

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790058

研究課題名(和文) シリコン酸化薄膜を用いた微細抵抗変化型メモリの研究

研究課題名(英文) Characterization of Resistive Switching Behaviors of Si-rich Oxide ReRAMs

研究代表者

大田 晃生(OHTA, AKIO)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：10553620

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)：本研究では、Siテクノロジーとの親和性に優れたSiO_xを用いたReRAMを作成し、ナノメートルスケールの微小素子の基礎特性を明らかにすることと、抵抗変化動作に寄与する導電性パス形成・消失を制御することを目的とした。Niナノドットを電極に活用したナノスケールの素子を作成し、局所領域の抵抗変化特性を調べ、SiO_xは素子縮小に対する適合性が高いことを示した。また、積層化による電流制御や、SiO_xへの金属ナノドットの埋め込みによる電界集中効果による安定動作を試みた。SiO_x膜へのMnやTiナノドットを埋め込みが、ON/OFF抵抗比の向上や動作電圧のばらつき低減に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Local switching properties for ReRAM with Si-rich oxide (SiO_x) thin films and control of formation and disruption of conductive path due to the resistance switching were studied. Electrically isolated Ni-nanodots (NDs) with an average area of 190 nm² as nanoscale top electrodes were formed on SiO_x/Ni bottom electrode by exposing a Ni layer to remote H₂-plasma without external heating. From the local I-V measurements by contacting a single Ni-ND with a Rh coated Si cantilever, a distinct uni-polar type resistance-switching behavior was observed repeatedly. Ni/SiO_x/Ni MIM diodes show good size scalability of resistive switching properties. Impacts of the embedding of high density NDs and thin films on the resistive-switching properties of SiO_x were also investigated. The embedding of NDs in SiO_x was effective to increase the ON/OFF ratio in resistance and to reduce the variations in both SET and RESET voltages.

研究分野：絶縁膜技術・半導体デバイス

キーワード：抵抗変化型メモリ メモリデバイス 絶縁膜技術 金属ナノドット Si酸化膜 原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

抵抗変化型メモリ(ReRAMs)は、可逆的な電気抵抗変化を原理とし、不揮発性、高速応答、低消費電力動作、微細化・高集積化の観点から、新規不揮発性メモリ素子として注目されている。

遷移金属酸化物を用いた ReRAM では、電気ストレス印加により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(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。これより、抵抗変化誘起材料だけでなく電極との組み合わせも考慮し、電気化学反応(特に酸化・還元)や導電性パス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 ReRAM 特性向上の鍵となる。

さらに、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、微小素子での伝導特性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なる。

2. 研究の目的

本申請では、希少元素を使わず Si テクノロジーとの親和性に優れた Si リッチ酸化物(SiO_x)を抵抗変化誘起層に用いた ReRAM を作成し、ナノメートルスケールの微小素子の ReRAM 特性を明らかにすることと、スイッチング動作に寄与する導電性パス形成・消失を制御することを目的とした。

3. 研究の方法

研究初年度は、金属ナノドットを上部電極とした微小サイズの SiO_x -ReRAM の特性評価と、 SiO_x と他の金属酸化物との積層構造化による ReRAM 特性の向上を試みた。二年度目は、積層構造化に加えて、 SiO_x へのナノドット埋め込みによる ReRAM 動作の安定化を目指し、研究を推進した。

具体的には、ReRAM 動作は、抵抗変化誘起材料だけでなく電極との電気化学反応にも起因することから、従来報告されている導電性の AFM 探針を電極とする局所伝導特性評価ではなく、簡便でユニークなリモート水素プラズマ支援による金属ナノドット形成プロセスを活用し、その金属ナノドットを上部電極とすることで、微小 ReRAM の特性を調べた。試料は次に示す手順で作製した。 SiO_2/Si 構造を下地基板として、Ni 下部電極を形成後、抵抗変化誘起層として SiO_x 膜と厚さ~2 nm の極薄 Ni 膜を連続堆積した。その後、60MHz 高周波電力の誘導結合により励起・生成した高密度リモート H_2 プラズマ(H_2 -RP)を極薄 Ni 膜表面に外部非加熱で照射することにより、Ni ナノドット電極を形成した。比較として、 SiO_x/Ni 上にステンシルマスクを用いて異なる電極面積の Ni 上部電極を形成した MIM ダイオードも作製した。

また、導電性パス形成・消失の制御を行うために、酸素空孔の生成・消滅の起点となることに期待して、 SiO_x と Mn や Ti 系薄膜との積層化や SiO_x 膜へのナノドット埋め込みが抵抗変化特性に及ぼす影響を調べた。下部電極上に SiO_x 薄層と金属層を積層した。その後、一部の試料では、金属層に H_2 -RP を施すことで金属ナノドットを形成した。最後に、抵抗変化誘起層として SiO_x 膜を堆積し、上部電極を作製した。

4. 研究成果

(1) ナノドットを電極に用いた Ni/ SiO_x /Ni ダイオードの抵抗変化特性評価

試料作製過程で AFM 表面形状像を測定し、Ni ナノドットの形成を評価した(図 1)。下地基板上に、下部 Ni 電極、 SiO_x 膜、上部極薄 Ni 膜を堆積することで、表面ラフネス(RMS)は 0.1 および 0.2nm 程若干増大するものの、ほぼ均一な膜形成が認められる。その後、極薄 Ni 膜へ H_2 -RP 照射することで、RMS が約 3 倍大幅に増大し、Ni ナノドットに起因する明瞭な凹凸が観測され、その面密度は $1.9 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であった。図 2 に、 H_2 -RP 処理後の AFM 表面形状像(図 1(d))から算出した Ni ナノドットの高さをヒストグラムにまとめた。このヒストグラムに、対数正規分布関数をフィッティングし算出した平均高さは 8.3 nm であった。さらに、形成した Ni ナノドットの水平方向のサイズ分布を調べるために、表面 SEM 像を測定した(図 3)。SEM 像より、Ni ナノドットと露出した SiO_x 膜を反映した明瞭なコントラストの違いが観測され、形成した Ni ナノドットが空間的に分離していることが確認できる。このとき、Ni ナノドットの面密度は $2.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ と見積もられ、前述した AFM 分析結果とほぼ一致する。また、SEM 像では、形状が球に近いナノドットに加えて、一部では複数のナノドットが合体している様子も観察できる。観測された SEM 像のコントラストから、 SiO_x 膜に接する Ni ナノドットの面積を算出し、図 4 に示すヒストグラムにまとめた。ドットサイズに広い分布が認められるものの、Ni ナノドットの平均面積は $1.9 \times 10^{-12} \text{cm}^2$ であることが分かった。

形成した各々の Ni ナノドットが電氣的に分離していることは AFM/ケルビンプローブモード(KFM)を用いた表面電位計測により観測した。図 5 には、導電性の Rh コート Si 探針を用いて測定した電圧印加前の表面形状像と電圧印加前後の表面電位像を示す。尚、図 5(b)(c)(d)に示す表面電位は、タッピングモードにより、試料表面と導電性探針は非接触で計測した。図 5(b)に示す電圧印加前における試料表面の電位は、測定領域 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ では一様となっており特徴的な電位変化は認められない。一方、 $500 \text{nm} \times 500 \text{nm}$ の領域に -5V 印加した導電性 AFM 探針を接触掃引した後、再度を非接触で表面電位測定した場合、電圧印加領域にのみ -30mV の負帯電が認め

られる。同様に、5V印加した場合には、70mVの正帯電が観測される。これらの電位変化は、探針からNiナノドット内に正孔もしくは電子が注入・保持されたことで説明でき、形成した各々のNiナノドットが電氣的に絶縁分離していることを示す。

これらの絶縁分離したNiナノドットを上

部電極とし、I-V特性から抵抗変化動作を調べた。I-V測定は、RhコートSiカンチレバーを用い、AFMにより表面形状像を測定後、任意ドット上に探針を固定して行った(図6)。また、カンチレバーに流れる微小電流は半導体パラメータアナライザを用いて検出した。スイッチングが生じるまでの典型的なI-V特性

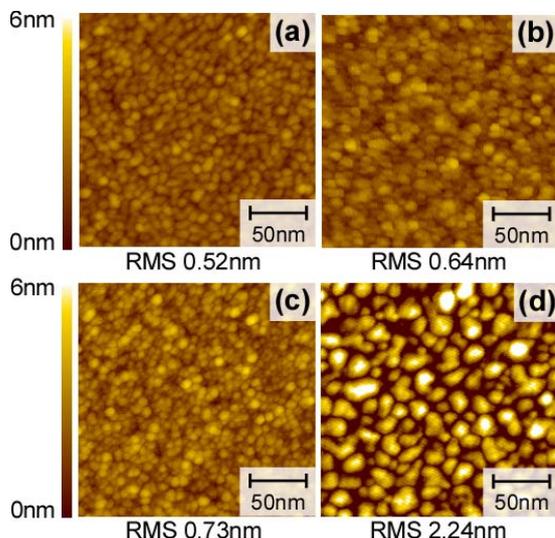


図1 Niナノドット電極形成過程での表面形状の変化。(a)Ni下部電極、(b)SiO_x膜、(c)Ni極薄膜堆積後、および(d)H₂-RP処理後のAFM表面形状像。

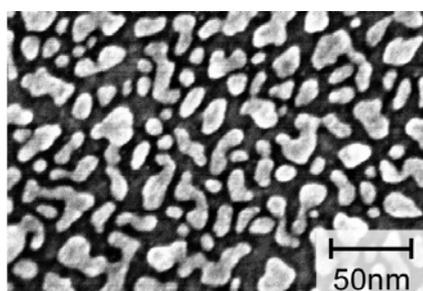


図3 H₂-RP処理により形成したNiナノドット(図1(d)および図2に示す試料と同一)のSEM像。

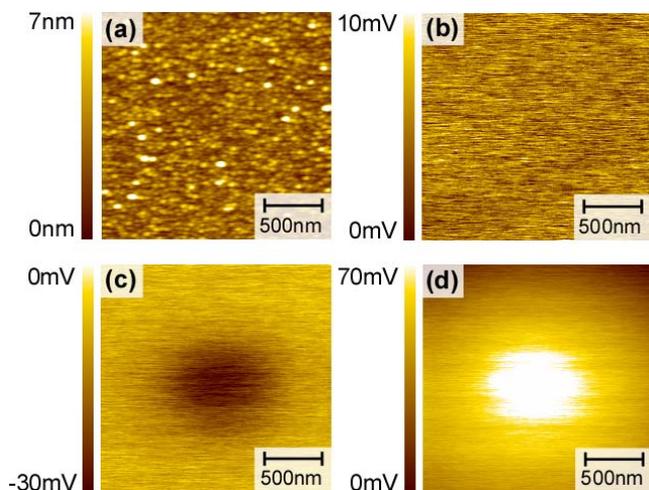


図5 H₂-RP処理により形成したNiナノドットの(a)表面形状像、(b)電圧印加前の表面電位像、(c)および(d)チップバイアス-5Vおよび+5V印加後の表面電位像(バイアス印加領域:500nm×500nm)

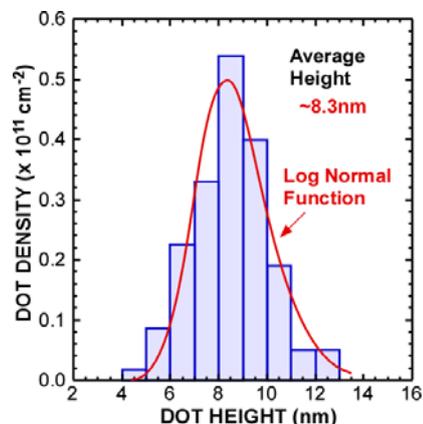


図2 H₂-RP処理により形成したNiナノドットの高さ分布。対数正規分布関数によりフィッティングを行った。

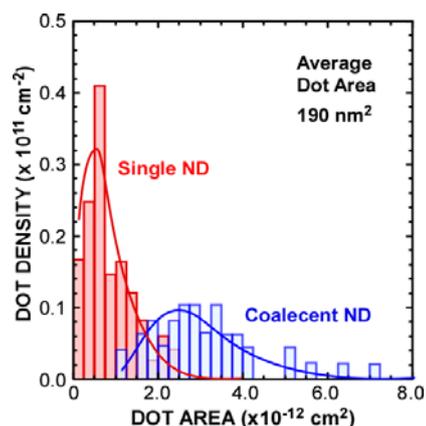


図4 H₂-RP処理により形成したNiナノドットのサイズ分布。Niナノドットの面積は、図3に示すSEM像より見積もった。

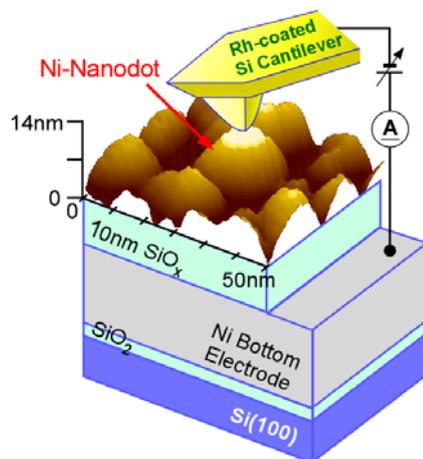


図6 導電性AFM探針を用いてI-V測定したNiナノドット/SiO_x(~10nm)/Niダイオードの模式図。

を図7に示す。上部電極への負バイアス掃引において、フォーミング動作後にLRSとHRSを繰り返す電流レベルのスイッチングが認められた。また、上部電極に負電圧もしくは正電圧を掃引したどちらの場合においても、対称的なI-V特性が観測された。これらの結果から素子サイズが 190nm^2 の微小領域でも、ユニポーラ型の抵抗変化動作をすることが分かった。同様に、ステンシルマスクを用いて作製したNi上部電極面積の異なるNi/SiO_x/NiダイオードのI-V特性を図8に示す。いずれの試料においても、フォーミング動作後に抵抗変化動作が観測され、セット動作時に設定した電流制限値は $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ で一定にした。低抵抗状態(LRS)時の電流は、印加電圧に対して直線的に変化することから、オーミック伝導が支配的であり、導電性パスの形成が示唆される。また、電極面積の縮小に伴いON/OFF抵抗比は増加する。ナノドット電極を用いて微小領域を評価した場合には抵抗状態が切り替わるセット・リセット電圧が顕著に増大した。この原因として、電極サイズの縮小により、SiO_x膜中に分布する欠陥がダイオード内に存在する量が減少し、欠陥を介したリーク電流が抑制されることで、高抵抗状態(HRS)の電流レベルが減少したと

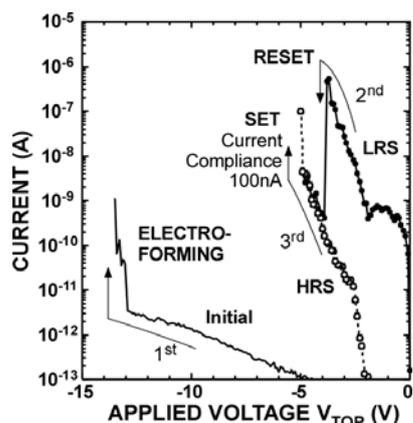


図7 Niナノドット/SiO_x(10nm)/Ni MIMダイオードのI-V特性。Niナノドットの平均面積は 190nm^2 であり、フォーミングおよびセット動作時には電流制限値を設定した。

推測される。また、欠陥の減少に伴い、スイッチング動作に寄与する導電性パス形成が抑制され、動作電圧が増大した可能性が考えられる。

以上のことより、平均面積 $1.9 \times 10^{-12} \text{cm}^2$ の金属ナノドットを電極に用いた場合においても、印加電圧の極性に依存しないユニポーラ型のスイッチング動作がされ、素子縮小に対して適合性が高いことが分った。また、素子サイズ縮小に伴いON/OFF抵抗比が増大することを明らかにした。

(2) Mn 薄膜および Mn ナノドット埋め込んだ SiO_x の抵抗変化特性

図9に、SiO_x単層およびMn層(厚さ $\sim 3 \text{nm}$)もしくはMnナノドットをSiO_xに埋め込んだMIMダイオードのI-V特性を示す。SiO_x単層の場合では、初期よりLRSであり、その後、負電圧掃引に電気抵抗がスイッチする抵抗変化動作が認められた。一方、Mn薄層及びMnナノドットを埋め込んだ場合では、初期電流レベルが低減し、初期低抵抗化を行うことで、スイッチング現象が発現した。別途行ったXPS分析では、Mn薄層およびMnナノドットの表面酸化を観測しており、初期状態およびHRSの電流レベルの低減は、Mn酸化層形成やその化学反応により実効的な絶縁膜厚が増大したためだと考えられる。加えて、正電圧掃引した場合においても、同様のスイッチングが繰り返し観測されることから、Mn薄層およびMnナノドットの埋め込みに関わらず、ユニポーラ型の抵抗変化動作であることが分った。各試料の動作電圧ばらつきを比較した結果を図10に示す。SiO_x単層およびMn薄層を埋め込んだ場合では、SET電圧とRESET電圧の分布が重畳するのに対して、 $2.4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ のMnナノドットを埋め込むことでそれぞれが分離し(SET電圧: -1.1V , RESET電圧: -0.6V)、 -1.5V 以下で安定動作することが認められた。

次に、SiO_xへのMnナノドットの埋め込みによる安定動作に注目し、Mnナノドットの面密度を変えたMIMダイオードを作製した。H₂-RP処理時の投入電力や処理時間を制御す

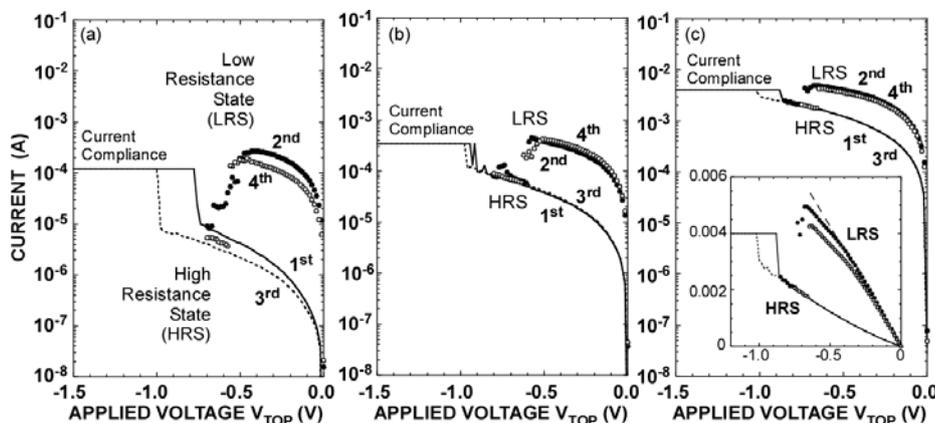


図8 上部電極面積が異なるNi/SiO_x/Ni MIMダイオード(厚さ:50nm、面積: (a) $3.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$, (b) $9.1 \times 10^{-2} \text{cm}^2$, (c) $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$)のフォーミング動作後のI-V特性。いずれの電極面積においても、セット動作時には電流制限値を $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ で一定にした。

ることで、平均高さは 6.1~6.5nm でほぼ同等で、それぞれ $\sim 2.4 \times 10^{11}$ 、 $\sim 3.2 \times 10^{11}$ 、 $\sim 4.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の面密度を有する Mn ナノドットを形成できた。その後、Mn ナノドット上に抵抗変化誘起層として 8nm の SiO_x と Ni 電極を形成し、抵抗変化特性を調べた。図 11 に、各試料の SET 電圧および RESET 電圧のばらつきと比較結果を示す。Mn ナノドットの面密度が大きくなるに伴い、動作電圧のばらつきが増大し、面密度が $\sim 4.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで増大すると、Mn 膜を埋め込んだ場合の特性に近づく

ことが分った。図 12 には、HRS および LRS における抵抗値を Mn ナノドットの面密度に対してまとめた結果を示す。Mn ナノドットの面密度が 2 倍に増大すると ON 抵抗は 4 分の 1 に低減した。これは、ナノドットの高密度化による微細導電性パスの増加に加え、電界集中によるパス形成の高品位化が示唆される。Mn ナノドットを高密度にすることで ON/OFF 比は増大し、面密度が $4.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の場合において約 3 桁の値が得られた。適度な面密度を有するナノドットの埋め込みは電気力線の拡がりを抑制し、ナノドットを介した導電性パス形成を促進させ、効率的なスイッチングを生じさせることが示唆される。

以上のことより、 SiO_x への Mn ナノドットの埋め込みが、ON/OFF 抵抗比の向上・動作電圧のばらつきに有効である

ことが分った。

(3) $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$ 積層および Ti ナノドット埋め込み SiO_x の抵抗変化特性

$\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$ 積層構造を用いた MIM ダイオードを作製し、その化学結合状態と抵抗変化動作を調べた。 SiO_x 層二分積層した場合には、フォーミング動作後にバイポーラ型のスイッチング特性が観測され、 $\sim 1.3 \text{ V}$ 以下の動作電圧で ON/OFF 抵抗比が 2 桁以上の抵抗変化動作を得た。リセット動作が生じる負バイア

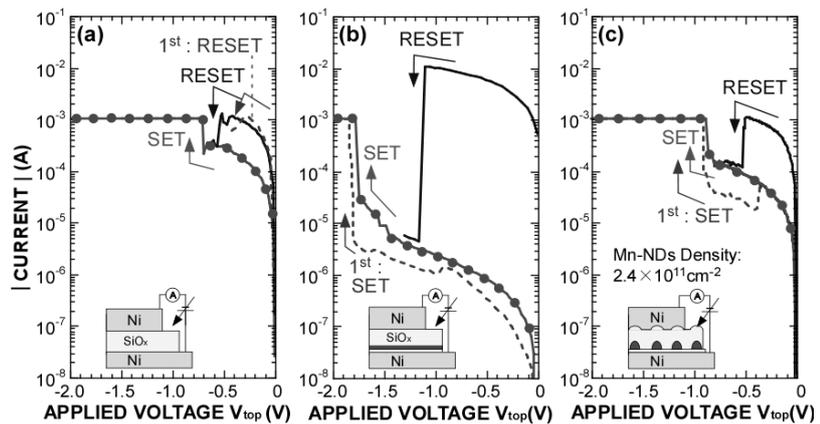


図 9 (a) Ni/ SiO_x /Ni MIM ダイオードおよび(b)Mn 薄膜もしくは(c)Mn ナノドットを埋め込んだ MIM ダイオードの I-V 特性。フォーミングおよび SET 動作時のコンプライアンス電流は 1mA で一定とした。

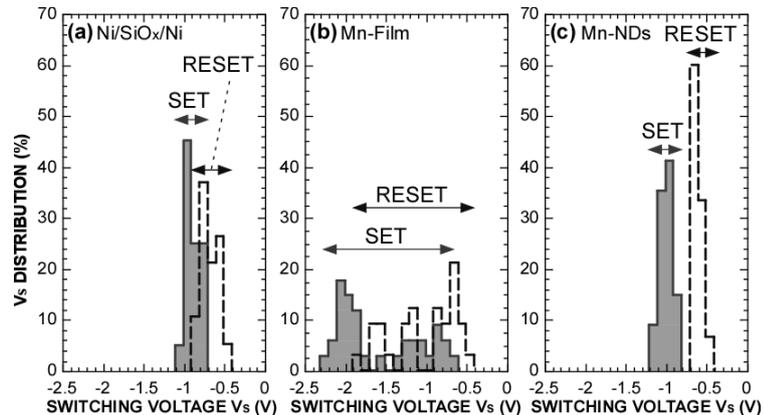


図 10 (a) Ni/ SiO_x /Ni MIM ダイオードおよび(b)Mn 薄膜もしくは(c)Mn ナノドットを埋め込んだ MIM ダイオードの動作電圧分布。

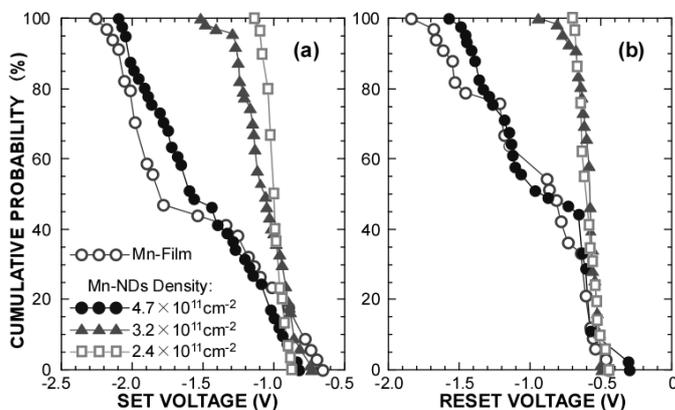


図 11 異なる面密度の Mn ナノドットを SiO_x に埋め込んだ MIM ダイオードの(a)SET および(b)RESET 電圧分布。 SiO_x 単層および Mn 薄膜を埋め込んだ試料の結果も比較として示す。

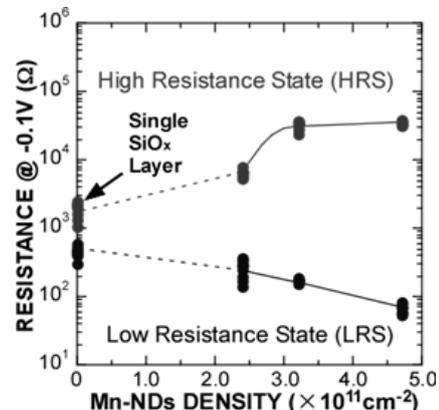


図 12 異なる面密度の Mn ナノドットを SiO_x に埋め込んだ MIM ダイオードの HRS および LRS 状態の抵抗値。

ス側の掃引電圧幅を変化させることで、HRS電流レベルの制御が可能であった。また、Tiは大気中で容易に酸化するため、H₂-RP処理によるナノドット化が困難であったが、厚さ3nmのTi薄膜の上に表面保護層として20nmのGeを積層することにより、Ti薄膜表面にナノドットのような大きな凹凸(RMS 1.1nm)を作製できた。H₂-RP処理後では、表面形状変化と共にGeがエッチングされる。前述したMnナノドットと同様に、SiO_xにTiナノ構造を埋無ことにより、SiO_x単層のものに比べてON/OFF抵抗比が3倍程度に上昇し、スイッチング回数の向上が認められた。

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2件)

1. A. Ohta, C. Liu, T. Arai, D. Takeuchi, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Resistance-Switching Characteristics of Si-rich Oxide Evaluated by Using Ni Nanodots as Electrodes in Conductive AFM Measurements," IEICE TRANSACTIONS on Electronics, vol. **E98-C** (2015) pp.406-410.
2. A. Ohta, K. Makihara, M. Fukusima, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Resistive Switching Properties of SiO_x/TiO₂ Multi-Stack in Ti-electrode MIM Diodes," Electrochemical Society (ECS) Transaction, vol. 58, no. 9, 2013, pp.293-300.

[学会発表] (計18件)

1. 荒井 崇、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「Mn ナノドット埋め込み Si リッチ酸化膜の抵抗変化特性、」2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、20a-A10-3、06-165 (北海道大学、北海道、2014 年 9 月 17 日-20 日)
2. A. Ohta, C. Liu, T. Arai, D. Takeuchi, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Characterization of Resistance-Switching of Ni Nano-dot/SiO_x/Ni Diodes," International Union of Materials Research Societies - The IUMRS International Conference in Asia 2014, D5-O25-008 (Fukuoka University, Japan, August 24-30, 2014)
3. T. Arai, C. Liu, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Local Electrical Properties of Si-rich Oxides with Embedding Mn-nanodots by Atomic Force Microscopy Using Conducting-Probe," International Union of Materials Research Societies - The IUMRS International Conference in Asia 2014, D5-P26-006 (Fukuoka University, Japan, August 24-30, 2014)
4. A. Ohta, C. Liu, T. Arai, D. Takeuchi, H. Zhang, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Resistance-Switching Characteristics of Si-rich Oxide as Evaluated by Using Ni Nanodots as Electrodes in Conductive AFM

Measurements," 2014 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, 6B-4, pp.217-221 (Kanazawa Bunka Hall, Japan, July 1-3, 2014)

5. 大田 晃生、劉 沖、荒井 崇、竹内 大智、張 海、牧原 克典、宮崎 誠一、「ナノドットを電極に用いた Ni/SiO_x/Ni ダイオードの抵抗変化特性評価、」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, SDM2014-56, 信学技報, Vol.114, No.88, pp.69-73 (名古屋大学, 愛知, 2014 年 6 月 19 日)
6. T. Arai, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, "Impact of Embedded Mn-Nanodots on Resistive Switching in Si-rich Oxide," 5th The international SiGeTechnology and Device Meeting (ISTDM2014), P35, pp.151-152 (Singapore, June 2-4, 2014)
7. 劉 沖、荒井 崇、大田 晃生、竹内 大智、張 海、牧原 克典、宮崎 誠一、「Ni ナノドット電極を用いた SiO_x 薄膜の抵抗変化特性、」2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、17p-PG2-2, 06-105(青山学院大学, 神奈川, 2014 年 3 月 17 日-20 日)
8. 荒井 崇、劉 沖、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、「Mn ナノドットを埋め込んだ SiO_x 膜の抵抗変化特性、」2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-E8-11, 06-177 (青山学院大学, 神奈川, 2014 年 3 月 17 日-20 日)
9. A. Ohta, K. Makihara, M. Fukusima, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Resistive Switching Properties of SiO_x/TiO₂ Multi-Stack in Ti-Electrode Mim Diodes," 224th The Electrochemical Society (ECS) Meeting, 2247 (San Francisco, USA, October 27- November 1, 2013)
10. 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(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、SDM2013-56、信学技報、Vol. 113, No. 87, pp. 61-66. (機械振興会館、東京、2013 年 6 月 18 日)

他 8 件

[その他] なし

6. 研究組織

- (1)研究代表者
大田 晃生 (OHTA AKIO)
名古屋大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号：10553620
- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者 なし