

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05520

研究課題名(和文) Si系酸化薄膜抵抗変化材料における欠陥分布の高感度計測および精密制御

研究課題名(英文) Study on defect distribution and resistive switching behaviors of Si oxide thin films

研究代表者

大田 晃生 (Ohta, Akio)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：10553620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,900,000円

研究成果の概要(和文)：低消費電力化・高集積化可能なナノスケールメモリデバイスの創製を目指し、既存のSiプロセスと親和性が高いSi酸化膜を抵抗変化誘起材料に用いた抵抗変化型メモリを探索した。その成果として、真空準位を基準として3eVから10eVまでの幅広いエネルギー帯を分析可能な光電子収率分光(PYS)システムを構築し、Si酸化膜のエネルギーバンドギャップ内に存在する電子占有欠陥密度を高感度に定量した。また、Si酸化膜をNi電極で挟み込んだダイオードを作製し、電気抵抗スイッチング動作およびその高性能化を調べた。特に、Tiナノドットの埋め込みによる導電性パスの制御に力点を置き研究を進めた。

研究成果の概要(英文)：Resistive random access memories have been attracting much attention because of their potential as nonvolatile memory devices owing to the simplicity of their structure, low power consumption, high scalability, and fast response. Si oxides attracted our particular interest, because of their good compatibility with the current Si-ULSI technology. In this study, defect distribution and resistive switching behaviors of Si rich oxide has been studied. We have successfully developed the total photoelectron yield spectroscopy system with wide measurement energy range from ~3 eV to ~10 eV, which enables us to evaluate the energy distribution of filled electronic states in the bandgap of Si oxide with a high enough sensitivity. And also, improvement of resistive switching behaviors of Si oxide by embedding of Ti nanodots have been demonstrated.

研究分野：半導体工学

キーワード：光電子収率分光 電子状態 欠陥準位計測 不揮発性メモリ

1. 研究開始当初の背景

情報化社会の発展により ICT (Information and Communication Technology)機器の普及が進み、ユビキタスネットワーク社会の実現に向けて、情報通信の更なる高度化が期待される。しかしながら、ICT 機器の消費電力量は激増しており、これを抜本的に打開するには、主要構成部品である集積回路の消費電力および発熱量を低減する技術の確立が急務である。従来のパソコンなどの主メモリとして使用される DRAM は、電荷蓄積型メモリであり、頻繁に電荷を更新する必要がある。揮発性のある電荷の蓄積・放出を原理とするメモリではなく、可逆的な電気抵抗変化を原理とする不揮発性の抵抗変化型メモリ (ReRAM) を導入できれば大幅に消費電力を低下することが可能であり、電極/抵抗変化誘起材料/電極の単純な素子構造であるために微細化への適合性も優れる。

これまでに、電圧印加により抵抗変化が誘起される材料は、強相関電子系物質の  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (PCMO)、ペロブスカイト型金属酸化物 ( $\text{SrTiO}_3$  など) や遷移金属酸化物 ( $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}$  など) など様々である。現在ではある程度候補が絞られてきているものの、決定的な材料はまだ選出されていない。電極材料に関しては、Pt や Au などの貴金属を電極に用いて、スイッチング動作の実証をされている報告が多いが、微細加工が難しいことや希少金属で高価であることを考慮すると実用的とは言い難く、ULSI プロセスとマッチする材料系での実証が望まれる。

遷移金属酸化物を用いた ReRAM では、電気ストレス印加による電極間に酸素欠損に起因する導電性パス形成とジュール熱に起因する導電性パス消失が交互に行われる電気抵抗変化 (スイッチング動作) が、動作モデルとして広く受け入れられている。これより、抵抗変化誘起材料だけでなく電極への酸素拡散等がスイッチングに与える影響を考慮し、導電性フィラメントの形成・消失に起因する素子内の電気化学反応 (特に酸化・還元) 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。そのため、プロセス・デバイス設計の重要な指針を得るには、導電性パスと成り得る抵抗変化誘起層に存在する欠陥を高感度に分析する手法を確立し、その知見に基づく伝導特性制御が不可欠である。

2. 研究の目的

低消費電力化・高集積化可能なナノスケールメモリデバイスの創製を目指し、既存の Si プロセスと親和性が高く、広いエネルギーバンドギャップを有することから駆動電流を幅広く変調可能となる Si リッチ酸化膜 ( $\text{SiO}_x(x<2)$ ) を抵抗変化誘起材料に用いた抵抗変化型メモリを探求する。特に、(1) 光電子収率分光手法 (PYS) による抵抗変化誘起層の高感度欠陥計測技術の構築と、(2)

$\text{SiO}_x$ -ReRAM の欠陥・導電性パス制御手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

初年度と二年度目に、半導体および絶縁薄膜のエネルギーバンドギャップに相当するエネルギー位置に存在する欠陥準位密度を高感度に定量するために、従来法に比べ、真空準位より 3eV から 10V までの幅広いエネルギー帯を分析可能な PYS システム (図 1) の構築に取り組んだ。また、電子占有欠陥のエネルギー分布を議論するに必要となる電子親和力や界面ダイポールなどのエネルギーバンド構造を XPS 分析により評価する手法を深耕した。これらの測定装置の構築や評価手法の確立に並行して、 $\text{SiO}_x$  を抵抗変化層に用いた ReRAM を作製し、電気抵抗スイッチング動作を探求した。特に、Ti ナノドットの埋め込みによる導電性パス形成・消滅の繰り返し動作の制御に力点を置いて、研究を進めた。

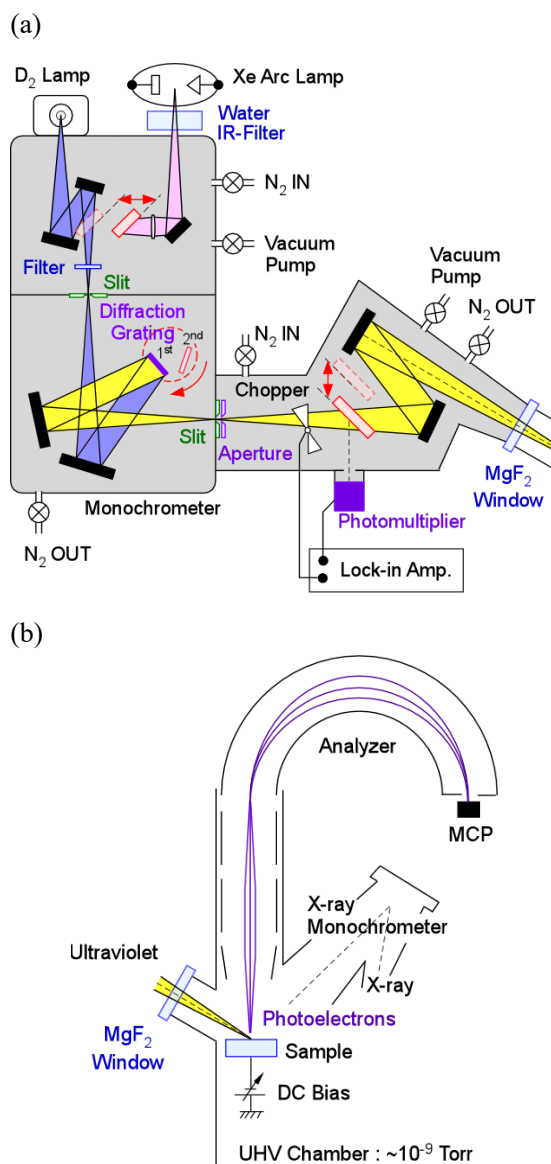


図 1. 本研究で構築した PYS 装置の概略図 (a)光源、分光器、および光学経路と、(b)試料および光電子の検出器

#### 4. 研究成果

本研究で構築した PYS システムの概略図を図 1 に示す。従来の PYS システムは真空準位より  $\sim 3\text{eV}$  から  $\sim 6\text{eV}$  のエネルギーの範囲での測定が可能であり、金属の仕事関数や有機膜のイオン化ポテンシャル、絶縁膜/Si 基板界面近傍の  $E_g$  内準位の評価に使用されている。Si 酸化物など価電子帯上端部電子状態密度分布及びギャップ内準位密度分布を観察するためには、真空準位より  $\sim 3\text{eV}$  から  $\sim 10\text{eV}$  のエネルギー帯の電子状態を計測が必要となる。そこで、連続光源のエネルギーを考慮し、励起光源には Xe-Arc ランプと重水素ランプの組み合わせを用いて、2 種類のランプ光源を数 meV の精度で単色化できるハイブリッド型の分光器を使用した。ここで、分光器内と光学経路の環境を窒素雰囲気中で満たすことで、酸素やオゾンなどによる光学吸収を抑制している。この光学系を市販の XPS 装置に接続し、 $\text{MgF}_2$  窓を通して、単色化した紫外光を超高真空下 ( $< \sim 1 \times 10^{-9}\text{Torr}$ ) に置いた試料に照射し、試料より放出された光電子を XPS の半球状アナライザーで検出する。試料表面に照射された紫外光のスポットサイズは、およそ  $1.9\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  である。光電子収率を算出するために、光学経路に配置した光電子増倍管で紫外光強度を別途測定する。また、高感度に電子状態を計測するために、光学フィルターや分光器のグレーティング、スリットサイズ等の組み合わせを変化させ幾つかの領域に分割して計測を行えるように設計した。測定中は、試料に  $-60\text{V}$  の DC 負電圧を印加する。これは、(1) 光電子放出過程における始状態のエネルギー差が収率に及ぼす影響を緩和するため及び(2) 励起光の迷光による試料以外からの光電子をエネルギー分離して、バックグラウンドノイズを減少させるためである。

構築した PYS システムを用いて、単結晶 Si(100) や 4H-SiC、熱酸化  $\text{SiO}_2$  などの Si 系材料の基礎データの収集を行った。図 2 および図 3 に異なる厚さの熱酸化  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  構造の PYS スペクトルと  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  構造のエネルギーバン

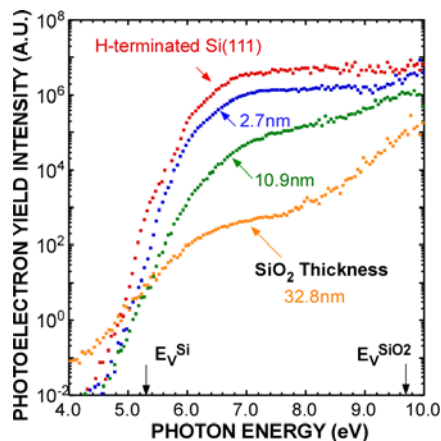


図 2. 厚さの異なる熱酸化  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  構造の PYS スペクトル

ド図を示す。実測した PYS スペクトルでは、9 桁近くのダイナミックレンジで、 $\text{SiO}_2$  の価電子帯上端近傍までの幅広いエネルギー帯からの光電子収率を実測することに成功できた。また、この実測した熱酸化  $\text{SiO}_2$  膜厚に対する光電子放出を系統的にすることで、紫外光エネルギーが  $\sim 6\text{eV}$  から  $\sim 8\text{eV}$  の領域で、その光電子脱出深さは約  $2.4\text{nm}$  であることが分かった(図 4)。さらに、電子ビーム(EB)蒸着法で形成した  $\text{SiO}_x$  では、同等の膜厚の熱酸化  $\text{SiO}_2$  と比較し、真空準位より  $4\sim 7\text{eV}$  のエネルギー領域で、1 桁以上高い電子占有欠陥が存在することを明らかにした(図 5)。

そこで、高密度の欠陥を有する EB 蒸着により形成した厚さ  $10\text{nm}$  の  $\text{SiO}_x$  と Ni 電極で挟んだ金属/絶縁膜/金属(MIM)ダイオードを Si ウェハ上に作製した。上部電極に電圧掃引をすることにより、ユニポーラ型の電気抵抗スイッチングを観測できた。このとき、低抵抗(LRS)および高抵抗状態(HRS)のどちらでも、1000 時間経過しても抵抗状態を記憶・保持することができた(図 6)。さらに、 $\text{SiO}_x$  中に形成する導電性パスの制御による抵抗

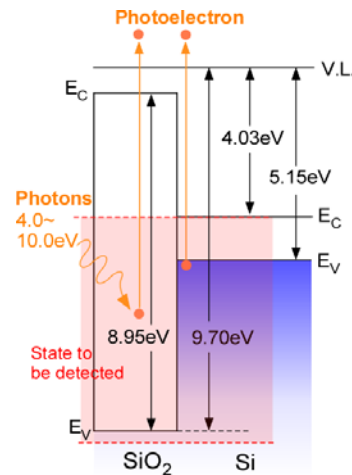


図 3.  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  構造のエネルギーバンド図と PYS スペクトル(図 2)の測定エネルギー領域

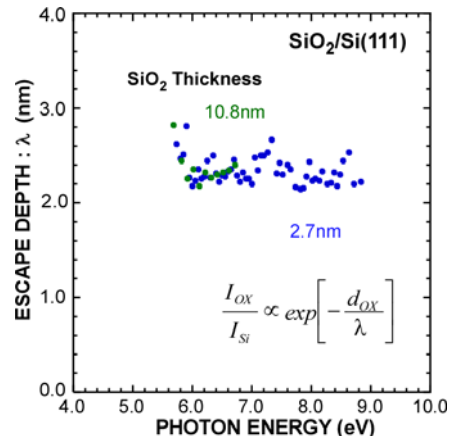


図 4. 実測 PYS スペクトル(図 2)より見積もった Si 価電子帯の光電子脱出深さのエネルギー依存性

変化動作の安定化を目指し、酸素との反応性が大きい Ti を材料に用いたナノドットの形成し、その埋め込みが SiO<sub>x</sub> の抵抗変化特性に与える影響を調べた。Ti 薄膜に表面保護膜として Ge 膜を積層し、リモート水素プラズマ処理を施すことにより、Ti ナノドットを高密度に一括形成した。さらに、SiO<sub>x</sub> に Ti ナノドットを埋め込み、Ni 電極を用いた MIM ダイオードで抵抗変化特性を調べた結果(図 7)、動作電圧のばらつきが低減したスイッチング動作を実証できた。これらの結果は Ti ナノドットの形状に起因した電界集中効果によるものと考えられ、Ti ナノドットの導入は、メモリ動作の安定化に対して有効であることを見出した。また、Ti 酸化物の比誘電率は SiO<sub>x</sub> よりも 20 倍程度大きいことから、Ti ナノドットが酸化した状態でも SiO<sub>x</sub> へ電界集中が生じ導電性パスの制御できたと考えられる。さらに、Ti ナノドット埋め込みこんだ SiO<sub>x</sub> のスイッチング動作を詳細に調べるために、定電圧および定電流の印加による電気抵抗変化を調べた(図 8 および 9)。このとき、定電圧印加による SET 動作(高抵抗化)と、定電流印加による RESET 動作(低抵抗化)を組み合わせることで、電気抵抗のスイッチングが繰り返し生じることを確認している。Ti ナノドットを用いた場合では、SET 動作に要す

る時間が大幅に減少することから(図 8)、Ti ナノドットによる電界集中に起因し、導電性パス形成が促進したと考えられる。一方、RESET 動作では、Ti ナノドットの埋め込みによる特性変化は認められないことから(図 9)、導電性パスに流れる電流によりジュール熱が発生し、それに起因して導電性パスが消失したと解釈できる。

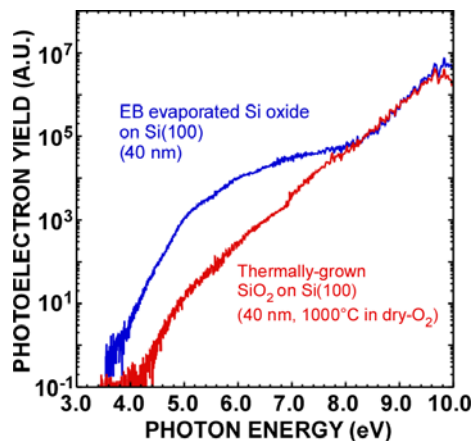


図 5. EB 蒸着および熱酸化により形成した厚さ 40nm の Si 酸化膜の PYS 分析

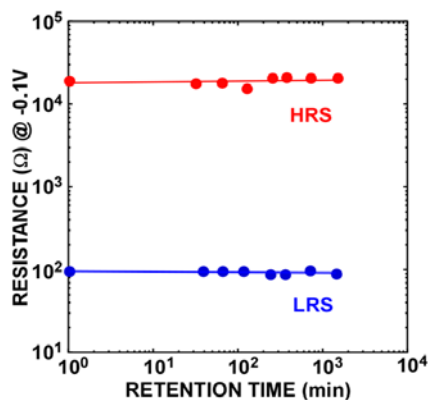


図 6. EB 蒸着により作成した Ni/SiO<sub>x</sub>/Ni ダイオードの抵抗スイッチング後における高抵抗状態(HRS)および低抵抗状態(LRS)の保持特性

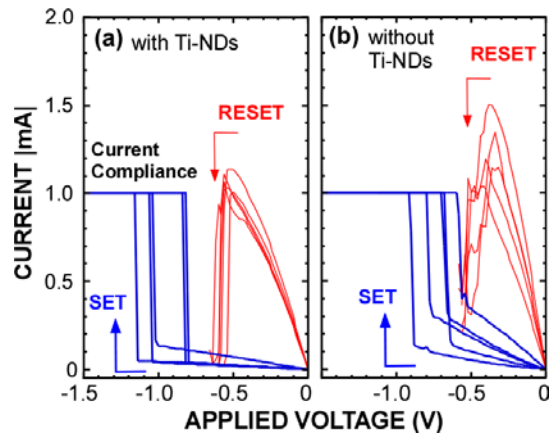


図 7. (a)Ti ナノドットを埋め込んだ SiO<sub>x</sub> および(b) SiO<sub>x</sub> 単層を Ni 電極で挟んだ MIM ダイオードのスイッチング特性. 上部電極に負電圧を掃引した際の電流変化より電気抵抗変化を調べた。

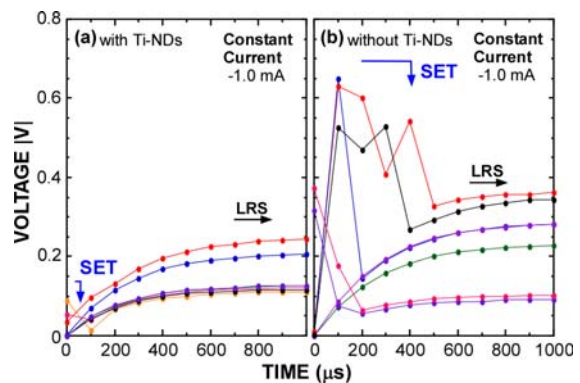


図 8. 定電流(-1mA, 1ms)を(a)Ti ナノドットを埋め込んだ SiO<sub>x</sub> および(b) SiO<sub>x</sub> 単層に印加した際の電圧の時間変化

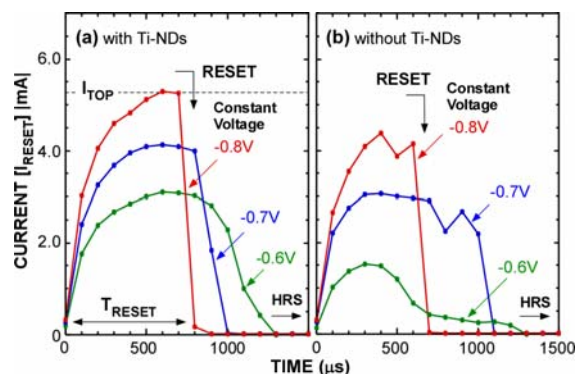


図 9. 定電圧(1.5ms)を(a)Ti ナノドットを埋め込んだ SiO<sub>x</sub> および(b) SiO<sub>x</sub> 単層に印加した際の電流の時間変化

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 10 件)

- ① A. Ohta, Y. Kato, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Resistive Switching Properties of Si-rich Oxide Embedded with Ti Nano-dots by Applying Constant Voltage & Constant Current, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, vol. **57**, no. 6S1, 2018, 06HD05 doi: 10.7567/JJAP.57.06HD05
- ② A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Energy Distribution of Filled Defects of Si Oxide Thin Films from Total Photoelectron Yield Spectroscopy, Microelectronic Engineering, 査読あり, vol. **178**, no. 25, 2017, pp. 85-88 doi: 10.1016/j.mee.2017.05.001
- ③ A. Ohta, H. Murakami, M. Ikeda, K. Makihara, E. Ikenaga, and S. Miyazaki, Potential Changes and Chemical Bonding Features for Si-MOS Diode as Evaluated from HAXPES Analysis, Microelectronic Engineering, 査読あり, vol. **178**, no. 25, 2017, pp. 80-84 doi: 10.1016/j.mee.2017.05.002
- ④ Y. Kato, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Embedding of Ti Nanodots into SiO<sub>x</sub> and Its Impact on Resistance Switching Behaviors IEICE TRANSACTIONS on Electronics, 査読あり, vol. **E100-C**, no. 5, 2017, pp.468-474 doi: 10.1587/transele.E100.C.468
- ⑤ T. Yamamoto, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Dielectric Function of Thermally-grown SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> from Energy Loss Signals for XPS Core-line Photoelectrons, Electrochemical Society Transaction, 査読あり, vol. **75**, no. 8, 2016, pp.777-783 doi: 10.1149/07508.0777ecst
- ⑥ N. Fujimura, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Valence Band Top and Electron Affinity of SiO<sub>2</sub> and Si-based Semiconductors Using XPS, Japanese Journal of Applied Physics, 査読あり, vol. **55**, no. 8S2, 2016, 08PC06 doi: 10.7567/JJAP.55.08PC06
- ⑦ Y. Kato, T. Arai, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Resistive Switching Characteristics of Si-rich Oxides with Embedding Ti Nanodots, Electrochemical Society Transaction, 査読あり, vol. **69**, no.10, 2015, pp.291-298 doi: 10.1149/06910.0291ecst

他 3 件

[学会発表] (計 46 件)

- ① A. Ohta, N. Truyen, N. Fujimura, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, Evaluation of Filled Electronic States of Epitaxial GaN(0001) Surface by Total Photoelectron Yield Spectroscopy, 2017 International Workshop on Dielectric Thin Films For Future Electron Devices –Science and Technology–, Nov. 20-22, 2017, Todaiji Temple Cultural Center (Nara, Japan)
- ② A. Ohta, Y. Kato, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Resistive Switching Properties of Si-rich Oxide Embedded with Ti Nanodots by Applying Constant Voltage and Constant Current, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 6-9, 2017, Ramada Plaza Jeju Hotel (Jeju, Korea)
- ③ N. Fujimura, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Direct Observation of Electrical Dipole and Atomic Density at High-k Dielectrics/SiO<sub>2</sub> Interface, 2017 International Conference of Solid State of Device and Materials, Sep. 19-22, 2017, Sendai International Center (Miyagi, Japan)
- ④ A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Evaluation of Energy Distribution of Filled Defects of Si Oxide Thin Films from Total Photoelectron Yield Spectroscopy, 20th Conference on Insulating Films on Semiconductors, June 27-30, 2017, Seminaris SeeHotel Potsdam (Potsdam, Germany)
- ⑤ A. Ohta, H. Murakami, M. Ikeda, K. Makihara, E. Ikenaga, S. Miyazaki, Potential Changes and Chemical Bonding Features for Si-MOS Diodes as Evaluated from HAXPES Analysis, 20th Conference on Insulating Films on Semiconductors, June 27-30, 2017, Seminaris SeeHotel Potsdam (Potsdam, Germany)
- ⑥ 大田 晃生、今川 拓哉、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、光電子収率分光法による熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 構造の電子状態計測、2018 年第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17 日-20 日、早稲田大学西早稲田キャンパス (東京都)
- ⑦ 大田 晃生、加藤 祐介、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、定電圧および定電流印加による Si 酸化薄膜の電気抵抗変化特性評価、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、2017 年 6 月 20 日、キャンパス・イノベーションセンター東京 (東京都)
- ⑧ A. Ohta, N. Truyen, N. Fujimura, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Total

- Photoelectron Yield Spectroscopy of Electronic States of GaN Surface, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, March 1-5, 2017, Chubu University (Aichi, Japan)
- ⑨ [招待講演] A. Ohta, T. Yamamoto, N. Truyen, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Total Photoelectron Yield Spectroscopy of Electronic States of Oxide Thin Films and Wide Bandgap Semiconductors, 10th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 13-14, 2017, Tohoku University (Miyagi, Japan)
- ⑩ Y. Kato, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki, Embedding of Ti Nanodots into SiO<sub>x</sub> and Its Impact on Resistance Switching Behaviors, 2016 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, July 4 - 6, 2016, Hakodate Kokusai Hotel (Hokkaido, Japan)
- ⑪ 加藤 祐介、大田 晃生、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、Ti ナノドットを埋め込んだ SiO<sub>x</sub> 膜の電気抵抗変化特性—一定電圧および定電流印加による特性制御—、2017 年第 64 回応用物理学学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日-17 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ⑫ 加藤 祐介、大田 晃生、池田 弥央、牧原 克典、宮崎 誠一、シリコン酸化薄膜の電気抵抗スイッチングおよび欠陥準位密度評価、2016 年真空・表面科学合同講演会 (第 36 回表面科学学術講演会、第 57 回真空に関する連合講演会)、2016 年 11 月 29 日-12 月 1 日、名古屋国際会議場 (愛知県)
- ⑬ Y. Kato, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Effect of Ge Stacked Layer on Ti Nanodots Formation From Metal Thin Films by Remote Hydrogen Plasma Exposure, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2016) / 9th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, March 6-10, 2016, Nagoya University (Aichi, Japan)
- ⑭ Y. Kato, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, High Density Ti Nanodots Formation and Improvement of ReRAM Characteristics by Embedding Ti Nanodots, 9th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Jan. 11-12, 2016, Tohoku University (Miyagi, Japan)
- ⑮ 加藤 祐介、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、Ti 系薄膜および Ti ナノドットを埋め込んだ SiO<sub>x</sub> 膜の抵抗変化特性評価、2016 年第 63 回応用物理学学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日-22 日、東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)
- ⑯ 加藤 祐介、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、SiO<sub>x</sub> 膜への Ti ナノドットの埋め込みがその抵抗変化特性に与える影響、電子デバイス界面テクノロジー研究会 -材料・プロセス・デバイス特性の物理- (第 21 回)、2016 年 1 月 21 日-23 日、東レ研修センター (静岡県)
- ⑰ A. Ohta, N. Fujimura, K. Makihara, and S. Miyazaki, Photoemission Study of the Electronic Structure of Si-based Materials, The first International Workshop on Advanced Nanomaterials for Future Electron Devices 2015, Nov. 7, 2015, Nagoya University (Aichi, Japan)
- ⑱ Y. Kato, A. Ohta, T. Arai, K. Makihara, and S. Miyazaki, Formation of High Density Ti Nanodots and Evaluation of Resistive Switching Properties of SiO<sub>x</sub>-ReRAMs with Ti Nanodots, 2015 International Workshop on Dielectric Thin Films For Future Electron Devices -Science and Technology-, Nov. 2-4, 2015, Miraikan (Tokyo, Japan)
- ⑲ Y. Kato, T. Arai, A. Ohta, K. Makihara, and S. Miyazaki, Resistive Switching Characteristics of Si-rich Oxides with Embedding Ti Nanodots, 226th The Electrochemical Society Meeting, Oct. 11-16, 2015, Phoenix Convention Center and Hyatt Regency (Arizona, USA)
- ⑳ 加藤 祐介、荒井 崇、大田 晃生、牧原 克典、宮崎 誠一、Ni/SiO<sub>x</sub>/Ti-Nanodots /SiO<sub>x</sub>/Ni ダイオードの抵抗変化特性評価、2015 年第 76 回応用物理学学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日-16 日、名古屋国際会議場 (愛知県)

他 26 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・助教  
研究者番号：1 0 5 5 3 6 2 0

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし