワード：抵抗変化型メモリ 量子化伝導 酸化物薄膜 微構造 結晶性

1. 研究開始当初の背景

図1(a)のように酸化物薄膜を金属電極で挟み、膜厚方向に印加した電圧をスイープすると、ある閾値電圧で高抵抗状態から低抵抗状態へ、または、低抵抗状態から高抵抗状態へと数桁の抵抗変化が生じる。この抵抗変化は可逆的であり、抵抗スイッチング現象と呼ばれている。この現象は、印加電界により酸素空孔または金属イオンが酸化物薄膜内を拡散し、集団となって導電性フィラメントを形成したときに低抵抗状態に、そのフィラメントが破断した時に高抵抗状態になると考えられている。この抵抗スイッチング現象を利用したメモリが抵抗変化型メモリ (ReRAM) であり、高速、低電力、微細化、低コスト等の観点から、有望な次世代不揮発メモリと期待されている。

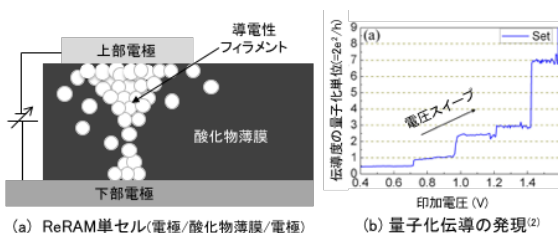


図1 ReRAM 単セル構造と量子化伝導特性

既存メモリに対する ReRAM の利点の1つは「多値化」の可能性である。多値化手法としていくつかの方法が提案されてきたが、最近、抵抗スイッチング時に「伝導度の量子化」の発現が報告され、その応用が提案された。ReRAM 用薄膜における量子化伝導現象は、1991年にアモルファス Si 薄膜で初めて観測されたが、その後 2011 年まで研究報告はほとんど無かった。ところが、酸化タンタル薄膜において、2012年に Tsuruoka ら⁽¹⁾が Ag 電極を用い、2013年に Chen ら⁽²⁾が Ti 電極を用い、それぞれ、閾値電圧近傍で印加電圧を精密に変化させると、図1(b)のように電気伝導度が量子化単位 ($G_0 = 77.4 \mu S = 12.9 k\Omega^{-1}$) の整数倍で階段状に変化することを見出し、これを利用した多値化が新たに提案された。以降、現在までに、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化シリコン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の酸化物薄膜を用いた ReRAM 単セルにおいて、量子化伝導の発現が 10 数報報告されている。

ReRAM 用酸化物薄膜中の量子化伝導は、酸素空孔または金属イオンが拡散し、導電性フィラメント内に「原子サイズ接点」が形成されることにより生じると考えられている。そのため、量子化伝導を利用した多値化は、応答性や微細化に関して他の手法と比べて格段の優位性がある。しかしながら、導電性フィラメント内に原子サイズ接点を形成するのは金属か酸素空孔か等の量子化伝導発現機構、どのような膜質の薄膜が量子化伝導を示すか、量子化伝導に及ぼす電極材料の役割、量子化伝導度の安定性、など基礎的知見の多

くは未解明である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、量子化伝導を利用した高信頼性多値化 ReRAM の実現に向け、再現性良く安定な量子化伝導を示す ReRAM 用酸化物薄膜の最適設計と作製技術を確立し、量子化伝導特性と発現機構の解明を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 酸化物薄膜の作製と評価

本研究では、Si (001) 基板または Pt を製膜した Si (001) (Pt/Si (001)) 基板の上に、高周波マグネトロンスパッタリング法、もしくは、パルスレーザー堆積法を用いて、目的の酸化物薄膜を作製した。基板は、製膜前にイソプロパノールで5分間、超音波洗浄した。高周波マグネトロンスパッタリング法では、金属ターゲットを用い、Ar と O₂ の混合ガスを導入して反応性スパッタリングによる製膜を行った。パルスレーザー堆積法では、焼結体ターゲットを用い、必要に応じて O₂ ガスを導入して製膜した。

作製した酸化物薄膜の膜厚は触針式表面粗さ計により測定した。化学組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置により、結晶相と結晶性は X 線回折法により、それぞれ評価した。表面微構造は原子間力顕微鏡、SEM、TEM により観察した。

(2) 電気特性評価

作製した酸化物薄膜の電気特性を評価するため、ステンレス製マスクを用いてスパッタリング法により、一枚のサンプル上に複数の直径 50 μm と 100 μm の円形電極を作製し、上部電極とした。電極の膜厚は、約 50~100 nm 程度とした。Si 基板を用いた場合は、基板裏面の自然酸化膜を機械的に除去した後、スパッタリング法により金属薄膜を製膜し、下部電極とした。

電気特性として、プローバとソースメータを用い、大気中で電流-電圧 (I-V) 特性を評価した。実際の測定では、下部電極を接地し、上部電極への印加電圧を 0V → 負方向 → 0V → 正方向 → 0V のようにスイープした。高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング時、すなわち導電性フィラメント形成時に、過電流によりフィラメントサイズが大きくなりすぎて素子の機能が損なわれないように、適切な制限電流値を適宜設定した。

4. 研究成果

本研究では、金属フィラメント型と酸素空孔フィラメント型の両方の抵抗スイッチング素子 (ReRAM 素子) について検討した。

(1) 金属フィラメント型 ReRAM 素子 (CBRAM)

CBRAM と呼ばれる金属フィラメント型 ReRAM 素子として、Pt/Si (001) 基板の上に 300°C で膜厚 25nm の酸化タンタル薄膜を製膜し、Ag または Cu を上部電極とした素子を作製した。

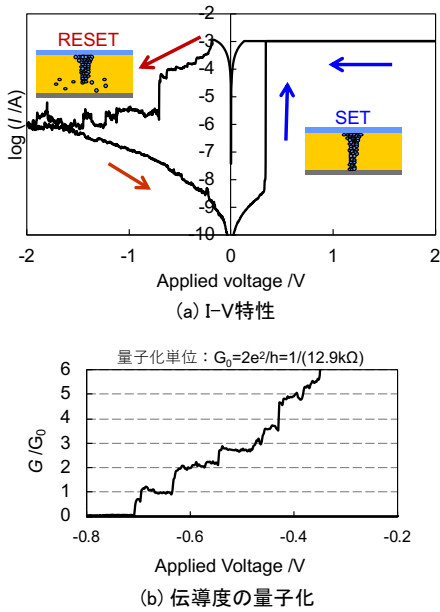


図2 Ag/TaOx/Pt/Si(001)素子の I-V 特性

図2(a)に Ag/TaO_x/Pt/Si(001)素子の I-V 特性を示す。このように、明確な抵抗スイッチング現象が見られ、負電圧スイープ時の低抵抗状態から高抵抗状態へのスイッチング過程 (RESET 過程) において、図2(b)のように伝導度の量子化が観測された。電極を Cu としても同様の特性が得られた。これらの素子に用いた酸化タンタル薄膜は、アモルファスであったが、大気中 700°C 以上の熱処理により結晶化することが分かった。結晶化した酸化タンタル薄膜には、結晶化による体積収縮に起因すると考えられる直径 10 数 nm のピンホールが観察された。そのため常に低抵抗状態となり、抵抗スイッチングは観測できなかつた。

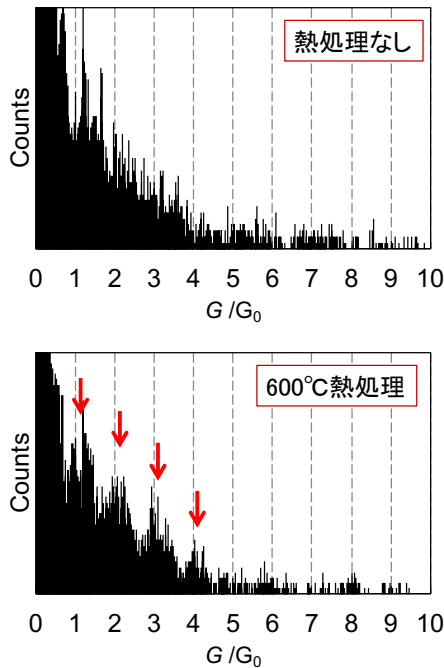


図3 Cu/TaOx/Pt/Si(001)素子の RESET 過程における伝導度ヒストグラム

一方、大気中 600°C で熱処理した酸化タンタル薄膜は、X 線回折からアモルファスであり、断面 TEM 観察から薄膜内部に直径数 nm の気孔が存在することが分かった。この薄膜は、熱処理前と同様の抵抗スイッチングを示した。さらに、RESET 過程において図2(b)と同様の量子化伝導も観測された。そこで、熱処理前の酸化タンタル薄膜と 600°C で熱処理した酸化タンタル薄膜を用いた素子の RESET 過程の伝導度ヒストグラムを比較した。その結果、図3のように 600°C で熱処理した酸化タンタル薄膜では、伝導度の量子化単位の整数倍に明確なピークが見られる、すなわち、量子化伝導の発現割合が高いことが明らかとなった。このように本研究では、金属フィラメント型 RRAM 素子 (CBRAM) では、酸化物薄膜の微構造を適切に制御することにより、伝導度の量子化を再現性良く発現できる可能性が示された。

(2) 酸素空孔フィラメント型 RRAM 素子 (VCM)

VCM とも呼ばれる酸素空孔フィラメント型 RRAM 素子の特性は、酸化物薄膜内の酸素空孔濃度と分布に影響されると考えられている。そこで、本研究では、Y₂O₃ 添加量で酸素空孔濃度を精密に制御が可能な Y₂O₃ 添加 ZrO₂ (YSZ) を薄膜材料とした。Y₂O₃ 添加量が 0、3、8、16mol% とした YSZ 薄膜を室温 ~ 800°C で Si(001) 基板上に製膜し、電極には Au を用いて ReRAM 素子を作製した。

製膜温度を変化させることにより作製した 8mol%Y₂O₃ 添加 ZrO₂ (8Y-YSZ) のアモルファス薄膜、多結晶薄膜、エピタキシャル薄膜の抵抗スイッチング特性を測定した。図4に 800°C で製膜した 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜を用いた ReRAM 素子の I-V 特性を示す。これより 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜を用いた ReRAM 素子は抵抗スイッチングを示すことが分かる。アモルファス薄膜、多結晶薄膜についても同様の抵抗スイッチングが見られた。SET、RESET に必要な電圧は、いずれの薄膜においても同程度であったが、繰り返し性はエピタキシャル薄膜が最も良い特性を示した。

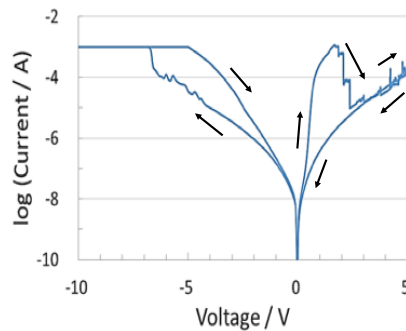


図4 Au/8Y-YSZ エピタキシャル薄膜/Si(001)素子の I-V 特性

次に、Y₂O₃ 添加量の影響を検討するため、800°C で製膜した 0、3、8、16mol%Y₂O₃ 添加 YSZ 薄膜の抵抗スイッチング特性を測定した。Y₂O₃ 添加量に関わらず全ての YSZ 薄膜は図4のよ

うな Bipolar 型の抵抗スイッチングを示した。中でも 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜が最も良い繰返し性を示した。

8Y-YSZ エピタキシャル薄膜の膜厚を 10nm ~300nm で変化させたところ、膜厚 10nm の 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜が最も安定な抵抗スイッチング特性を示した。この膜厚 10nm の 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜の積層構造を断面 TEM により観察した。その結果、Si 基板と YSZ 薄膜の間に 3nm 程度の SiO₂ 層が存在することが明らかとなった。そこで、自然酸化膜を HF により除去した Si (001) 基板上に製膜した 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜の I-V 特性を測定したところ、同様の抵抗スイッチング特性を示した。したがって、抵抗スイッチングの起源は、SiO₂ 界面層ではなく YSZ 薄膜であることが明らかとなった。

図 4 に示すように、最も安定な抵抗スイッチングを示した 8Y-YSZ エピタキシャル薄膜の抵抗スイッチングの RESET 過程において、電圧スイープ時に電流値の階段状の変化が見られた。縦軸を電気伝導度の量子化単位として書き直すと図 5 のようになり、印加電圧スイープに対し、電気伝導度とその量子化単位の半整数倍を取りながら階段状に変化することを見出した。そこで、伝導度ヒストグラムを作成すると、図 3 に示した CBRAM のときとは異なり、図 6 のように伝導度の量子化単位の半整数倍にピークを持つような伝導度ヒストグラムが得られることが分かった。

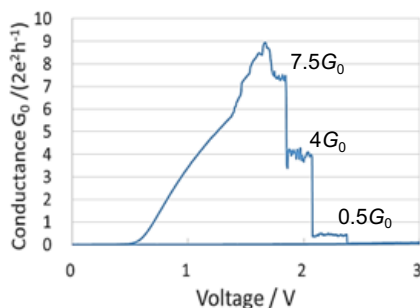


図 5 Au/8Y-YSZ エピタキシャル薄膜/Si(001)素子の RESET 過程における伝導度の量子化

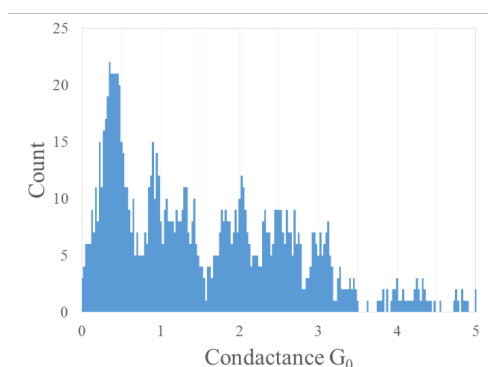


図 6 Au/8Y-YSZ エピタキシャル薄膜/Si(001)素子の RESET 過程における伝導度ヒストグラム

このように、酸素空孔フィラメント型 ReRAM (VCM) が良好な抵抗スイッチングと量子化伝

導特性を示すためには、酸化物薄膜の化学組成と結晶性の適切な制御が必要であることが分かる。本研究で検討した YSZ の場合では、8mol%Y₂O₃ 添加 YSZ エピタキシャル薄膜が最も良い特性を示した。

<引用文献>

- (1) T. Tsuruoka et al., Nanotechnology 23 (2012) 435705.
- (2) C. Chen et al., Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 043510.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 二ツ森皓史、塩田忠、西岡國生、松谷晃宏、多田大、西山昭雄、篠崎和夫、「Si 微細加工による Pt-Pd/(Y₂O₃ 添加 ZrO₂ 単結晶薄膜)/Pt-Pd 構造の作製とその抵抗スイッチング特性」、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018. 3. 19、早稲田大学西早稲田 CP (東京)
- ② 二ツ森皓史、白田稜、塩田忠、西山昭雄、篠崎和夫、「Y₂O₃ 添加 ZrO₂ 薄膜を用いた抵抗変化型メモリ素子における量子化伝導の発現」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017. 3. 16、パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ③ 塩田忠、久保朋也、白田稜、櫻井修、篠崎和夫、「抵抗スイッチングを示す酸化物薄膜における伝導度の量子化」、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016. 12. 21、横浜市開港記念会館 (神奈川県) (招待講演)
- ④ 塩田忠、白田稜、二ツ森皓史、西山昭雄、櫻井修、篠崎和夫、「PLD 法により Si 基板上に製膜した Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ 薄膜の抵抗スイッチング」、第 36 回エレクトロセラミックス研究討論会、2016. 10. 13、ユニオンビル (神奈川県)
- ⑤ 塩田忠、久保朋也、西山昭雄、櫻井修、篠崎和夫、「酸化タンタル薄膜の微構造と抵抗スイッチング時に生じる伝導度の量子化の関係」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016. 9. 13、朱鷺メッセ (新潟)
- ⑥ 久保朋也、白田稜、南宏明、塩田忠、西山昭雄、櫻井修、篠崎和夫、「抵抗変化型メモリ用 Ta₂O₅ 薄膜の微構造が量子化伝導の発現に及ぼす影響」、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016. 3. 14、早稲田大学 (東京)
- ⑦ 久保朋也、南宏明、白田稜、塩田忠、西山昭雄、櫻井修、篠崎和夫、「抵抗スイッチング現象を示す Ta₂O₅ 薄膜の膜質が伝導度の量子化に及ぼす影響」、第 35 回エ

レクトロセラミックス研究討論会、
2015. 10. 22、東京工業大学（東京）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩田 忠 (SHIOTA, Tadashi)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：4 0 3 4 3 1 6 5

(2) 研究分担者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI, Kazuo)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号：0 0 1 9 6 3 8 8

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし