

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560029

研究課題名（和文） 抵抗変化型メモリー界面の動的ナノ構造・状態分析

研究課題名（英文） Dynamic analyses of nano-structures and states at interface of resistive random access memory

研究代表者

石井 真史 (ISHII MASASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主任研究員

研究者番号：90281667

研究成果の概要：メモリ効果としての応用が期待される巨大な抵抗変化を伴う界面の酸化・還元反応について、動的解析と制御を試みた。X線回折による結晶性評価、メモリ特性、X線反射率によるデバイスの層構造の評価、誘電緩和による構造と電気特性の相関など、統合分析を行った。界面化学反応の活性中心を生み出す核の形成制御、酸化・還元のバランスをとる複合酸化物の形成など、新しいデバイス実現へのアプローチを示した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |
| 2008年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：界面

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物薄膜に電圧を印加すると、数桁にも及ぶ巨大な抵抗のヒステリシス変化を起こす現象が注目されている。この現象を利用すれば、電圧を書き込み信号に、抵抗を読み出し信号にした抵抗変化型の不揮発メモリ (Resistive Random Access Memory; ReRAM) を作製出来る。ReRAM は構造が簡単なことから集積度に優れ、しかもアクセススピードが極めて速いことから、高集積・高速度を兼ね備えたユニバーサルメモリーとなる事が期待される。実際、サムソンや富士通など国内外の半導体企業が精力的に実用化を目指している。

ところが応用面が華々しい脚光を浴びているにもかかわらず、電圧によって起こる抵抗のヒステリシス変化の根本原理は全く分かっていない。根本原理の理解なくしては、社会的要請（例えば扱いやすく環境・資源的にも優れた材料の選択、よりアクセススピードの高い材料の選択など）に対応できず、早晚立ち遅れることになる。企業によるメモリ開発の過当競争を背景に基盤研究が遅れている代表例であり、科研費の支援の元で基礎研究を進め、機構を解明することが急務である。

2. 研究の目的

ReRAM の原理を理解するにあたり、鍵となるのは界面化学反応と考えられている。ReRAM のメモリ効果が多くの酸化物で得られていることから、電圧印加による酸化物の分解および酸素の放出、電極側での放出酸素の受容が理解すべき界面反応過程と言える。

更に、このような界面化学反応の理解と並行して、反応の制御を行う必要がある。メモリ効果の発現機構の理解のみでは、実際のデバイス作製に直接寄与するものではない。メモリ効果の機構が酸素のやり取りに起因するのであれば、どのようにそれを制御するかの指針なしには、技術的な進展はありえない。

本研究では、ReRAM の金属/酸化物界面化学反応について、電気特性との対応、動的な反応状態の解析、界面構造との対応、化学状態の非破壊観測などを統合的に解析した。更に界面化学反応の制御を目指した複合酸化物の導入までを範疇に収め、新しいデバイス材料の可能性を示した。

3. 研究の方法

(1)系の選択－現象論からの脱却

酸素の移動の制御の為には、酸素を放出しやすい酸化物と、逆に放出を制御する材料を組み合わせることが合理的であろう。本研究では、酸素を放出しやすい物質として酸化イットリウム (Yttria, Y_2O_3) を、放出を制御する物質として酸化セリウム (Ceria, CeO_2) を考えた。 CeO_2 は自動車触媒に見られるように、酸素が少ない状況では酸素を放出し、逆に酸素が過剰な時には酸素を吸入する特性がある。従って、これらの複合酸化物では、界面における酸素放出量が調整可能と期待される。

更に、これらの酸化物から放出された酸素を受け取り、保持する役を果たす金属電極についても、然るべき考えに基づいた選択が必要である。ここでは敢えて酸化しない (酸素を保持しない) 金 (Au) を金属電極に選び、基本の組み合わせを Au/Y_2O_3 とした。メモリ動作からすると一見正反対の考え方を採用することの狙いは、金属/酸化物界面に「行き場のない酸素」を作り出すことにある。すなわち酸素移動の素過程を観測しやすいように強調することで、現象の理解を助け、それに基づいて実用化への指針を得ようというわけである。

こうした極端な条件を持つ Au を取り上げる一方で、プラチナ (Pt) を比較用の金属電極として採用した。Pt による酸素の保持は、以下に示す通り、最適条件ではないにせよデバイスの動作を保証する。この比較試料は、議論の妥当性を示すのによいであろうし、最適金属種の選択に指針を与える可能性がある。

(2)試料作成

酸化物は、有機金属分解法 (Metalorganic decomposition, MOD) 法またはマグネトロンスパッタリング法によって Si 基板上に作製した。MOD コート剤は高純度化学社製である。これらの酸化物薄膜上に電極層として Au または Pt をスパッタリング法によってコーティングした。

(3)試料評価

ReRAM の界面化学反応の理解のために、3 (2)で述べた試料に以下に概略を述べる評価法を適用した。

①薄膜 X 線回折法

成膜した酸化物について、薄膜 X 線回折法 (X-ray diffraction, XRD) で結晶情報を得た。今回作製した膜は大変薄いために、極めて浅い角度で X 線入射を行い表面付近での感度を高めた。in-plane XRD と呼ばれる手法であるが、以下、XRD と表記した場合はこの手法を指す。XRD の結果から、ReRAM の界面反応の活性中心の元となる核 (微小凸) の形成条件は、成膜温度で制御できることを示す。

②電圧－電流 (I-V) 特性

メモリデバイスとしての動作を評価するため、電圧－電流 (I-V) 特性を測定し解析した。酸化する (酸素を保持する) Pt と酸化しない Au を電極として選んだ場合、それぞれのメモリ特性は極めて特異な振る舞いをする。

③X 線反射率測定

実際のメモリの金属/酸化物層構造と界面を X 線反射率測定 (X-ray reflectivity, XRR) で非破壊評価した。本手法は、XRD と同様に浅い入射角を用いるが、期待するのは結晶構造による回折ではなく、表面から数 10nm の層構造からの X 線反射に含まれる干渉効果である。反射率に見られる干渉振動の周期は膜厚を反映し、振動振幅は膜の表面平坦性や界面拡散などを反映する。

④誘電緩和測定

項目②で I-V 特性について述べたが、これは、電気特性と界面の構造を一対一対応させるものではない。ここでは伝導特性と界面構造の相関をとるために、誘電緩和測定を行った。誘電緩和とは、交流電界を試料に印加し、界面における電荷蓄積の動的な過程 (分極) を静電容量と伝導度から分析する手法である。都合の良いことに、ReRAM の層構造は、XRR と誘電緩和双方にとって理想的な構造である。XRR は X 線の干渉特性によって界面に敏感であったのに対し、誘電緩和は界面における正負電荷の相殺過程に起因する動的な分極変化を計測するために、やはり界面に敏感になる。光と荷電粒子、二種の異なるプローブによって同一の観測対象である界面を見ることは、統合解析をする上で大きな

意味がある。

4. 研究成果

以下に、3 (3)で列挙した試料評価を駆使して得られた界面反応の解析と、制御に関して得られた成果の概要を順に述べてゆく。紙数の関係で結論のみの記述が多いが、詳細は、別途発行の報告書も参照していただきたい。

(1)Y₂O₃成膜特性と界面核制御

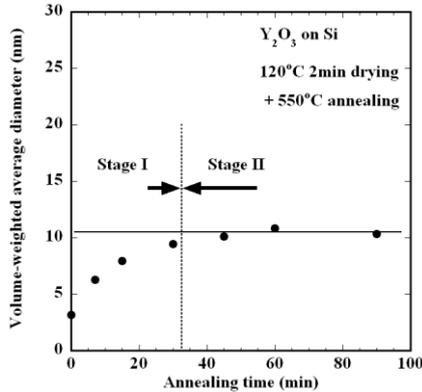


図 1. MOD 法で形成した Y₂O₃ 薄膜内の粒径 (体積加重平均直径) の熱処理時間依存性

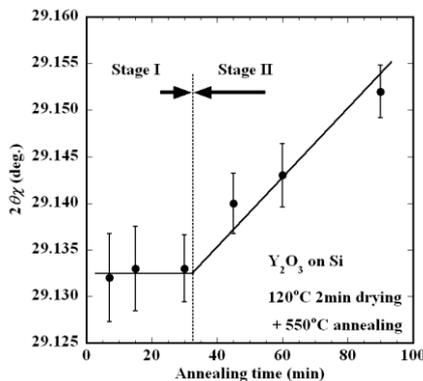


図 2. MOD 法で形成した Y₂O₃ 薄膜の(222) 回折角の熱処理時間依存性

今回酸素放出物質として形成した Y₂O₃ 薄膜は多結晶である。MOD 法で作製した多結晶膜は、以下に述べるとおり、結晶化のための熱処理時間 (熱処理温度は 550°C 一定) に対して興味深い特性を示す。

図 1 は MOD 法で形成した Y₂O₃ の結晶粒径の熱処理時間依存性である。この図は、MOD 法において Y と O の前駆体ネットワークが熱処理によって Y₂O₃ 微結晶粒を形成し、それらが時間とともに次第に大きくなる様子を示している。ここで粒径は XRD の(222) ピークの半値幅から求めた。この図からわかるように、熱処理時間 30 分までは結晶粒径は増大するが、それ以上では大きくならない。一方、図 2 は同じ(222)ピークの回折角を熱処理時間に対してプロットしたものである。図

1 と比較してみると、粒径が一定値になった後は、熱処理により回折角が高角側にシフトする様子が見取れ、結晶粒内に歪が蓄積されることが分かった。更に原子間力顕微鏡による観測結果から、結晶粒が大きくなりぶつかり合う結果として歪が生じ、それを緩和するために結晶粒が試料表面上に押し上げられて凹凸を形成してゆく事が分かった。この凹凸は次で議論するとおり、ReRAM の特性を発現する化学活性点の核になると思われる。すなわち MOD 法の熱処理時間で界面化学反応の核の形成 (密度や高さ) を制御できることが分かる。

(2)I-V 特性

①Pt/Y₂O₃ 系

この系の界面の活性化を行うために、バージン試料にバイアス電圧を印加する必要がある。これは”Forming”と呼ばれており、酸化・還元のための反応活性中心を界面に形成するプロセスと考えられる。具体的には界面において核 (凸部) が存在すれば、Forming によってこれらの核に選択的に高電界が加わり、反応活性中心に変化する。Forming が上手く行った場合、図 3 に示すとおり、ReRAM に固有な抵抗のヒステリシスが見られる。この核がない場合は、ReRAM の特性は不安定になる。4 (1)で述べた通り、熱処理時間により、反応活性中心の元となる核の生成が制御できる事は重要である。

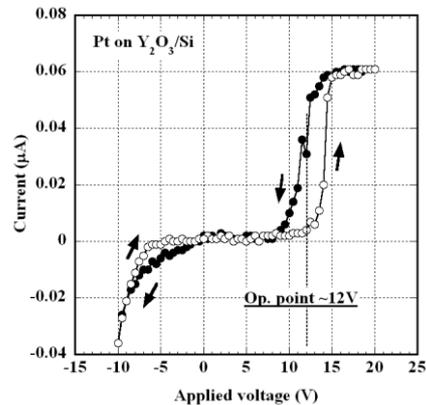


図 3. Forming 後の Pt/Y₂O₃ 系のヒステリシス特性

②Au/Y₂O₃ 系

電極に Pt の代わりに Au を採用して界面に「行き場のない酸素」を作ると、抵抗のヒステリシス特性は大きく変わる。図 4(a)は Forming により界面に Y₂O₃ 反応活性中心を形成した直後の I-V 特性 (正バイアス) を示す。この特性は図 3 の正バイアス側と良く似ている。しかし、バイアスの昇降を繰り返すと図 4(b)のように、この特性は水平軸に沿って傾く。あきらかに「行き場のない酸素」は界面を抜け出し、非可逆過程となって I-V 特

性にこうした劣化をもたらす。実際、電子顕微鏡による表面観測では、電極が部分的に破れて、酸素が抜け出した跡が確認された。

①②の系での反応モデルを書き下すと、
 $Pt + Y_2O_3 \leftrightarrow PtO_2 + Y_2O$ ①

$Au + 2Y_2O_3 \rightarrow Au + 2Y_2O + 2O_2(g)$ ②
 となる。ここで②の $O_2(g)$ が酸素の抜け出しに対応していると思われる。一方①については Pt が酸素を保持し、容易には酸素は抜けない。従って①については可逆 (\leftrightarrow) ②については不可逆 (\rightarrow) 反応となる。

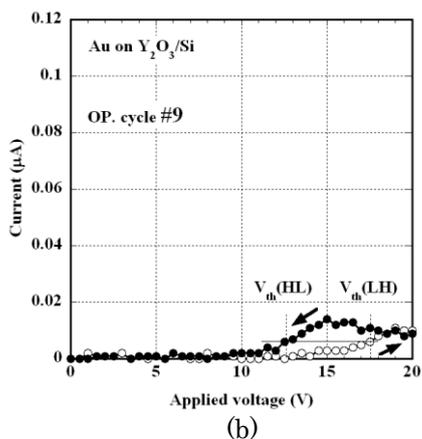
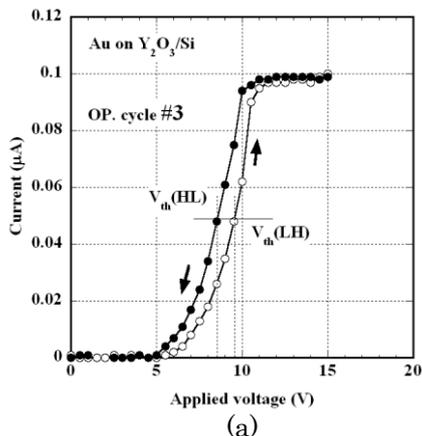


図4 (a)反応活性中心形成直後の Au/Y₂O₃ の I-V 測定。(b)酸素放出による同特性の劣化

(3) 界面の変性過程の動的観測

これまでに Au/Y₂O₃ の系で見てきたような、「行き場のない酸素」の様子は、XRR と誘電緩和によって観測できる。

図5は、Au/Y₂O₃ を 100°C という極低温で熱処理したときの XRR の時間変化である。この図において、3° 付近までの低角度側で比較的振幅が大きく長周期の振動構造が上層部の Au の干渉に起因し、高角度側の振幅が小さく短周期のものが下地の Y₂O₃ での干渉に起因する。低温熱処理時間とともに Au から Y₂O₃ への干渉の切り替わる角度 (臨界角) が大きくなってゆく事が分かる。こうした変化は Pt/Y₂O₃ の系では見られなかった。この

事は明らかな界面状態の変化を示し、Au と Pt の反応性の違いに起因するものといえる。更に興味深い事は、この界面状態の動的変化が誘電緩和測定でも追跡可能なことである。そのことを示したのが、図6である。

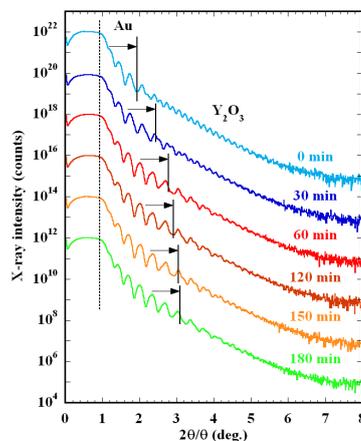


図5 Au/Y₂O₃ の XRR の低温熱処理時間依存性

図6は印加する交流電源の周波数に対する静電容量と導電率の変化を示す。横軸の周波数の上昇に伴って、左上から右下に下降する特性が静電容量、左下から右上へ上昇するのが導電率である。いずれの特性を見ても二種類の誘電緩和 (二段の階段状特性) が低温熱処理時間によって変化し、Au/Y₂O₃ の反応による大きな状態変化を反映している。特に、この特性が図5の XRR で見た界面の構造変化に対応していることは注目に値する。すなわち誘電緩和の低温熱処理時間依存性は、界面での構造変化に伴う電荷の蓄積状態の変化を反映していると結論付けられる。

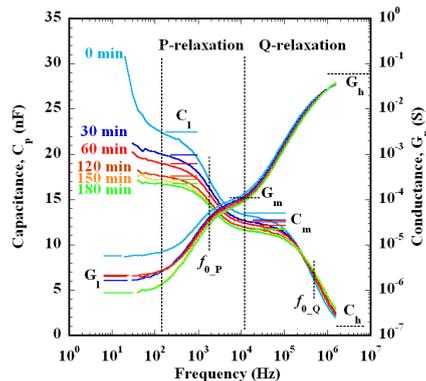


図6 Au/Y₂O₃ の誘電緩和特性の低温熱処理時間依存性。図5と特性変化が対応する。

誘電緩和の詳細な解析結果から、次のような結論が導かれた。(a)界面近傍の極薄い低密度の Y₂O₃ 層が、熱処理と共に酸素の脱離を起し単純に減少していく。(b)この酸素脱離の結果として Y₂O_x の欠陥層が出来上がる。(c)この欠陥部分では電荷の捕獲と放出が繰り返され、このホッピングが変位電流となるため、

高周波で伝導性が高くなる。これらの結果は、(2)の議論と整合しており、「行き場のない酸素」に起因する界面反応現象が、動的に追跡でき、機構にまで踏み込めたといえる。

(4) 複合酸化膜の形成

当初の計画通り、酸素の移動の制御の為に Y_2O_3 と CeO_2 の複合酸化物の形成を試みた。複合膜の形成の仕方は、一様混合と不均一混合が考えられる。前者の一様混合の場合は、結晶構造が CaF_2 型か Mn_2O_3 型のどちらをとるか、後者の不均一混合の場合は、層構造(単層・多層)と面内構造のどちらをつくるかなど、「複合」の仕方は多様である。

一例として、MOD 法の出発材料である有機混合液を調合し、塗布と焼成することで複合酸化物薄膜を形成し、XRD を測定した結果を図 7 に示す。結晶構造の分離がしやすい高角度の (220)_C 回折ピークを拡大している。このときの各溶液の濃度は CeO_2 が 0.3 mol/l、 Y_2O_3 が 0.1 mol/l とし、これらの混合比を変えている。 $Y_2O_3:Ce = 2:1$ より小さな混合比では CaF_2 構造で格子定数は CeO_2 に一致する。一方 Y_2O_3 の混合比を上げてゆくと、 CaF_2 から Mn_2O_3 構造に変化する事が分かる。 $Y_2O_3:Ce = 4:1$ がちょうどその境に当たるが、XRD のピークから見る限り、均一混合に近いと予想される。しかし、その局所構造は今のところ明らかではなく、今後の解析が必要である。

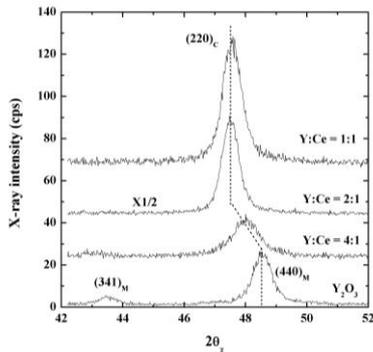


図 7 MOD 法による複合酸化物の形成

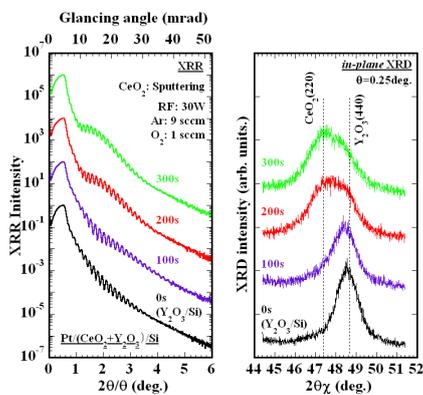


図 8 スパッタリングによる複合酸化膜形成

一方で、スパッタリングで意図的に不均一な構造を作ることも可能である。一例として Y_2O_3 膜上に、 CeO_2 膜をスパッタ堆積した場合の XRR と XRD を図 8 に示す。このとき、スパッタ時間を 0 秒 (Y_2O_3 膜のみ) から 300 秒まで変化させている。スパッタ時間の増大とともに、XRR に CeO_2 の極薄膜形成に起因する大きなうねりが発生し、XRD では $Y_2O_3(440)$ よりも若干低角に $CeO_2(220)$ 回折ピークが重なってくる。図 7 の均一構造との各特性の違い、およびこれらの作りわけが、デバイス応用上重要である。

現在のところ、ReRAM 動作特性を決定する酸素のやり取りに、図 7 の均一複合酸化膜が有利か、それとも図 8 の不均一層状複合酸化膜が有効かの結論には達していないが、今後、こうした複合化による界面反応の積極的な制御が必要になるであろう。

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 4 件)

- ① M. Ishii, N. Ikeda, D. Tsuya, and K. Sakurai, “ Y_2O_3 Thin Film Deposited by Two-step Process and Its Resistance to Halogen Plasma”, Materials Science and Engineering A (印刷中) (査読有) .
- ② M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, “Nucleation Expansion and Compression of Y_2O_3 nano-crystals: Crystallogensis in Annealing Process of Metalorganic Decomposition Method”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 33 (2008) 583 (査読有) .
- ③ M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, “Chemical Data Writing into Metal/oxide Interface: Characterization of Low Dimensional Interface Reactions by I-V Measurements”, MRS Proceedings, 1056E (2007) HH11-64-1 (査読有) .
- ④ M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, “Application of x-ray reflectivity measurement to monitoring of chemical reactions at 'buried' interface”, Journal of Physics: Conference Series, 83 (2007) 012014-1 (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 石井真史、池田直樹、津谷大樹、桜井健

- 次、“二段階プロセスで成膜したイットリア薄膜の結晶性とフッ素系ハロゲンプラズマ耐性”、第 26 回希土類討論会、2009 年 5 月 28 日、札幌 北海道。
- ② 石井真史、池田直樹、津谷大樹、桜井健次、“二段階プロセスによる Y2O3 薄膜の堆積とそのハロゲンプラズマ耐性”、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日、つくば、茨城
- ③ M. Ishii, N. Ikeda, D. Tsuya, and K. Sakurai, “Y₂O₃ Thin Film Deposited by Two-step Process and Its Resistance to Halogen Plasma”, 2008 European Materials Science Society Fall meeting, 15th September 2008, Warsaw Poland.
- ④ M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, “Low temperature chemical reaction at gold/yttria interface characterized by dielectric relaxation measurement”, International Materials Research Conference, 9th June 2008, Chongqing, China.
- ⑤ 石井真史、中尾愛子、桜井健次、“金属/Y₂O₃ 界面における低温化学反応：誘電緩和による評価”、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008 年 3 月 27 日、船橋市 日本。
- ⑥ M. Ishii, A. Nakao, K. Sakurai, “Thermal and electric data writing into metal/oxide interface: 2D reactions at metal/yttria interface observed by x-ray”, 2007 MRS Fall Meeting, 26th November 2007, Boston USA.
- ⑦ M. Ishii, A. Nakao, K. Sakurai, “Observation of soft reaction at metal/oxide interface with X-ray reflectivity”, 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 12th November 2007, Tokyo Japan.
- ⑧ 石井真史、中尾愛子、桜井健次、“金属/Y₂O₃ 界面化学反応過程の構造および化学分析”、第 68 回応用物理学学会学術講演会、2007 年 9 月 4 日、札幌市 日本。
- ⑨ 石井真史、“埋もれた界面の化学反応を利用した電子デバイスへの X 線反射率測定への応用”、埋もれた界面の X 線・中性子線に関するワークショップ 2007、2007 年 7 月 22 日、仙台 日本。
- ⑩ 石井真史、桜井健次、“有機金属分解法によって作製した Y₂O₃ 薄膜の X 線反射率測定”、第 24 回希土類討論会、2007 年 5 月 17 日、福岡市 日本。
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
石井 真史 (ISHII MASASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主任研究員
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし