

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02178

研究課題名(和文) 界面ダイポール変調の抵抗変化型メモリ応用とスイッチング機構の解明

研究課題名(英文) Two-terminal resistance change memory based on interface dipole modulation

研究代表者

宮田 典幸 (Miyata, Noriyuki)

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・研究主幹

研究者番号：40358130

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)：本研究は、薄い酸化膜の積層構造から観察された界面ダイポール変調(IDM)現象を応用した二端子MIM抵抗変化メモリのデバイス試作・評価、およびIDM機構の理解を目的としている。界面変調層として1分子のTiO₂を導入したHfO₂/SiO₂/HfO₂積層構造のMIMデバイスを作製し、1桁以上の抵抗変化が起こること、および非対称トンネル障壁を採用することでセクター機能とて有望な整流作用が得ることを実証した。MIMデバイスのHAXPES測定からは、電圧印加によってMIM構造中のポテンシャルおよびTi原子近傍の化学結合状態が変化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面ダイポール変調(IDM)は、本代表者が提案した独自のメモリ機構で、シリコン半導体デバイスとの材料的親和性の良さが利点であり、実際、Si MOS FETを用いた三端子デバイスとしてのメモリ動作が実証されている。一方、新規メモリの研究としてはクロスバー構造を前提とした二端子型メモリが活発であり、本提案のIDM積層構造による抵抗変化と整流作用を実現できれば、産業応用上のインパクトも高いと期待される。また、IDM変調動作の起源は十分に理解されているとは言い難く、デバイス構造中で起こっている現象を実験的に把握する研究が望まれていた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the interfacial dipole modulation (IDM) phenomenon observed from the oxide/oxide stack structure was applied to a two-terminal metal-insulator-metal (MIM) resistance change device. An MIM device with an HfO₂/SiO₂/HfO₂ stack structure with a 1-MLTiO₂ modulation layer was fabricated and the resistance change characteristics were demonstrated. We have also demonstrated that current rectification, which is useful for selector functions, can be achieved with an asymmetric tunnel barrier formed by an asymmetric HfO₂/SiO₂/HfO₂ stack structure. Hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) measurements of the IDM MIM device revealed that the electrostatic potential of the oxide layers and the chemical bonding around the Ti atoms changes by applying voltage.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：不揮発性メモリ 界面ダイポール 抵抗変化メモリ 酸化膜 X線励起光電子分光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

界面ダイポール変調 (IDM: interface dipole modulation) は、本代表者が考案した不揮発メモリのためのポテンシャル変調機構であり[引用論文]、MOS FET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) のゲート積層構造に組み込むことで、フラッシュ型メモリとして動作させることができる[引用論文]。MOS FET 型メモリの実験では、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 積層構造中の界面に変調層と呼ばれる 1 分子層程度の TiO_2 を挟み込んだ構造が採用されており、酸化膜中の電界強度と方向に応じて $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 界面近傍のポテンシャル分布が変化することで MOS FET の閾値が変化すると考えられている。 HfO_2 と SiO_2 は、Si MOS デバイスの一般的なゲート絶縁膜であることから、IDM メモリの量産製造への移行が他の新規メモリに比べて容易であると期待される。一方、IDM メカニズムに関しては報告例が少なく、十分に理解されているとは言い難い。デバイス内部で起こる電圧誘起の構造変化を、その場観察でとらえることができれば、メカニズム解明に繋がると期待される。

半導体産業として最も成功している不揮発メモリは、NAND フラッシュメモリである。近年、携帯端末やデータセンターのストレージ装置としての利用が急拡大し、世界市場は 5 兆円に迫る勢いである。一方、最先端メモリの研究としては、Resistive Random Access Memory や Phase Change Memory (PCM) の二端子抵抗変化型メモリが活発であり、量産製品も投入され始めている。二端子メモリの最大の魅力は、クロスポイント構造による大容量化であり、実際、クロスポイント型 PCM メモリが製品化されている。クロスポイント構造においては、データ読み出し時に隣接するメモリセルを流れる漏れ電流を遮断する必要があるため、セクターと呼ばれる電流制限素子をメモリセルと直列に配置する構造が採られる。セクター素子としては、シリコンおよび化合物半導体の PN 接合ダイオード、 VO_2 などを用いた金属・絶縁体相転移素子、カルコゲナイド材料などを用いたオポニック閾値スイッチ素子が提案されている。一方、微細化の観点では、メモリ・セクターの積層構造は薄い方が有利となるが、現状、50 nm 程度が限界と言われている。究極的には、同一デバイスがメモリとセクター特性を有するのが理想であり、本研究でも同様のデバイス構造を目指すこととした。

2. 研究の目的

(1) $\text{HfO}_2/1\text{-ML-TiO}_2/\text{SiO}_2$ IDM 構造を組み込んだ MIM デバイスを試作し、抵抗変化が起こることを確認するとともに、パルス応答や繰り返し特性などの基本的なメモリ特性を取得する。異なる厚さの上下 HfO_2 膜を配置することで、非対称なトンネル障壁を形成し、メモリ構造と同一素子でセクター機能(自己整流作用)を実現する。以上のメモリ・整流特性がクロスポイントメモリアレイとして有用であることを示す。また、酸化膜積層構造の薄膜化としては総厚 10 nm 以下を目指し、同一のデバイスで 1 桁以上の抵抗変化と 1 桁以上の整流作用を実現する。

(2) IDM メカニズムの理解を目的として、電圧印加 HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて IDM MIM デバイス中のポテンシャルおよび化学結合状態を調査する。過去に IDM MOS デバイスの HAXPES 測定を行っており、MOS 構造から得られた光電子スペクトルの解析を進めつつ、MIM デバイスの結果と比較することで IDM メモリの起源を探る。

3. 研究の方法

(1) IDM 構造を構成する HfO_2 、 SiO_2 および TiO_2 は、電子線蒸着法[引用論文]を用いて下部電極膜上に堆積した(TiN または TaN)。酸化膜堆積中の基板加熱は行わず、堆積後に後熱処理(PDA: post deposition annealing, 300-400 °C, O_2/Ar 雰囲気)を施すことで酸化膜中の欠陥を低減した。IDM 積層構造を形成後、電子線蒸着法を用いて約 50 nm の Ir 上部電極を形成し、MIM デバイスとした。また、一部の試料では、上部電極形成後に Ar 雰囲気中で PMA (post metallization annealing) を施した。

(2) 印加電圧 HAXPES 測定は、Spring-8 の BL47XU ライン($h\nu = 7940$ eV) を用いて行った。上部 Ir 電極下の IDM 積層構造から放出される光電子を検出するため、光電子の脱出深さを考慮して、Ir 電極膜は約 15 nm とした。MOS キャパシタ試料としては、Ir 電極 / 2-nm- HfO_2 / 1-ML TiO_2 / 10-nm- SiO_2 / n-Si 構造を用い[引用論文]、MIM デバイスとしては前述(1)の条件で Ir 電極 / 3-nm- SiO_2 / 1-ML TiO_2 / 4-nm- SiO_2 / TaN 電極構造を作製した。また、微小なピーク変化を比較するため、表面 Ir 電極表面の価電子帯の工

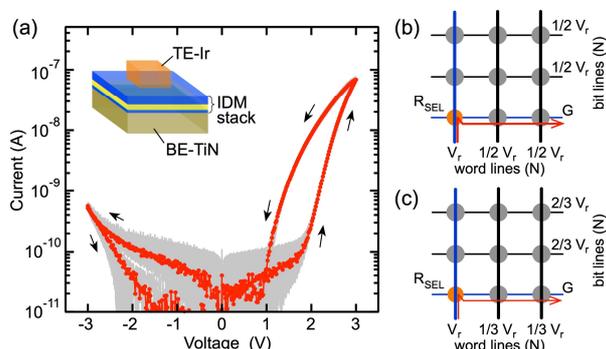


図1 (a) $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/1\text{-ML TiO}_2/\text{HfO}_2$ IDM MIM デバイスの I - V 特性. (b) クロスポイントメモリアレイの $1/2 V_t$ 電流読み出し方式, (c) $1/3 V_t$ 電流読み出し方式.

エネルギーを揃えて各光電子スペクトルの変化を注意深く比較した。

4. 研究成果

(1) 4-nm-HfO₂/2.5-nm-SiO₂/1.5-nm-HfO₂ IDM MIM デバイスの電流-電圧(I-V)特性を図 1 (a) に示す [引用論文]。正電圧側で反時計回りの電流ヒステリシスが観察されており、抵抗変化が起こることがわかる。図中の灰色線は 100 サイクルの繰り返し動作を示しており、電流ループは極めて安定している。ここで、読み出し電流を $V_r = +1.5$ V と仮定すると、高電流(SET)と低電流(RESET)の比は一桁以上となっている。一方、負バイアス側の電流値は低く抑えられており、整流作用が得られている。 $V_r = +1.5$ V の SET 電流と -1.5 V の電流を比較すると、一桁以上の電流差となる。また、 $+1$ V 付近の SET 電流特性は急峻な電流変化を示しており、このような非線形の電流変化は、セクター機能として利用できることが知られている。同様の抵抗変化と整流作用が同一基板の電極面積の異なるデバイスから安定して観察されており、上部電極の面積依存性を調べたところ、SET 電流は電極面積に比例して増加することがわかっており、メモセル全面が電流変化を支配していると言える。一方、RESET 電流の電極面積依存性は小さく、酸化膜中の欠陥起因のリーク電流が主成分であると推測された。

以上のメモリ・整流特性のデバイスを $N \times N$ クロスポイント構造に組み込んだ際の読み出し電流マージンを見積もった。クロスポイントアレイの電流読み出し方式としては、種々の提案があり、本メモリの整流作用および非線形性を活かせる方式として、 $1/2 V_r$ 方式 および $1/3 V_r$ 方式が知られている [図 1 (b), (c)]。ここで、図 1 の赤線 (50 サイクルの平均電流) から見積られる $+V_r$ および $-V_r$ の SET および RESET 電流を用いる。10% 読み出し電流マージンを仮定すると、 $1/3 V_r$ 方式では 7 kbit、 $1/2 V_r$ 方式では 19 kbit のメモリアレイまで読み出しが可能であると見積られた。以上の考察より、本提案の IDM MIM メモリがクロスポイントメモリアレイとして応用できる可能性を有すると考えている。

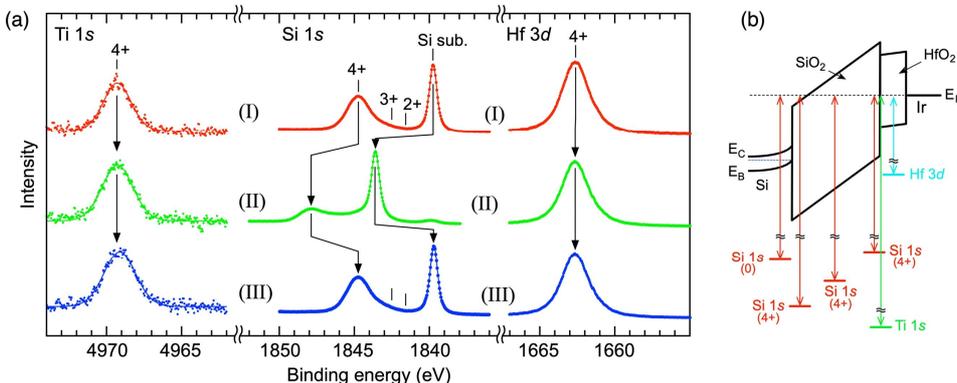


図2 (a) HfO₂/1-ML TiO₂/SiO₂/n-Si MOS キャパシタの HAXPES 測定結果. (I) 0 V, (II) -5 V, (III) -5 V 印加後に 0 V に戻した後の光電子スペクトル. (b) 電圧印加によって起こるバンド傾き.

(2) MOS キャパシタ試料から得られた Hf 3d, Si 1s, Ti 1s 光電子スペクトルを図 2 (a) に示す [引用論文]。図中(II)に示した -5 V 印加時は、(I)の 0 V に比べて Si 1s スペクトルに大きな変化が認められる。ここで、電圧印加による MOS 構造中のバンド変化は、図 2(b)のように推測され、Ir 電極が接地されているため、上部電極に近い HfO₂ と TiO₂ のポテンシャル変化は小さいと予想される。また、誘電率が小さな SiO₂ のバンド曲がりが大きくなることも、実験結果と一致する。一方、Si 1s スペクトルの変化は複雑である。Si 基板のピークシフトは 4 V を超えているが、印加電圧の 5 V より小さく、シリコン基板の表面バンド曲がりを反映していると考えられる。SiO₂ のスペクトルは、形状が明らかに変化しており、Si 酸化物と Si 基板の強度比も変化しているように見える。これは、図 2 (b) のバンド曲がりから説明でき、表面側の SiO₂ 領域から放出される光電子は、SiO₂ の光電子であるにもかかわらず、Si 基板の結合エネルギーに近いエネルギーで検出されることになる。実際は、傾いた SiO₂ 膜から放出される光電子の積分となるため、スペクトル形状が変化することとなる。以上のように、MOS キャパシタか

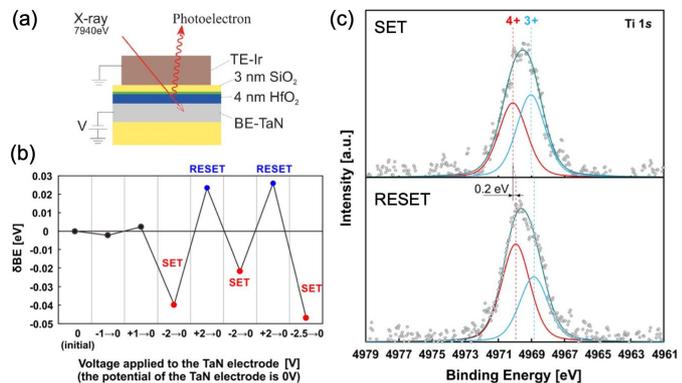


図3 SiO₂/1-ML TiO₂/HfO₂ MIM 構造の HAXPES 測定. (a) 測定試料の構造. (b) Si 1s ピーク結合エネルギーの電圧依存性. (c) SET および RESET 状態の Ti 1s 光電子スペクトル.

らの光電子の解釈は複雑になるが、バンドの変化を考慮すれば、十分に説明できる結果であると言える。

より解釈が容易な MIM デバイスの HAXPES 測定結果からは[図 3(a)], 詳しい内部構造の変化を調べることが可能である [引用論文]。MIM の測定では、まずは、電圧が MIM 内部の酸化膜に適切に印加されていることを確認するため、Hf 3d 光電子スペクトルのピークエネルギーおよび半値幅の電圧依存性を丹念に調べた。酸化膜のバンドの傾きと矛盾のない電圧依存性が得られており、適正な電圧が印加されていると判断された。次に、電圧印加後に 0 バイアスに戻した際のスペクトル変化に着目した。ここで、MIM デバイスにメモリ機能がなければ、0 バイアス状態で常に同じスペクトルに戻るようになるが、実際には、各光電子スペクトルのピークエネルギーに僅かな違いが認められた。図 3(b)は、Si 1s ピークの結合エネルギーのシフト[$BE = Si\ 1s - Si\ 1s(\text{initial})$]を示した結果である。-2 V 印加後は[SET]、初期状態よりも負結合エネルギー側へシフトし、+2 V 印加後は[RESET]、正結合エネルギー側へシフトしている。この結果は、TiO₂ 近傍の界面ダイポールの変化で説明でき、また、MOS 型 IDM デバイスから観察されている 0.3 eV 程度の変調量ともおよそ一致する。さらに、SET 状態と RESET 状態の Ti 1s スペクトルに明らかな違いが観察され [図 3(c)]、サブオキサイド(3+)の成分比が電圧印加で増減している。すなわち、Ti 原子近傍の結合状態の変化が HfO₂/SiO₂ 界面近傍のポテンシャル分布の変化を誘起することで IDM 動作が起こっていると推測される。

< 引用論文 >

宮田典幸、不揮発性記憶素子、特願 2018-194268 (特許第 6472149 号)。

N. Miyata, Sci. Rep. **8**, 8486 (2018).

N. Miyata, Materials **5**, 512 (2012).

N. Miyata, K. Sumita, A. Yasui, R. Sano, R. Wada, and H. Nohira, Applied Physics Express, **14**, 071005 (2021).

N. Miyata, K. Sumita, A. Yasui, R. Wada, and H. Nohira, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021), B-2-02 (2020).

Y. Kirihara, R. Tsujiguti, R. Wada, A. Yasui, N. Miyata, H. Nohira, Hard X-ray Photoemission Spectroscopy Study on Interface Dipole Modulation of HfO₂/SiO₂ MIM Device, 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021), B-3-02 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Noriyuki Miyata, Kyoko Sumita, Akira Yasui, Ryouyuke Sano, Reito Wada, and Hiroshi Nohira	4. 巻 14
2. 論文標題 Electrically induced change in HfO ₂ /1-monolayer TiO ₂ /SiO ₂ metal-oxide-semiconductor stacks: capacitance-voltage and hard X-ray photoelectron spectroscopy studies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 71005
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ac0b08	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Noriyuki Miyata
2. 発表標題 Interface dipole modulation in HfO ₂ /SiO ₂ MOS stack and the analog dynamics
3. 学会等名 Collaborative Conference on Advanced Materials 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野平 博司、和田 励虎、保井 晃、宮田 典幸
2. 発表標題 バイアス印加硬X線光電子分光法によるHfO ₂ /SiO ₂ 界面ダイポール変調の評価
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Noriyuki Miyata
2. 発表標題 Effect of EOT Scaling on Switching Operation of HfO ₂ /SiO ₂ -Based Interface Dipole Modulation FETs
3. 学会等名 2019 International Workshop on 'DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES -SCIENCE AND TECHNOLOGY' -（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野平 博司、和田 励虎、保井 晃、宮田 典幸
2. 発表標題 バイアス印加硬X線光電子分光法によるHfO ₂ /SiO ₂ 界面ダイポール変調の検出
3. 学会等名 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25回研究会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noriyuki Miyata, Kyoko Sumita, Akira Yasui, Reito Wada, and Hiroshi Nohira
2. 発表標題 Resistive switching in two-terminal HfO ₂ /SiO ₂ stack with interface dipole modulation
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noriyuki Miyata
2. 発表標題 STDP-like pulse response characteristics of interface dipole modulation FETs
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桐原芳治、和田励虎、辻口良太、保井晃、宮田典幸、野平博司
2. 発表標題 HAXPESによる界面ダイポール変調機構の解明
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshiharu Kirihara, Ryota Tsujiguti, Reito Wada, Akira Yasui, Noriyuki Miyata, Hiroshi Nohira
2. 発表標題 Hard X-ray Photoemission Spectroscopy Study on Interface Dipole Modulation of HfO ₂ /SiO ₂ MIM Device
3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桐原芳治、辻口良太、保井晃、宮田典幸、野平博司
2. 発表標題 HAXPESによる界面ダイポール変調発生の確認
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桐原芳治、辻口良太、伊藤俊一、保井晃、宮田典幸、野平博司
2. 発表標題 HfO ₂ /TiO ₂ /SiO ₂ 構造の電圧印加によるTiの化学結合状態変化の観測
3. 学会等名 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27回研究会)
4. 発表年 2022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 分 担 者	野平 博司 (Nohira Hiroshi) (30241110)	東京都市大学・理工学部・教授 (32678)	

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