

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01879

研究課題名(和文) 蛍石型ヘテロ構造の成長・界面制御に基づく強誘電抵抗スイッチングの研究

研究課題名(英文) Studies on Ferroelectric Resistive-switching with Growth- and Interface-Controlled Fluorite-based Heterostructures

研究代表者

山田 浩之 (Yamada, Hiroyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長

研究者番号：00415762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：ハフニア系強誘電体は、CMOSプロセスとの親和性が良いため注目されている。本研究では、Y0.5置換HfO₂ (YHO)およびHf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO)を対象に、酸化物下部電極(ITO)の活用と2段階アニールにより、原子レベル平坦かつ膜厚が均一なYHO (HZO)/ITO多結晶ヘテロ構造を、SiO₂/Si基板上に作製することに成功した。これにより、YHO(12 nm)については、エピタキシャル単結晶膜に匹敵する残留分極(13 μC/cm²)を実証、HZOについては、膜厚2.4nmのPt/HZO/ITOトンネル接合を作製、強誘電性に起因したトンネル抵抗のスイッチングを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実用化しやすい強誘電材料を厚さ数nmまで薄膜化し、その薄膜をオンゲストロームスケールで平坦化したことにより、“電子的機構”に基づく、信頼性・安定性・書換え耐性等の高さを特徴とする新たな不揮発性メモリ「強誘電トンネル接合(FTJ)メモリ」実現への足がかりを掴んだ。これは、近年注目されている、人間の脳機能を模した新原理コンピューティング技術で必要となる「神経模倣素子」(人工ニューロン、人工シナプス)への応用も期待される。学術面では、応用技術の開発が先行して殆ど解明されていない、蛍石型構造を持つ酸化物の多彩な薄膜成長科学・界面制御技術という基礎学理の構築に貢献した。

研究成果の概要(英文)：Hafnia-based ferroelectrics have attracted considerable interests owing to the high compatibility with Si CMOS process. In this project, we developed polycrystalline heterostructures consisting of ferroelectric layers of Y0.5-substituted HfO₂ (YHO) or Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO), and a bottom electrode layer, on SiO₂/Si substrates. We succeeded in fabricating the YHO (HZO)-based heterostructures having atomic-scale flatness and uniform thicknesses, by adopting an oxide electrode ITO and two-step post-deposition anneal. In a YHO(12 nm)/ITO heterostructure, we demonstrated ferroelectricity with remnant polarization of 13 uC/cm², which is as large as the value observed in epitaxial thin films. We also fabricated HZO/ITO junctions having ultrathin HZO. In a Pt/HZO (2.4nm)/ITO tunnel-junction, we succeeded in observing tunnel-resistive switching ascribed to the ferroelectricity.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：強誘電トンネル接合 抵抗スイッチング 不揮発性メモリ 酸化物ヘテロ構造 ハフニア系強誘電体 エピタキシャル成長

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。

1. 研究開始当初の背景

(1) “強誘電抵抗スイッチング”、すなわち強誘電体接合における分極反転に伴い、その接合抵抗(リーク電流)が変化する現象を利用した、不揮発性抵抗スイッチング(抵抗変化)が注目されている[論文(1)]。特に、厚さ数 nm の強誘電体極薄膜をバリア層とし、積層構造が「非対称な」トンネル接合「強誘電トンネル接合 (Ferroelectric Tunnel Junction; 以下、FTJ と略称)」は、その主役的存在である。FTJ では、バリア層を介した電極間のトンネル効果による電子伝導の「障壁高さ」が分極方向に依存する。

(2) この不揮発性メモリの新原理「FTJ メモリ」は、代表的な新規不揮発性メモリ ReRAM (抵抗変化型メモリ) と類似している。ReRAM はしかし、その動作原理が局所的酸化還元反応(ソフトブレイクダウン) や酸素欠損移動の誘起であるため、信頼性などにおいて限界がある。この弱点を克服する、いわば“電子的機構”に基づく、信頼性・安定性・書換え耐性等の高さが「FTJ メモリ」の優位性である。

(3) 従来、FTJ で用いられるバリア層強誘電体は主に、 BaTiO_3 、 BiFeO_3 といったペロブスカイト型酸化物エピタキシャル単結晶薄膜であった[論文(2)(3)]。これに対し、2011年に発見された、蛍石型構造(正確には蛍石基だが以下“型”で統一)をもつ「 HfO_2 系強誘電体 (Y,Gd,Al,Si,Zr といったドーパントの置換により誘起された斜方晶相)」は、半導体製造プロセスとの親和性が問題ない上、膜厚 10 nm 程度の多結晶膜で強誘電性を示し注目されている[論文(4)(5)]。しかしながら、トンネル効果が顕著な極薄膜領域(2~4 nm)の物性は、表界面の不均一・凹凸の影響も顕著になるため未確立である。

2. 研究の目的

(1) HfO_2 系強誘電体を主たる構成要素とする蛍石型構造のヘテロ構造について、その成長自由度の高さを活かし、FTJ の研究に不可欠な一原子層レベルの平坦化と膜厚均一性をはじめ、構造・結晶性も精密制御し、かつ実用に向け制約の少ない作製指針を確立する。

(2) ヘテロ構造に上部電極を付した金属/絶縁体(強誘電体)/金属(MIM)接合の強誘電特性および電子伝導特性を、強誘電体の膜厚依存性として極薄膜領域まで解明する。さらに界面局所状態の理解に基づく界面構造精密制御により、蛍石型ヘテロ構造の FTJ において、強誘電性による優れた抵抗スイッチング特性を実現する。

3. 研究の方法

(1) 高い均一性を有し、一原子層レベルで平坦性を制御された、 HfO_2 系強誘電体からなるヘテロ構造の作製手法を確立するため、強誘電層としては、比較的作製容易な、 $\text{YO}_{1.5}$ で 5%置換した HfO_2 [$(\text{YO}_{1.5})_{0.05}(\text{HfO}_2)_{0.95}$; 以下 YHO と略称] を主な検討対象とした。

下部電極層は Sn ドープ In_2O_3 (一般的略称 ITO)を用いた。殆どの先行研究で用いられる窒化物ではなく、安定かつ YHO と同じ蛍石型構造の酸化物にフォーカスすることで、高品質化のみならず HfO_2 系ヘテロ構造に潜む薄膜成長・界面の新たな知見・接合特性の学理抽出を目指した。

酸化物単結晶基板やバッファ層は用いず、ヘテロ構造を熱酸化 Si 基板(SiO_2)の上に直接積層した。

(2) 上記の材料から構成される多結晶のヘテロ構造を作製するために、「アモルファスの二段階アニール」を基にした成長制御を採用した。YHO/ITO を室温堆積後、低温(200~300°C)で ITO を、次に高温で YHO を結晶化することが狙いである。また YHO というキャップ層が結晶化に及ぼす影響という視点からヘテロ構造の成長・界面制御指針を得ることも重視した。

(3) 分極(P) - 電圧(V)ヒステリシスカーブをはじめとした強誘電特性およびその YHO 膜厚依存性を評価した。そのために、Pt 蒸着膜を上部電極として付した接合をフォトリソグラフィにより作製した。 HfO_2 系 MIM 接合の作製は、上部電極も堆積してから結晶化するのが“定石”である。しかし「FTJ メモリ」では、積層構造の上下非対称性が不可欠なため、本研究では上部電極を YHO/ITO 結晶化後に作製した。極薄膜領域(FTJ)では、電子伝導(電流-電圧)特性を中心に評価した。FTJ の電気的特性を評価するために、微細化した素子(素子直径 1.8~2.8 μm)を作製した。

(4) 上記 YHO で行った得られた研究結果を、他の HfO_2 系強誘電体にも展開し、平坦かつ均一なヘテロ構造が作れないか検討した。とりわけ、 HfO_2 系強誘電体のなかで最もよく研究されている $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ について重点的に実施した。

4. 研究成果

(1) 【強誘電ヘテロ構造作製手法の開発】

YHO (膜厚 12 nm)/ITO (膜厚 35 nm)のアモルファスを、熱酸化シリコン基板上にパルスレーザ堆積法 (PLD)により室温蒸着し、これを低温 (250 °C) と高温 (750~1000°C ; 時間は 0.5 min~2 min) の2段階でアニール処理することにより、10 μm ×10 μm の範囲で平坦度 (RMS roughness) わずか 0.15 nm の多結晶 YHO/ITO ヘテロ構造を作製することに成功した [図 1(a)]。

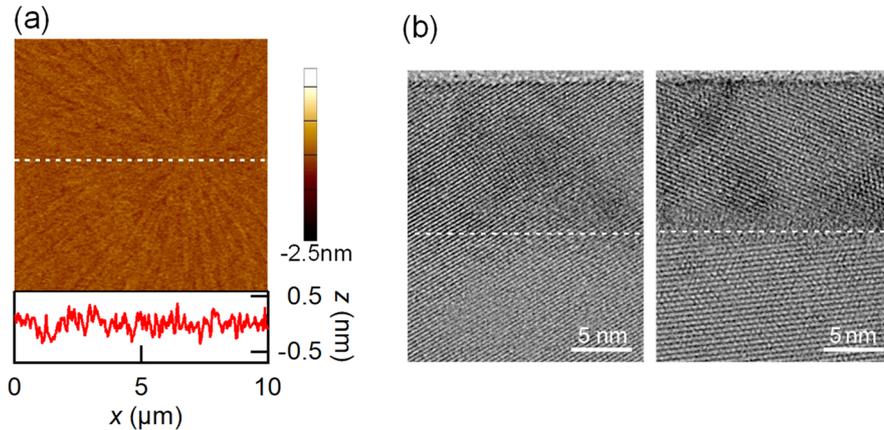


図 1. YHO(12 nm)/ITO ヘテロ構造の (a) AFM 像 と (b) 断面 TEM 像 (点線が界面) .

本研究で実現した平坦度は、下部電極層を有する HfO_2 系強誘電ヘテロ構造の平坦度としては、報告例がないほど良好なものである。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、表面のみならず YHO/ITO 界面も同等に平坦であり、ミクロンスケールで膜厚均一性を有することを見出した [図 1(b)]。なお、YHO の膜厚ゼロ、つまり ITO 単一成膜を同様に作製した場合、その平坦度は 0.3 nm 以上であった。また、YHO/ITO のアモルファスを、低温アニールをせず、高温アニールのみを行った場合も平坦なヘテロ構造を得ることができなかつた。よって、多結晶の YHO/ITO ヘテロ構造を Post-Deposition Anneal により作製する場合、ヘテロ構造のアモルファスを前駆体とし、アニール条件を精密制御することが極めて有効であることが分かった。

上述の超平坦 YHO/ITO ヘテロ構造に上部電極に白金を付けた Pt/YHO (12 nm)/ITO 接合を作製した。強誘電分極特性の評価を実施した結果、13 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極を室温で示した [図 2(a)]。この値は、YHO の強誘電分極の大きさとしては、エピタキシャル成長した単結晶ヘテロ構造 [論文(6)]に匹敵する値である。

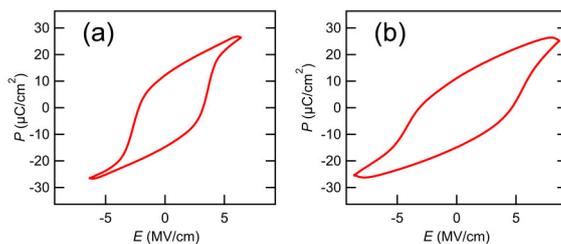


図 2. Pt/YHO/ITO 多結晶 MIM 接合の分極(P) - 電界(E) ヒステリシスカーブ。YHO の膜厚は(a) 12 nm, (b) 6 nm. 電圧掃引周波数 $f = 2$ kHz.

本研究独自の2段階アニールにより結晶化された YHO/ITO ヘテロ構造は、全体的には多結晶である。実際 TEM からも、配向性は観測場所によって異なることを確認できた[図 1(b)]。しかし、いずれの場所でも大きな結晶ドメインを形成していることが、特徴として見出された。このことから、ヘテロ構造の結晶化は YHO/ITO の界面から進行し、「擬エピタキシャル的」に、高対称相の YHO が成長していることが強く示唆された [図 3]。この結晶性の良さが、残留分極と平坦性 双方の向上に寄与していると考えられる。

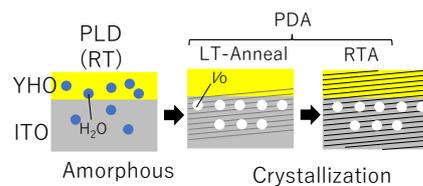


図 3. YHO/ITO 多結晶ヘテロ構造における結晶化過程の模式図

(2) 【強誘電性の膜厚およびドーパント依存性】

Pt/YHO/ITO (膜厚 35 nm)多結晶ヘテロ接合の特性を、YHO 膜厚依存性として評価した。YHO 膜厚を 6 nm まで低減しても平坦性は劣化せず、強誘電性 ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の残留分極)も維持された [図 2(b)]。しかし、ヒステリシスカーブは急速にブロードになった。5 nm 以下まで薄くした場合は、強誘電性は全く見られなかった。

YHO は他の HfO_2 系強誘電体と比べると、広範囲な膜厚において、強誘電性を示す薄膜の作製は容易であるとされる[論文(7)(8)]。しかし、極薄膜領域においては、より高対称な構造が有利となるため、特異的に立方晶が安定な YHO では、強誘電構造(斜方晶)は不安定化しやすいと考えられる。

そこで、YHO よりロバストな強誘電性が期待される $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)に強誘電層を変更した。その結果、YHO/ITO ヘテロ接合作製手法は HZO にも適用可能であり、平坦かつ均一性に優れた HZO/ITO 接合が作製できることを実証した。Pt/HZO (10 nm)/ITO 接合では、残留分極 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった [図 4(左)]。この値は、Pt/YHO (12 nm)/ITO より小さい。それにもかかわらず、Pt/HZO (4.2 nm)/ITO 接合でも、ダイナミック電流-電圧特性($f=1\text{kHz}$)において電流ピーク(@ $V=+2.3 \text{ V}, -0.9 \text{ V}$)、すなわち自発分極の存在とその反転(強誘電性)が観測された [図 4(右)]。このことから、HZO の強誘電性は、YHO よりも膜厚低減に対して安定であることが分かった。

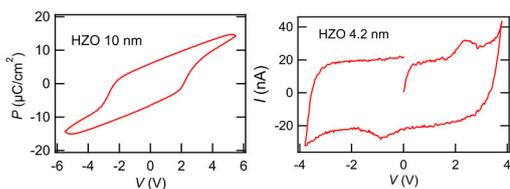


図 4. Pt/HZO (左:10 nm, 右: 4.2 nm)/ITO 接合の強誘電特性.

(3) 【トンネル接合の電気的特性の解明】

上述の手法により、膜厚 2.4~3.5 nm の HZO/ITO ヘテロ構造、および Pt を上部電極に用いた Pt/HZO/ITO 接合を作製、電気的特性の解明に成功した。

低電圧領域 ($|V| < 1 \text{ V}$)の電気伝導性は、膜厚低減 FTJ とともに急速に増大した [図 5(a)]。また、整流性を示し、+2.6 (2.4 nm)~+3.0 V (3.5 nm)から指数関数的に電流が増大した [図 5(b)]。これらはトンネル接合特有の電流 - 電圧特性である。

図 5(b) からは、電流 - 電圧特性が、電圧の掃引方向に依存してヒステリシスを示すことが見て取れる。電圧 V を 0 V から $+|V_{\text{amp}}|$ に増加させたときの電流値は、 V_{amp} に依存せず小さい (OFF 電流、高抵抗状態)。逆に電圧を $+|V_{\text{amp}}|$ から 0 V に減少させたときは電流値が増え (低抵抗状態) かつ V_{amp} に依存して大きくなる。つまり、最大印加電圧 ($V_{\text{amp}} \equiv$ 書込み電圧) に依存して ON 電流がアナログ的に変化し、ヒステリシスの大きさが連続的に増大することが分かる。これは ON・OFF の 2 状態だけでなく、中間状態も実現できることを意味している。また、膜厚が低減するほどヒステリシスは大きくなった。以上の結果は、FTJ の電気的性質と一致する [論文(1)(2)]。

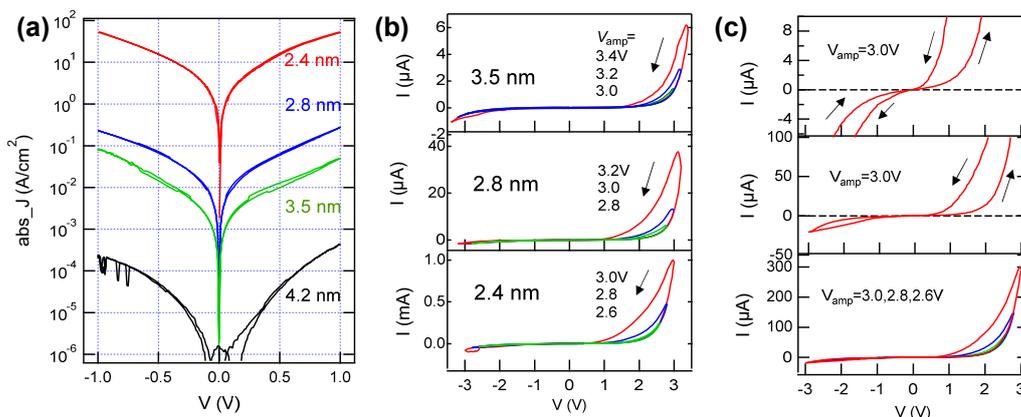


図 5. Pt/HZO (2.4~4.2 nm)/ITO 接合の電流 - 電圧特性。最大印加電圧(V_{amp})は、(a) 1.0 V、(b) 2.6~3.4 V、(c) Pt/HZO(2.4 nm)/ITO 接合：電流レンジごとの拡大図。電圧の掃引方向 (矢印) は $0 \rightarrow +|V_{\text{amp}}| \rightarrow -|V_{\text{amp}}| \rightarrow 0$ 。

本研究期間内で達成できた最小膜厚である HZO(2.4 nm)の接合[図 5(c)]では、 $|V| = 2\text{-}3 \text{ V}$ 付近だけでなく、 $|V| < 1 \text{ V}$ の低電圧領域でも、「8 の字型」のヒステリシスを明瞭に観測でき、書き込む電圧の大きさと電圧の極性に依存してトンネル抵抗の大きさが変化していることを実証した。

ON 電流値、OFF 電流値の比 (ON/OFF 比) を、ある一定の電圧(V_R)において図 5(c)から評価すると、 $V_R = +0.8$ V では 8.1、 $V_R = +0.5$ V では 5.7 となった。 V_R の低下に伴い ON/OFF 比が小さくなるのは、ペロブスカイト酸化物強誘電体(BaTiO_3 , BiFeO_3)を用いた通常の FTJ とは異なる傾向である。これは、作製した HZO 極薄膜の保持特性が低いため、時間経過に伴い ON 状態が、短時間で (測定に要する時間と同レベルの時間スケールで) OFF 状態に戻ってしまい、 V_R が低減するにつれ ON 電流が本来の値より小さくなっていると解釈できる。

HZO(2.4 nm)接合においてヒステリシスが顕著となる $V_{\text{amp}} = 3$ V ($E_{\text{amp}} = 1.25$ MV/cm)は、HZO(4.2 nm)において分極反転が完了するのに必要な電界 [$E_{\text{amp}} = 3.8$ V/4.2 nm = 0.90 MV/cm; 図 4(b)]よりやや高い(1.4 倍)。しかし、YHO 薄膜において最大残留分極を得るのに必要な電界 [図 2]を見ると、YHO (6 nm)と YHO (12 nm)でそれぞれ 8.7 MV/cm, 6.4 MV/cm であり、膜厚が半減すると約 1.4 倍高くなるという共通の傾向が見て取れる。

以上の結果から、 HfO_2 系強誘電体を用いたトンネル接合においては、単なる化学反応ではなく、強誘電性に起因して「純粋な」トンネル抵抗がスイッチングしていると結論できる。一方で高い保持特性を有する極薄膜の作製が、今後の重要な課題として明らかになった。

引用論文

- [1] 山田浩之、澤彰仁、固体物理 52, 359 (2017).
- [2] H. Yamada et al., Adv. Funct. Mater., 25, 2708 (2015).
- [3] H. Yamada et al., ACS Nano, 17, 5385 (2013).
- [4] T. S. Boscke et al., Appl. Phys. Lett., 99, 102903 (2011).
- [5] J. Muller et al., Nano Letters, 12, 4318 (2012).
- [6] T. Shimizu, et al., Sci. Rep., 6, 32931 (2016).
- [7] J. Muller, et al., J. Appl. Phys., 110, 114113 (2011).
- [8] T. Mimura, Appl. Phys. Lett. 115, 032901 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Pablo Stoliar, Hiroyuki Yamada, Yoshikiyo Toyosaki, Akihito Sawa	4. 巻 9
2. 論文標題 Spike-shape dependence of the spike-timing dependent synaptic plasticity in ferroelectric-tunnel-junction synapses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17740 -1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-54215-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Hiroyuki, Toyosaki Yoshikiyo, Sawa Akihito	4. 巻 124
2. 論文標題 Growth and ferroelectric properties of yttrium-doped hafnium oxide/indium-tin oxide polycrystalline heterostructures with sharp and uniform interfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105305 - 105305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5046866	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 澤 彰仁、山田浩之、Pablo Stoliar、豊崎喜精
2. 発表標題 BaTiO ₃ -FTJの抵抗変化メモリ効果とシナプス応用
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Yamada, Yoshikiyo Toyosaki, Akihito Sawa
2. 発表標題 Nonvolatile resistive switching memories based on ferroelectric tunnel junctions
3. 学会等名 International Conference on Nanoelectronics Strategy（国際学会）
4. 発表年 2018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
研究協力者	澤 彰仁 (Sawa Akihito) (10357171)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究部門長 (82626)	

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
---------	---------