様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
研究期間：2008～2009
課題番号：20860047
研究課題名（和文）　酸化ニッケル薄膜の抵抗スイッチング効果に対するフォーミング過程の役割
研究課題名（英文）　Role of Electrical Forming Process in Resistive Switching Effect of Nickel Oxide Thin Films

研究代表者：
西 佑介（NISHI YUSUKE）
京都大学・大学院工学研究科　助教
研究者番号：10512759

研究成果の概要（和文）：酸化ニッケル薄膜を用いた抵抗変化型メモリ(ReRAM)は次世代不揮発性メモリとして期待されているが、酸化ニッケルの基本的な物性および抵抗スイッチングメカニズムは未だ不明である。本研究では、抵抗スイッチングメカニズムを解明すべく、酸化ニッケル薄膜のフォーミング過程や酸素組成に着目し、抵抗スイッチング特性や薄膜中の欠陥について調べた。アドミッタンス法や初期状態あるいは高抵抗状態における抵抗値の活性化エネルギーから、$Pt/NiO_{1.07}/Pt$ 積層構造は正孔をトラップする深さ 170meV の位置に存在する欠陥準位からの正孔の熱励起によるバンド伝導を示唆するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Resistive Random Access Memory (ReRAM) consisting of nickel oxide (NiO) is one of the promising simple devices for a new generation nonvolatile memory. However, fundamental properties of the oxides and resistive switching mechanisms have not been fully understood yet. In the study, we focused on the electrical forming process and the oxygen composition of the NiO thin films and investigated the resistive switching property and defects in the films. By admittance spectroscopy and the activation energy of the resistances in both initial state and high-resistance state, band conduction with holes thermally excited from the defect level located at 170meV above the valence band edge may be dominant in the $Pt/NiO_{1.07}/Pt$ stacking structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総　計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：電気電子工学
科研費の分科・細目：電子・電気材料工学
キーワード：不揮発性メモリ、構造・機能材料、表面・界面物性、抵抗変化、酸化物、欠陥準位、スパッタリング

１．研究開始当初の背景

急速なユビキタス社会の到来は、いよいよフラッシュメモリの動作特性にさえ限界を突きつけており、低電力・高速・大容量・高書換耐性の新規ユニバーサルメモリが要望されている。酸化物を所定の金属で挟み込んだキャパシタ構造をとる抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)は、次世代不揮発性メモリの中でも単純な構造や高いオンオフ比による多値化の実現など、極めて優れたポテンシャルを秘めている。

しかし、電圧印加による抵抗スイッチング機構として、界面におけるショットキー接合モデルやフィラメントパス開閉モデルなど種々提案されているが、いずれも限定的であり定量的かつ統一的なモデルは存在しない。また、素子材料や構造と特性との相関も含めて、未だ解明すべき現象が多く、動作電圧の制御や劣化抑制のための指針が不明確である。これらのことが、ReRAM の実用化への大きな障害となっている。

２．研究の目的

本研究では、遷移金属酸化物系の抵抗変化では欠かせないフォーミング過程に着目し、主にPt/NiO/Ptのサンドウィッチ構造において、フォーミング過程の前後における表面形状やバルクの構造変化を評価し、抵抗スイッチングの諸特性に与える影響を評価することが主な目的である。

これを基に、研究期間内に実施する研究内容としては、大きく分けて以下の3点に集約される。

(1) NiO 薄膜の堆積条件確立

様々なガス流量比や堆積速度での反応性スパッタリング法による NiO 堆積に着手し、構造面と電気的特性面との相関を調べ堆積条件の最適化を図る。ここでのポイントは、得られたNiOの結晶性を明確にした上で、安定で再現性の高い抵抗スイッチング効果を実現するにはどの程度の結晶性や組成が最適であるのか、ということを探索することにある。

(2) p 型半導体としての電気的特性評価

半導体分野で通常用いられる欠陥評価法により、NiO 薄膜の p 型半導体としての性質に注目して電気的特性を精査する。NiO/n^{+}-Si の pn 接合を作製した素子にアドミッタンス法を適用し、薄膜中の欠陥準位・電極金属(ここでは縮退した高ドープ n 型 Si)との界面構造・電気伝導特性・電荷の捕獲放出メカニズムを調べる。

(3) 電極材料依存の系統的評価

Pt(白金)以外の電極材料を用いて、ショットキー障壁高さやNiO薄膜との酸化還元反応の違いが、抵抗スイッチング特性に及ぼす影響の共通点や相違点を明確にする。

３．研究の方法

NiO 薄膜や Pt 電極との界面の評価として、表面形状にAFM・SEM、薄膜の結晶性にX線回折や TEM、薄膜の組成に EDS や RBS、界面での結合状態にXPSを用いた。電気的特性や抵抗スイッチング特性は、種々温度下での I-V ならびにC-Vにて調べた。

(1) NiO 薄膜の堆積条件確立

基板温度は現状最良の 300℃とし、原料としての酸素ガス流量比(対アルゴンガス流量比)とNiO薄膜の酸素組成との関係を、EDSやRBS で確認した。また、NiO 薄膜の酸素組成と抵抗スイッチング効果の有無との関係を調べた。他に、様々な条件下でアニール(熱処理)を行うことで、酸化ニッケルの酸素組成や初期抵抗を変化させ、抵抗スイッチング特性との相関を調べた。

(2) p 型半導体としての電気的特性評価

NiO 薄膜を Ni 空孔などの Ni 欠陥を含む金属不足型の p 型半導体としての視点から着目し、半導体分野の欠陥評価の一つであるアドミッタンス法を用いて、NiO 薄膜中の欠陥準位を定量的に評価した。なお、電極との界面構造を調べるのに際し、Ptのような多結晶金属ではなく明確な接合界面が必要となる。そこで、縮退した高ドープ Si 基板を用いた NiO/n^{+}-Si の pn 接合を用意した。

(3) 電極材料依存の系統的評価

Pt 電極以外に、Ni に対して還元性である Ag や Pd、逆に酸化性である Ti や Mo を電極としたサンドウィッチ構造を作製し、抵抗スイッチング特性を調べた。

４．研究成果

(1)① Si基板上に作製したReRAM素子の抵抗スイッチング効果を確認した。堆積条件を調整することにより、典型的なオンオフ比は約1000 と高くかつ安定なものが得られた。

② 断面 TEM により、酸化ニッケル薄膜内での多結晶領域とアモルファス領域の存在を

観察した。多結晶領域の粒径は 30～70nm 程度であった。また、酸素雰囲気下 700℃30 分のアニールによって、多結晶領域は拡大し、粒径も 70～150nm 程度まで拡大した。これは、アニールによって結晶化が進んだことを意味するものである。

一方、酸素雰囲気下やアルゴン雰囲気下で 400℃以上でアニールを行うことで、複数のオフ状態の抵抗の存在を確認した。安定性や制御性についてはまだ不十分であるが、この結果は多値メモリへの応用可能性を示唆している。

③ 酸素過剰となる酸化ニッケルにおいて、初期抵抗が小さすぎて抵抗スイッチング効果は見られない素子についても、大気中で 300℃程度のゆるやかなアニールを行うことで、抵抗スイッチング効果が発現することがわかった。このアニールにより、酸素組成が減少しストイキオメトリ(O/Ni=1)に近づくことを確認した。つまり、酸素組成の増減が、フォーミング前後における導電パスの経路に本質的な変化をもたらしていることが示唆された。

④ 酸素組成 1.07 である酸化ニッケルと白金のサンドウィッチ構造素子において、300℃での安定した抵抗スイッチング効果を確認した。これは、酸化ニッケルを用いた ReRAM の高温下での応用可能性を示すものである。

(2)① 酸化ニッケル薄膜を金属欠損による p 型半導体(酸素組成は 1.07)、縮退した高ドープ n+型シリコン基板を電極とした pn+接合を作製し、その接合容量にアドミッタンス法を適用して酸化ニッケル薄膜の欠陥準位の評価を行った(図 1)。欠陥準位は価電子帯からの深さ 170meV の位置に単一に存在し、その密度がアクセプタ密度と同等もしくはそれ以上と高いことが判明した。

② 酸素組成 1.07 である酸化ニッケルと白金のサンドウィッチ構造素子において、室温以上の領域における高抵抗状態の抵抗値は、活性化エネルギー170meV を示した。(2-1)の結果とあわせると、正孔をトラップする深さ 170meV の位置に存在する欠陥準位からの正孔の熱励起によるバンド伝導が、室温以上のこの素子では支配的であると考えることができる。

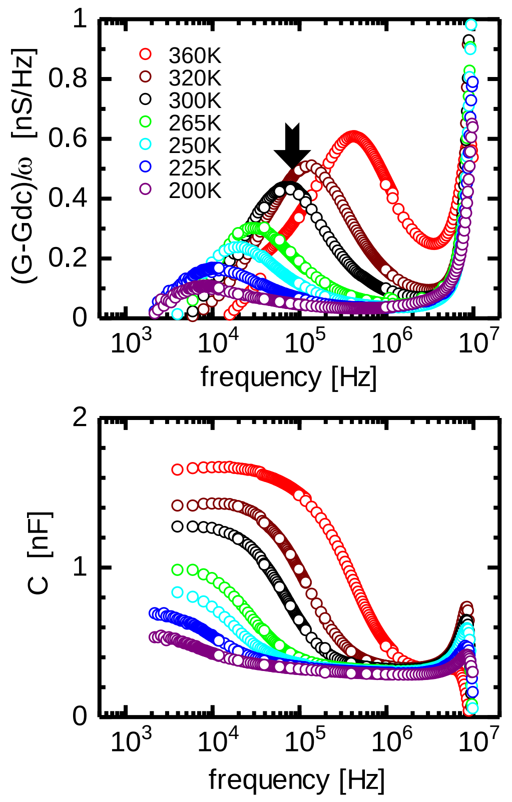

図 1 アドミッタンス法(酸素組成 1.07)

③酸素組成 1.05-1.20(p 型半導体)の酸化ニッケル中の欠陥準位の定量評価に、アドミッタンス法を用いた。酸素組成が 1.10 以上の素子では、欠陥準位の価電子帯からの深さが 100meV 以下であり抵抗スイッチング効果が見られなかった。一方、酸素組成 1.07 以下では、100meV 以上の位置に単一の欠陥準位が存在し、抵抗スイッチング効果を示すことがわかった。抵抗スイッチング効果の発現には、欠陥準位の深さやその密度、正孔の放出時定数に一定の条件が存在することを見出した。

(3)① 様々な電極材料を用いたサンドウィッチ構造を作製して、抵抗スイッチング特性を調べた。Ni に対して還元性である Pt・Ag・Pd では抵抗スイッチング効果を示したが、酸化性である Ti・Mo では抵抗スイッチング効果を示さなかった。

② Ti/NiO/Pt 構造でも陽極を Pt とした場合、抵抗スイッチング効果を示した。これは、抵抗スイッチング効果には、陽極接合界面での酸化還元反応が関係していることを示唆するものである。

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）

〔学会発表〕（計７件）

①西佑介、鈴木亮太、木本恒暢「ニッケル酸化物(NiO)/n+-Si 接合のアドミッタンス法による NiO 中の欠陥準位の検出」第６９回応用物理学会学術講演会、平成２０年９月４日、中部大学

②西佑介、木本恒暢「抵抗変化型不揮発性メモリ用 NiO 薄膜の構造および電気特性へのアニール効果」電子情報通信学会２００８シリコン材料・デバイス研究会、平成２０年１２月５日、京都大学

③西佑介、木本恒暢「NiO 薄膜の構造および電気特性へのアニール効果」第５６回応用物理学関係連合講演会、平成２１年４月２日、筑波大学

④西佑介、岩田達哉、木本恒暢「ニッケル酸化物の抵抗変化を用いた不揮発性メモリの基礎研究」第２５６回電気材料技術懇親会、平成２１年７月２３日、中央電気倶楽部

⑤岩田達哉、西佑介、木本恒暢「NiO を用いた ReRAM の高温における抵抗スイッチング特性」第７０回応用物理学会学術講演会、平成２１年９月９日、富山大学

⑥岩田達哉、西佑介、木本恒暢「抵抗変化型不揮発性メモリ用 NiO 薄膜における電気的特性の組成依存性」電子情報通信学会２００９シリコン材料・デバイス研究会、平成２１年１２月４日、　奈良先端科学技術大学院大学

⑦西佑介、岩田達哉、木本恒暢「抵抗変化型不揮発性メモリ用 NiO 薄膜中の欠陥準位の検出」電子情報通信学会２００９シリコン材料・デバイス研究会、平成２１年１２月４日、奈良先端科学技術大学院大学

６．研究組織

(1)研究代表者

西　佑介（NISHI　YUSUKE）
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10512759

(2)研究分担者　なし

(3)連携研究者　なし