

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760282

研究課題名(和文) 抵抗変化型不揮発性メモリの基礎物性と抵抗スイッチング特性との相関

研究課題名(英文) Correlation between Fundamental Properties and Resistive Switching Characteristics in ReRAM

研究代表者

西 佑介 (Yusuke, Nishi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10512759

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：二元系遷移酸化物を用いた抵抗変化型メモリ(ReRAM)は次世代不揮発性メモリとして期待されているが、酸化物の基礎物性と抵抗スイッチング特性は必ずしも明らかになっていない。本研究では、酸化物の酸素組成に着目し、主に抵抗スイッチング特性との相関に関して調べた。Pt/NiO/Pt積層構造のフォーミング過程において、NiO薄膜中の導電性フィラメント形成が最弱リンクモデルに従うこと、NiO薄膜中の酸素組成の増加に伴い、NiO薄膜の圧縮応力とともにフォーミング電圧が増大する傾向が確認できた。また、NiO薄膜の膜厚依存から、フォーミングに関わる極薄膜層の存在が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Binary Transition Metal Oxide (TMO)-based Resistive Random Access Memory (ReRAM) has attracted much attention as the next-generation nonvolatile memory. However, correlation between fundamental properties and resistive switching characteristics has never been fully clarified. In the study, we focused on the oxygen composition in oxides and investigated the effects on the resistive switching characteristics. We revealed that the formation of conductive filaments at forming process in Pt/NiO/Pt stack structures follows a weakest link theory, and that residual compressive stress in NiO thin films and forming voltage in the structures increased with increasing oxygen composition in NiO. Furthermore, NiO thickness dependence indicated the existence of thinner layer in which a conductive path percolates by applying voltage at forming process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：不揮発性メモリ 抵抗変化 酸化物 スパッタ フォーミング

1. 研究開始当初の背景

急速な情報化社会の進展とともに、人類が扱う情報量は爆発的に増加する一方である。今日のネットワーク社会の基盤を支えるフラッシュメモリの動作特性をもってしても、大容量化には限界がある。次世代不揮発性メモリの一つとして、可逆性・不揮発性を有する抵抗値変化、すなわち、抵抗スイッチングを利用した ReRAM (Resistive Random Access Memory) がある。ReRAM は、他の不揮発性メモリと比較しても、低電圧駆動・高い抵抗変化比・小さいセル面積サイズ・高速スイッチング・高温動作など、より優れたポテンシャルを有している。

ここで、ReRAM の構造は、抵抗変化材料である酸化物を金属で挟み込んだ積層構造となっている。抵抗スイッチングとは、この金属/酸化物/金属の積層構造に対して、フォーミングとよばれる電圧印加過程の後、低抵抗状態から高抵抗状態への遷移であるリセットと、その逆過程のセットを、電圧印加の度に繰り返す現象を示す。リセット電圧以下の抵抗状態を検知することで、2 値メモリとしての応用が可能となる。

しかし、ReRAM 用材料の種類は電極金属もあわせてその組み合わせは多岐に亘り、抵抗スイッチングの普遍的な発現メカニズムに関しても必ずしも明らかにはなっていない。また、素子材料や構造と特性の相関も含め未だ解明すべき現象が多く、動作電圧の制御や劣化抑制のための指針が不明確のままであり、ReRAM 実用化への高い障壁となっていた。

2. 研究の目的

本研究で用いた二元系酸化物である酸化ニッケル(NiO)と二酸化チタン(TiO₂)は、構成元素が少なく薄膜を比較的再現よく堆積できる、原料が無害で埋蔵量が比較的豊富である、既存 Si-CMOS プロセスとの親和性が高いことなど、実用化における生産性・安全性・コスト面で有望な ReRAM 材料である。例えば、Pt/NiO/Pt の積層構造によるフォーミング後のノンポーラ型抵抗スイッチング動作特性は、多数報告されている。

本研究では、上記 2 つの NiO や TiO₂ を足がかりに抵抗スイッチングの普遍的なメカニズムの解明を目指し、二元系酸化物の基礎物性に着目し、抵抗スイッチング特性との相関を調べることを目的としていた。特に、各酸化物薄膜の酸素組成と、積層構造におけるフォーミング特性に着目して、主として下記の観点で研究を進めた。

- (1) 酸化物中の酸素組成とフォーミング電圧との相関
- (2) フォーミング特性の酸化物膜厚依存
- (3) 電極材料依存の系統的評価

3. 研究の方法

(1) 酸化物中の酸素組成とフォーミング電圧との相関

NiO 薄膜中の酸素組成は、反応性スパッタによる堆積時の酸素流量を制御することにより変化させることができる。実際の酸素組成は、EDS および RBS にて確認する。フォーミング電圧は、作製直後の Pt/NiO/Pt 積層構造素子に印加電圧を約 0.25 V/s で掃引したときに、急激な低抵抗化(フォーミング)が起こる電圧値としてここでは規定する。

(2) フォーミング特性の酸化物膜厚依存

作製直後の Pt/NiO/Pt 積層構造素子に、電圧ストレスを下記の 2 通りの手法で印加する。素子への印加電圧が常に一定となるような定電圧ストレス(CVS)、および、印加電圧が一定割合で増加するランプ電圧ストレス(RVS)である。このとき、フォーミング特性のパラメータとして、前者はフォーミングに至るまでの時間(t_{form})、後者はフォーミングが起こる電圧(V_{form})となる。

これらの電圧ストレス印加を、異なる酸化物膜厚を有する素子に対して行い、フォーミング特性の膜厚依存を調べる。

(3) 電極材料依存の系統的評価

本研究にて新たに導入した TiO₂ 薄膜を用いた積層構造素子において、下部電極は白金(Pt)とし、様々な種類の上部電極を用いて抵抗スイッチング特性を調べる。

4. 研究成果

(1) NiO 薄膜の反応性スパッタによる堆積において、薄膜中のマクロレベルの酸素組成は、アルゴンと酸素の分圧比ではなく、酸素分圧(流量)で決定されることを見出した。

NiO 薄膜の結晶性として、下部電極である Pt の<111>配向を引き継いだ柱状構造であることが確認された。TEM-EDS により、隣接する柱間の粒界に Ni の偏析が認められ、結晶領域の酸素組成は酸素流量によらずほぼ一定であった。これは、マクロレベルの酸素組成の違いが、粒界における Ni 偏析量によってのみ決定されていることを意味する。マクロレベルの酸素組成が大きくなるほど、Ni 偏析量は小さくなる(結晶領域と有意な差がなくなる)ことも確認された。

NiO 薄膜には下地基板(Pt/Ti/SiO₂/Si)からの二軸性圧縮応力がかかっていることがわかった。また、NiO 薄膜の酸素組成が増大に伴い、NiO 薄膜にかかる圧縮応力が増大することが確認され、フォーミング電圧も増大した。このことから、粒界における Ni 偏析量や NiO 薄膜にかかる応力が、フォーミング電圧と相関があることが示唆された。

(2) Pt/NiO/Pt 積層構造において、フォーミング電圧の上部電極サイズ(素子サイズ)依存を調べた。t_{form} および V_{form} のワイブル分布に面積スケーリング則を適用したところ、各ワイブル分布は1つの分布状態を示す直線に収束した。この結果から、外部ストレスの蓄積によってフォーミング時に局所的に形成される導電性フィラメントの起源となる点欠陥がポアソン分布に従って存在していること、および、その形成が最弱リンクモデルに従っていることがわかった。

CVS および RVS 印加によるフォーミング特性を調べた。フォーミングに必要となる生成欠陥平均密度(N_{form})が、時間 t および電圧 V の指数則

$$N_{\text{form}} = (t / t_0)^n, \quad = V_0^{-n}$$

に従う仮定の下、t_{form} および V_{form} の特性を定量比較した。その結果、n=10 が得られ、指数則の妥当性、つまり、Si-MOS 構造における SiO₂ 薄膜の絶縁破壊に至るまでの欠陥生成メカニズムが、フォーミング時の NiO 薄膜中の導電性フィラメント形成メカニズムとの類似が示唆された。

フォーミング特性の NiO 薄膜の膜厚依存を調べた。t_{form} および V_{form} とともにワイブル傾きが NiO 膜厚に依存せずほぼ一定となる結果が得られた。極薄の SiO₂ 膜の絶縁破壊においては、ワイブル傾きは膜厚に比例することが知られており、上記の結果はこれと異なるものである。この結果は、フォーミングに関わる領域が NiO 膜厚によらずほぼ一定であることを示す。つまり、ストレス印加により NiO 薄膜の一部の極薄膜層で導電性フィラメントが形成されると同時に残りの層も低抵抗化してフォーミングに至る描像が考えられる。

(3) 室温下の反応性スパッタによる TiO₂ 薄膜堆積の条件出しを実施した結果、Pt/TiO₂/Pt 構造において酸素組成 1.96 とストイキオメトリからわずかに酸素不足の組成を有する場合に、最も安定した抵抗スイッチング特性を示すことがわかった。

仕事関数および酸化物のギブズエネルギーが異なる上部電極材料を用いて、抵抗スイッチング特性を調べたところ、抵抗スイッチング特性には電極金属と TiO₂ 抵抗変化材料との界面における酸化還元反応が大きく関わることが示唆された。

上部電極に Pt を用いた場合が最も安定なノンポーラ型の抵抗スイッチング特性を示した。一方、上部電極に Ag を用いた場合、他の電極を用いた素子に比べてフォーミング電圧が低く、Ag がフィラメントとして機能する固体電解質で報告されているような CBRAM と類似のバイポーラ型抵抗スイッチング特性が確認された。また、上部電極に Al を用いた場合、負バイアスを印加した場合フォーミングオフとなることがわかった。

上記以外にも、ここでは割愛するが、

- ・抵抗スイッチングに関わる局所領域の特定および元素分析
- ・フォーミング電圧の低電圧化
- ・交流電気伝導による高抵抗状態の新たなモデル確立

などを実施した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) T. Iwata, Y. Nishi, and T. Kimoto, "Effect of Heat Treatment on the Resistive Switching Characteristics of Pt/NiO/Pt Stack Structures", Jpn. J. Appl. Phys., vol.50 (2011) 081102.
- (2) T. Iwata, Y. Nishi, and T. Kimoto, "Microscopic Investigation of the Electrical Properties of Conductive Filaments Formed in Pt/NiO/Pt Resistive Switching Cells", Jpn. J. Appl. Phys., vol.52 (2013) 041801.

〔学会発表〕(計 15 件)

- (1) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, "抵抗変化型メモリ用 Pt/NiO/Pt 素子におけるフィラメント形成領域の特定とその評価", 電子情報通信学会 2011 シリコン材料・デバイス研究会, 2011 年 12 月 16 日, 奈良先端科学技術大学院大学.
- (2) 西佑介, 堀江大典, 岩田達哉, 木本恒暢, "Pt/NiO/Pt 積層構造におけるフォーミング特性の時間依存", 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 2012 年 3 月 16 日, 早稲田大学.
- (3) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, "Pt/NiO/Pt 抵抗変化素子に形成されたフィラメントの直接観察とその評価", 第 59 回応用物理学会春季学術講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学.
- (4) Y. Nishi, T. Iwata, D. Horie, and T. Kimoto, "Time-Dependent Forming Characteristics in Pt/NiO/Pt Stack Structures for Resistive Random Access Memory", 2012 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, Apr. 11, 2012, San Francisco, California, USA.
- (5) T. Iwata, Y. Nishi, and T. Kimoto, "Identification of the location of conductive filaments formed in Pt/NiO/Pt resistive switching cells and investigation on their properties", 2012 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, Apr. 11, 2012, San Francisco, California, USA.
- (6) 堀江大典, 西佑介, 岩田達哉, 木本恒暢, "NiO 薄膜を用いた ReRAM におけるフォーミング特性の分布", 第 73 回応用物理学会秋季学術講演会, 2012 年 9 月 14 日, 愛媛大

学・松山大学.

(7) 沖元直樹, 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, “金属/TiO₂/金属積層構造の抵抗スイッチング特性に対する電極材料の影響”, 電子情報通信学会 2012 シリコン材料・デバイス研究会, 2012年12月7日, 京都大学.

(8) 西佑介, 岩田達哉, 木本恒暢, “Pt/NiO/Pt 積層構造におけるフォーミング特性分布”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27日, 神奈川工科大学.

(9) Y. Nishi, T. Iwata, and T. Kimoto, “Weibull Distribution of Forming Characteristics in Pt/NiO/Pt Stack Structures for Resistive Random Access Memory”, 2013 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, Apr. 4, 2013, San Francisco, California, USA.

(10) T. Iwata, Y. Nishi, and T. Kimoto, “Impact of the Oxygen Amount of an Oxide Layer and Post Annealing on Forming Voltage and Initial Resistance of NiO-based Resistive Switching Cells”, 2013 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, Apr. 5, 2013, San Francisco, California, USA.

(11) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, “ニッケル酸化物を用いた抵抗変化メモリ素子のフォーミング特性に関する研究”, 第288回電気材料技術懇談会, 2013年7月12日, 大阪大学.

(12) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, “NiO 薄膜の膜質がPt/NiO/Pt 素子のフォーミング電圧に及ぼす影響”, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月18日, 同志社大学.

(13) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, “反応性スパッタNiO 薄膜の電気特性に膜の微細構造が及ぼす影響”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月17日, 青山学院大学.

(14) Y. Nishi, H. Sasakura, T. Iwata, and T. Kimoto, “Forming Characteristics of NiO-based Resistance Change Random Access Memory”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月18日, 青山学院大学.

(15) 岩田達哉, 西佑介, 木本恒暢, “NiO 抵抗変化素子の伝導特性と抵抗状態の差異の新たな解釈”, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年3月19日, 青山学院大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西 佑介 (NISHI Yusuke)

京都大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号: 10512759

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし