

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04475

研究課題名(和文) シリサイドフィラメント方式によるミニマル構成の抵抗変化型メモリの開発

研究課題名(英文) Development of minimal configuration resistive switching memory using silicide filament method

研究代表者

堀田 育志 (Hotta, Yasushi)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30418652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：低コスト、大容量の不揮発性メモリが求められる中、抵抗変化型ランダムアクセスメモリ(ReRAM)がその候補となっている。既存のReRAMは、金属/抵抗変化層/金属の三層構造のため、集積化する際にスイッチングトランジスタ層とは別の階層に作製される。本研究では、酸化・還元を制御した特殊な条件下で酸化ハフニウムを成長させることでシリコン基板上に直接ReRAM素子を作製できることを示した。さらに、このReRAMでは、フォーミングと呼ばれる前処理が省略でき、安価なAl電極が使用できることも分かった。本研究の成果をReRAMデバイスに応用することで、より大容量のメモリを低い製造コストで実現できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、低コスト、大容量のReRAMを実現する上で、一つの方向性を与えるものである。学術的な観点からは、シリコン基板上に直接作製したReRAM素子について、その抵抗変化現象のメカニズム、フォーミング工程が省略できる理由、アルミ電極の働きをそれぞれ解明した。このように、現象を発見するだけでなく、そのメカニズムも明らかにすることで、この方式のメモリに更なる改良を加える際において、その指針を与えることができると考えている。

研究成果の概要(英文)：Recently, resistive-switching random access memory (ReRAM) has been attracting attention as a candidate for low-cost, large-capacity non-volatile memory. Since the existing ReRAM has a three-layer structure of metal / insulator / metal, it must be fabricated at a layer level different from that of the switching transistor layer at the circuit integration. This study demonstrated that ReRAM cells can be fabricated directly on a silicon substrate by using hafnium oxide grown under special conditions where oxidation and reduction are well-controlled. It was found that this ReRAM eliminates the pretreatment called forming required for the existing ReRAM and can be used with low-cost Al electrodes. By using the ReRAM structure, it is expected that a larger capacity memory will be realized at a lower manufacturing cost.

研究分野：材料科学、個体物理学、半導体工学、薄膜工学、表面・界面物性

キーワード：抵抗変化現象 二元系酸化物 三元系反応 シリコンエレクトロニクス 不揮発性メモリ 薄膜・表面
・界面 電気特性 光電子分光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

抵抗変化メモリ(ReRAM)は、素子構造が簡単かつ Si の CMOS プロセスへの親和性が高いことから、次世代の不揮発メモリの有力候補として活発に研究されている。[IEICE Electr. Exp. 9, 795 (2012).] 既存の ReRAM は、酸素欠損フィラメント方式(OXRAM: 酸化物層中に生じる酸素欠損を導電パスに利用)、または、コンダクションブリッジ方式(CBRAM: 絶縁膜中に生じる金属析出を導電パスに利用)が用いられている。いずれの方式も金属/絶縁体/金属の 3 層構造を基本とし、抵抗変化を起こすための前処理として準フィラメントを形成するフォーミング処理が必要であり、さらに Pt や Ag といった金属電極が使われるという点が共通している。

一般的に、デバイス構造、製造工程、材料がミニマルであることは、そのデバイスの高集積化、信頼性の向上、製造工程の簡素化、歩留まりの向上、製造コストの低減の全てにおいて重要となる。ここで申請者は、「既存の ReRAM は、真にミニマルな構成となっているのか?」という問いを持った。例えば、フォーミング処理のデメリットは、製造工程を増やすだけでなく、フォーミング電圧のばらつきによるメモリセルの歩留まり低下を引き起こす。また、既存の CBRAM のように特殊な材料を用いる場合は、新たな工程が必要になるだけでなく、CMOS プロセスとの親和性を低下させる恐れがある。ReRAM をさらに発展させるためには、より簡単な構造で、フォーミングを必要とせず、安価で汎用的な金属を利用できるミニマル構成のデバイスをベースに高集積化していく必要がある。これらを実現するためには、単に既存方式のエンジニアリングを行うだけではなく、学術的な観点からもミニマルな構成を実現するのに適した方式を探索する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、抵抗変化現象の新しい方式としてシリサイドフィラメント方式を提案し、デバイス構造、製造工程、材料が既存のものよりミニマルな構成の ReRAM 素子を実現することを目的とする。固溶体の M-Si-O 三元系反応(例として M^{4+} の場合)では、シリサイド(MSi)、シリケート($MSiO_4$)、酸化物(MO_2)、酸化シリコン(SiO_2)の各化合物相が生じ、さらにどの化合物相が優先的に生じるかは金属元素の種類に依存する。[J. Mater. Res. 11, 2757 (1996).] 本研究では、シリサイド形成が優先的となる二元系酸化物(MO_x)と Si の界面を利用して、その M-Si-O の三元相反応によってシリサイドシードを形成し、さらに電圧印加でシリサイドの生成と消滅を制御することで抵抗変化現象の発現を試みる。このシリサイドフィラメント方式では、酸化物を直接 Si 基板上に作製した簡単なデバイス構造と材料構成であるため、さらに準フィラメントとなるシリサイドシードを予め界面に埋め込んでおくことでフォーミングフリーになると考えられる。また、デバイスは酸化物と Si 基板の反応によって動作するので、上部電極や下部電極の金属材料に依存しない。よって、既存の方式よりのミニマル構成の ReRAM を実現できると考えた。

3. 研究の方法

3-1. 抵抗変化現象の詳細なメカニズム解明

本研究では、シリサイドフィラメント方式による抵抗変化現象がシリサイド形成の反応ギブスエネルギーの違いに依存することを実証し、この現象の詳細なメカニズムを解明する。M-Si-O の三元相において酸化物形成エネルギーがそれぞれ異なる二元系金属酸化物である Y_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 、 VO_2 について、パルスレーザ堆積(PLD)法によって酸化物/Si 接合を作製し、金属元素の違いによる接合の電流特性の変遷を系統的に調査した。

酸化物(MO_2)と酸化シリコン(SiO_2)間の反応は、 $Si + MO_2 \rightleftharpoons M + SiO_2 + G$ となり、その反応ギブスエネルギー G は、酸化物を形成しやすい順に $Y_2O_3 \gg HfO_2 > TiO_2 (> 0) \gg VO_2$ (or V_2O_5) となっている。[J. Mater. Res. 11, 2757 (1996)]この反応で $G > 0$ となる材料では酸化物形成が優勢になる(反応が左へ進行)。さらに $G > 0$ の場合、シリサイドと酸化物の反応は、 $MSi + O_2 \rightleftharpoons MO_2 + Si + G'$ となる。ここで、 G' が小さい材料では電圧などの外部摂動で抵抗変化現象の発現が期待できる。一方、 VO_2 は、 $G < 0$ で SiO_2 形成が優勢となるため抵抗変化現象は期待できない。この抵抗変化現象と反応エネルギーの相関が実験的に明らかになれば、シリサイドフィラメント方式の原理が酸化物とシリサイドの反応エネルギーで統一的に理解される。

3-2. シリサイドシードの量とフォーミング電圧の相関

デバイス作製直後の酸化物/Si 界面に含まれるシリサイドシードの量とフォーミング電圧の相関を調べることで、フォーミングフリーを実現するシリサイドシードの最適条件を明らかにする。Si 基板上に PLD 法で酸化物薄膜を堆積する際、高いレーザエネルギー密度で成膜すると原子状金属の供給が増加し、M-Si-O 三元相反応に従ってシリサイド形成が促進される。そこで、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 、 VO_2 の各酸化物についてシリサイドシードの形成を試みた。シリサイド量は、X 線光電子分光(XPS)測定によって各金属元素の化学状態より決定した。シリサイドシードの量

が増加すると、抵抗変化が起こる初期電圧は小さくなると予想される。

3-3. シリサイドフィラメント方式 ReRAM の諸特性

シリサイドフィラメント方式の ReRAM の基本特性である抵抗変化率、書き換え回数(エンデュランス特性)についてを評価し、この方式で実用的な ReRAM を実現できるか否かを明らかにした。このとき、メタルエッチングマスクを用いて最小 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ から最大 $256 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ サイズの ReRAM デバイスを作製し、抵抗変化現象の電極サイズ依存性を測定することで導電パスの面内サイズを見積もった。さらに酸化層の膜厚依存性を測定することにより抵抗変化の膜厚依存性を調査した。また、上部電極界面がエンデュランス特性に与える影響を考察し、二種の金属と酸素の三元反応の考え方を基に改善策を提案する。

4. 研究成果

4-1. Al/HfO₂/Si 構造の作製と抵抗変化特性の測定

本研究では、Al/HfO₂/n-Si(100)構造を基準として研究を行なった。そのために、まずはこの構造について様々な特性を調査した。パルスレーザー堆積(PLD)法により HfO₂ 多結晶ターゲットを用いて HfO₂ 薄膜を Si 基板上に直接堆積することで HfO₂/n-Si(100)構造を作製した。HfO₂ 層の成膜条件は、温度が室温、雰囲気圧が 1×10^{-6} Pa 以下の超高真空、レーザーのフルエンス(LF)が 1.5 と $3.0 \text{J}/\text{cm}^2$ とした。通常の試料は、1atm の酸素雰囲気中でのポストアニール処理を行い、その後真空蒸着法によって上部電極を形成した。

Al/HfO₂/n-Si(100)構造の抵抗変化現象は、ソース・メジャーメータを用いた電流-電圧(I-V)測定およびそれらを電極面積で規格化した電流密度-電圧(J-V)特性によって評価した。I-V測定は、上部電極をドライブ側とし、0V 4V、4V -4V、-4V 0V の順に電圧掃引を行い、この手順を1回の測定と定義している。測定回数についてはバージン試料のI-V測定を1回目とし、この段階で抵抗スイッチング現象を示した場合フォーミング処理も同時に行われている(フォーミングプロセスフリー)と見なした。以降、n回目測定とは、上記電圧印加の手順をn回行ったことを意味する。

4-2. ポストアニール処理による試料への影響

HfO₂ 層の堆積後、試料を 1atm で酸素をフローした環状炉中でポストアニール処理を行った。このとき、アニール時間は1時間で固定し、ポストアニール温度を 200 から 400 まで 100 刻みで変化させたところ、300 以上では抵抗変化現象が消失した。ポストアニール試料の XPS 測定より、ポストアニール温度の上昇により HfO₂/Si 界面の Hf シリケートの量が減少していくことが確認できた。よって、ヒステリシス特性は HfO₂/Si 界面に存在しているシリケートと密接な関係があると考えられる。

4-3. 抵抗変化層の膜厚依存性

続いて、HfO₂ 層の膜厚を変化させた際の抵抗変化現象を調査した。試料の膜厚は、1nm から 10nm まで 1nm ずつ変化させた。この実験では、膜厚が増加するごとに低抵抗状態(LRS)および高抵抗状態(HRS)の電流密度は減少した。また、電圧 1V 時の On/Off 比は膜厚増加に伴い、減少した。この結果は膜厚増加によって上部電極との接点面積が狭くなっていることを示していることから、Al/HfO₂/Si 構造における抵抗変化が下部界面から上部界面への導電パス形成によって生じていると考えられ、これは HfO₂/n-Si(100)界面のシリケートシードからの導電パスの成長の考え方と一致している。

4-4. 上部電極サイズが抵抗変化現象に与える影響

電極面積を最小 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ から最大 $256 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ まで倍間隔で変化させた試料を作製し、これが抵抗変化現象に与える影響を調べた。測定の結果、電極サイズが小さくしても電流はほぼ一定であった。これは、今回用いた電極サイズに対してフィラメント形成部位が十分小さいことを意味しており、またその密度もこのスケールではほぼ同じであることを示している。Al/HfO₂/n-Si(100)構造のフィラメント形成は、非常に小さい面積で起こっていると考えられ、一般的な ReRAM と同様、高密度の集積が可能であると判断される。

4-5. 温度依存による評価

Al/HfO₂/n-Si(100)構造の I-V 特性の測定温度依存を調べた。50K と 200K の2つの温度、同一の電圧レンジで測定を行なったところ、200K では抵抗変化現象を示したのに対し、50K では示さなかった。このことから、この構造の抵抗変化現象は、ある一定の活性化エネルギーを必要とする現象であり、一般的な ReRAM と同様、酸化還元によるフィラメント形成が抵抗変化の原因と考えられる。

4-6. HfO₂/Si 界面における Hf 化学状態の評価

LRS と HRS において、HfO₂ 層内での Hf の化学状態の違いを調べるため、XPS 測定による深さ方向分析によって界面の Hf の化学状態の観測を行なった。同一試料内において、深さ分析 XPS 測定のスプッタの影響を受けない程度に距離を離れた二つの電極を用い、それぞれ正負の電圧を

加えて HRS と LRS にした。この状態を維持した試料を XPS 分析装置に導入し、それぞれの電極位置において X 線をスポットで照射しながら上部 Al 電極のみを Ar⁺イオンスパッタリングによって削り取ることで界面 Hf の化学状態を観察した。このとき HfO₂ 層がスパッタされてしまうと、Hf の化学状態の変化が電圧印加によるものかスパッタによるものか判別できなくなってしまう。そこで、上部に薄く Al 電極が僅かに残っている状態のスペクトルで LRS と HRS の比較を行うことで、HfO₂ 層へのスパッタの効果を排除した。数分のスパッタリングを繰り返し行うことで、段階的にスペクトルを測定し、Al が完全に削りとられる直前のスペクトルを抽出することで得られた LRS と HRS の Hf4f スペクトルを図 1 に示す。なお、スペクトルは HfO₂ に起因する主ピークの強度で規格化している。この主ピークの低結合エネルギー側に金属的な Hf ピークが観測されている。LRS と HRS の間でピーク強度が異なっていることがわかる。そのピーク強度は、LRS のときの方が HRS のときより強くなっている。これは、LRS の領域では Hf シリケートまたは金属 Hf などの導電性 Hf 成分の成分が HRS の領域より増加していることを示す直接的な証拠であると考えられる。

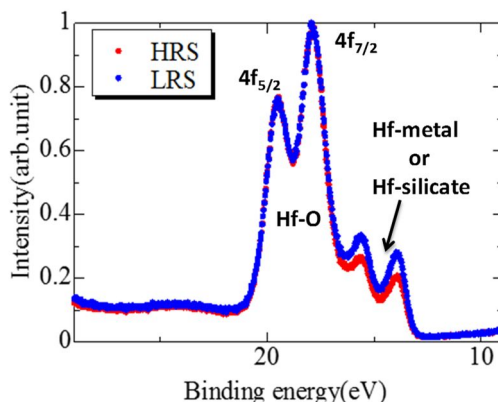


図 1 Al/HfO₂/Si 構造の HRS・LRS における Hf4f の XPS スペクトル

4-7. Al/MO_x/n-Si(100) 構造 (M = Y, Ti, V) の抵抗変化特性

Si との間で G が異なる他の二元系酸化物 [G = Y₂O₃ > TiO₂ (~ HfO₂ and > 0) > V₂O₅] についても試料の作製を行い、抵抗変化特性の測定を行なった。図 2 の (a) ~ (d) は、各試料について試料作製直後 1 回目の I-V 測定の結果をプロットしたものである。(比較として図 2 (a) に HfO₂ のデータも掲載) TiO₂、Y₂O₅ の試料では初回の電圧掃引から抵抗変化現象を示したのに対し、V₂O₅ 試料では抵抗変化現象が見られなかった。さらに、HfO₂ 試料と TiO₂ 試料は繰り返し抵抗変化を示したのに対し、Y₂O₃ 試料では 2 回目以降の測定において低抵抗状態のままとなり、抵抗変化現象を示さなくなった。

酸化物試料の種類を変えた場合にシリコンとの界面での化学状態がどのようになっているかを調べるため、それぞれの試料の成膜直後の状態を XPS によって測定した。それぞれの金属元素の内殻スペクトルを比較した場合、ピーク形状や結合エネルギーが異なるため、相互に比較することが難しい。そこで、各試料で共通する元素である Si2p と O1s の内殻準位を比較した。図 3 は各試料の Si2p スペクトルと重ねて表示したプロットであり、図 4 は O1s スペクトルを個別にプロットしたものである。(O1s に関しては、

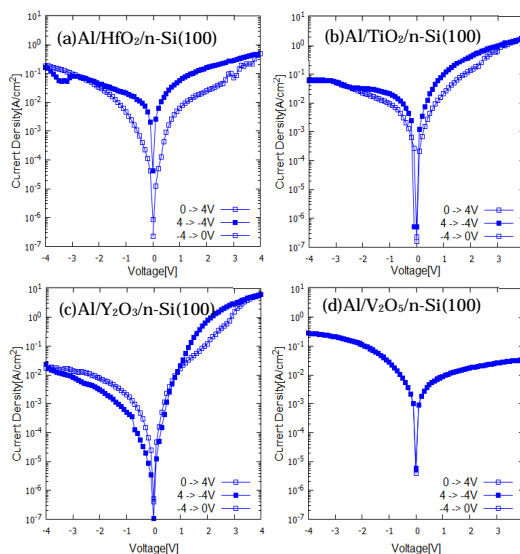


図 2 Al/MO_x/n-Si(100) 構造の I-V 測定結果

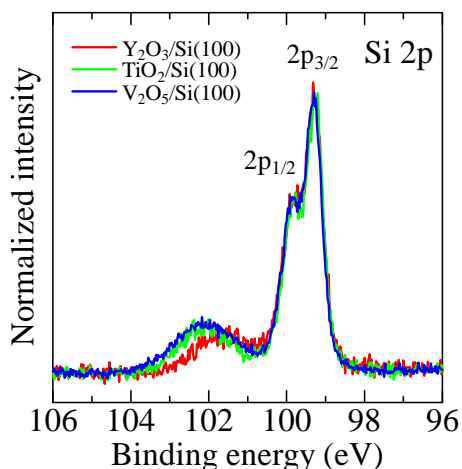


図 3 MO_x/Si 試料界面の Si2p スペクトル

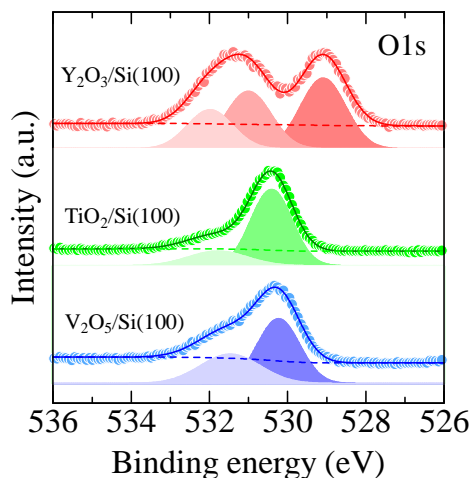


図 4 MO_x/Si 試料界面の O1s スペクトル

スペクトル形状の違いが大きいため) 図3において、メインピークとして観測されている $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ ピークの高結合エネルギー側に見られるピークが高価数シリコンに由来するピークである。 $Y_2O_3/Si(100)$ 試料に関しては、明らかに他の2つと比較してこのピークの形状が異なる。加えて、図4でも明らかに Y_2O_3 試料が他の試料とは大きく異なるスペクトルを示していることがわかる。 Y_2O_3 は Si に対してシリケートを形成しやすいことが知られており、本実験の Y_2O_3 試料では界面に過剰なシリケート層が形成していると考えられる。一方で、 V_2O_5 は、図3、図4共に酸化シリコンの成分に起因するピーク強度が最も強くなり、他の2つと比較して酸化シリコン優勢の界面化学状態であることが分かる。このような界面では、V 金属やシリサイドへの反応が進みにくく、抵抗変化現象が現れないと考えられる。以上のように、Y、Ti、V の関係は、金属酸化物の生成ギブスエネルギーから見積もられる金属シリケートの生成エネルギーと良い相関があり、シリケート形成エネルギーの違いが抵抗変化現象の発現に関与しているといえる。

4-8. 上部電極界面への酸化物層の挿入効果 (Al/MO_x/HfO₂/n-Si 構造のRRAM特性評価)

研究を進める内に本研究の ReRAM はエンデュランス特性に問題があることがわかってきた。例えば、 Y_2O_3 を抵抗変化層に用いた場合は、数回の内に低抵抗状態に固定されて抵抗変化を示さなくなる。これは、シリケート過剰な状態では金属の還元反応が急激に進み、上部 Al 電極と強固なフィラメントで繋がってしまうためであると考えられる。そこで、上部電極界面に別の酸化物層を導入することで、このフィラメント形成を抑制すること考案した。実際には、HfO₂ を抵抗変化層とし、上部 Al 電極との間に別の MO_x 層を挿入する。このとき、M-Hf-O の三元反応を基に、TiO₂、Y₂O₃、V₂O₅、Al₂O₃ の各層を挿入した試料を作製し、I-V 測定を行なった。

図5(a)~(d)に各試料の I-V 測定の結果を示す。全ての試料で1回目の電圧掃引から抵抗変化が確認された。同様の電圧掃引を繰り返し行った際の各構造の LRS/HRS 抵抗比を図6に示す。 $V_2O_5/HfO_2/n-Si(100)$ 構造では2回目以降も抵抗変化が発生したが、それ以外の構造では抵抗変化が極端に低下した。これは、V は、Si 同様 Hf に対しても酸化剤として働くためであり(他の元素は還元剤として働く)、電圧印加により過剰な HfO₂ の還元が起こることを V が抑制していると考えられる。一方、V の酸化の働きは Al 電極にも影響を与えていることが考えられる。各 MO_x 層を挿入した試料の上部 Al 電極に関して、Al2p 領域の内殻光電子スペクトルを比較した結果を図7に示す。このプロットより、複数回の抵抗変化が確認できた $V_2O_5/HfO_2/n-Si$ 構造では 75eV 付近に酸化アルミニウムの存在を示す Al³⁺ のピークを確認できた。それに対して、すぐに抵抗変化が無くなった $TiO_2/HfO_2/n-Si$ 構造の Al³⁺ ピークは小さく、 $Y_2O_3/HfO_2/n-Si$ 構造ではピークは見られなかった。このことから、強固なフィラメントの抑制には、V による Hf の還元抑制の他に、Al 電極界面酸化が関与していると考えられる。この Al₂O₃ 層によってフィラメントが電極と完全に接続することを防いでいると考えられる。

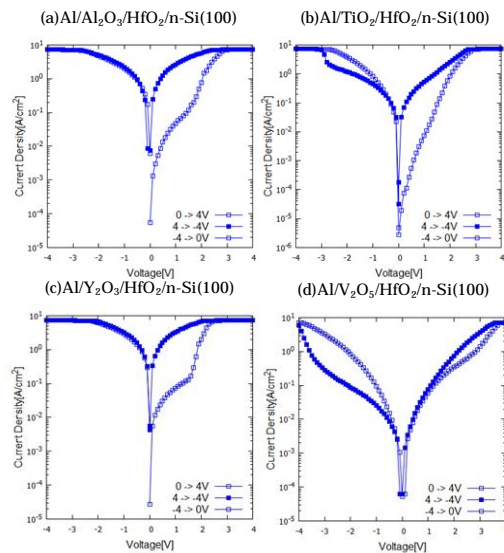


図5 Al/MO_x/HfO₂/n-Si(100)構造の I-V 測定結果

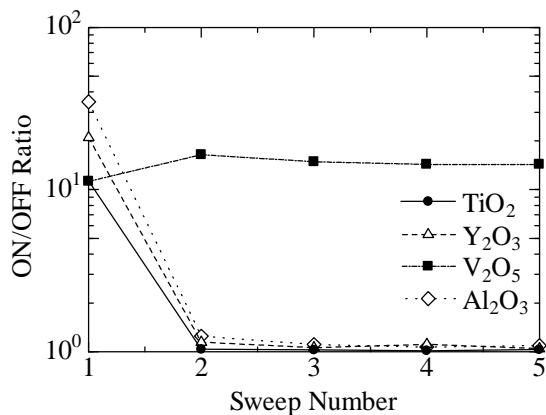


図6 Al/MO_x/HfO₂/n-Si(100)構造の電圧印加回数に対する ON/OFF 比の変化

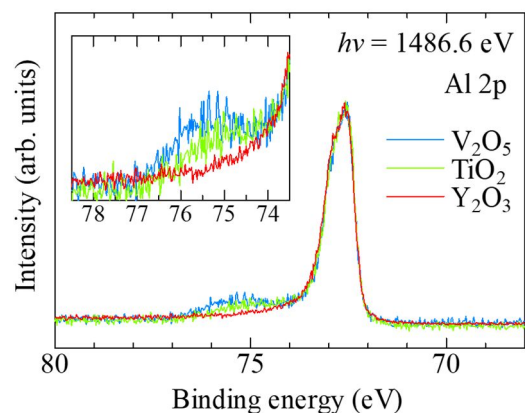


図7 Al/MO_x/HfO₂/n-Si(100)構造の上部 Al 電極の Al2p スペクトルの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名 Yasushi Hotta, Ryoichi Nemoto, Keisuke Muranushi, Yujun Zhang, Hiroki Wadati, Keita Muraoka, Hiroshi Sakanaga, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, and Hitoshi Tabata | 4. 巻 120 |
| 2. 論文標題 Carrier injection behaviors from a band semiconductor to strongly correlated electron system in perovskite lanthanum vanadate/silicon junctions | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 232106-1-7 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0094708 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 寺垣亮太、吉田晴彦、新船幸二、神吉輝夫、堀田育志 |
| 2. 発表標題 Al/金属酸化物/HfO ₂ /Si構造の金属酸化物が抵抗スイッチングに与える影響 |
| 3. 学会等名 応用物理学界 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小林 滉平、寺垣 亮太、吉田 晴彦、新船 幸二、堀田 育志 |
| 2. 発表標題 Al/HfO ₂ /n-Si(100)構造の抵抗変化現象の素子サイズ依存性 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Al/金属酸化物/Si構造における抵抗スイッチング現象 |
| 2. 発表標題 寺垣 亮太、小林 滉平、吉田 晴彦、新船 幸二、神吉輝夫、堀田 育志 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|