

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860062

研究課題名(和文) Ti系酸化膜を用いた抵抗変化型メモリの化学結合状態と抵抗変化現象の相関の解明

研究課題名(英文) Characterization of Chemical Bonding Features of Ti Oxide based ReRAM and Their Impact on Resistance-Switching Properties

研究代表者

大田 晃生 (OHTA AKIO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・研究員

研究者番号：10553620

研究成果の概要(和文)：

TiO₂を用いたMIMキャパシタにおいて、ノンポーラ型の抵抗変化スイッチング動作を確認し、電圧印加による抵抗変化後、放射光を用いた光電子分光分析からPt/TiO₂界面での酸化・還元反応が抵抗変化動作に重要であることを明らかにした。また、TiO₂への元素添加が化学結合状態やエネルギーバンド構造に与える影響を評価し、TiO₂中へのY添加により動作電圧のばらつき改善など安定した抵抗変化動作を実現した。

研究成果の概要(英文)：

The chemical bonding features in TiO₂-based Resistance Random Access Memory (ReRAM) after resistance change have been studied to gain a better understanding of the mechanism of resistance switching. For the Pt/TiO₂/Pt structure after resistance switching, the oxidation of Pt electrode at low resistance state (LRS) and the reduction of this PtO_x at high resistance state (HRS) were observed by hard X-ray photoelectron spectroscopy. The result suggests that generation of oxygen vacancies in Ti-oxide matrix is responsible for the formation of conductive pass resulting in LRS and that repeatable red-ox reaction at the Pt/TiO₂ interface plays an important role on resistance switching behavior. To change in the oxide network and to reduce the oxygen content in TiO₂, tri-valent Y ions were added into the oxide matrix of quadri-valent Ti ions. In Au/TiY_xO_y/Pt structures it has been demonstrated that the variations in resistance switching voltages are markedly suppressed by the Y₂O₃ addition into TiO₂.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,070,000	321,000	1,391,000
2010年度	950,000	285,000	1,235,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,020,000	606,000	2,626,000

研究分野：絶縁膜技術・半導体デバイス

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：抵抗変化型メモリ、メモリデバイス、絶縁膜技術、光電子分光、化学結合状態分析

1. 研究開始当初の背景

抵抗変化型メモリ(ReRAM)は、金属酸化膜を上下電極で挟んだ(Metal/Insulator/Metal:MIM)キャパシタ構造に電圧・電流を印加して素子の電気抵抗を変化させて情報を

記憶する不揮発のメモリ素子である。単純な構造のために微細化・高集積化が容易であり、低電圧でかつ高速動作や多値化が可能のため、低消費電力で大容量データを高速書換えできる新しいメモリとして期待されている。

電圧印加により抵抗変化が誘起される材料は多いが、ペロブスカイト型金属酸化物(PCMO: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, STO: SrTiO_3 など)や二元素系遷移金属酸化物(NiO , TiO_2 , HfO_2 など)の研究が盛んである。しかしながら、デバイス動作の実証が先行しており、幾つかのモデルは提唱されているが、詳細な抵抗変化のメカニズムはほとんど解明されていない。そのため、材料、素子構造、素子特性の最適化や設計・制御に対する指針が定まらず、実用化に向けた開発への大きな障害となっており、酸化物薄膜中で生じる抵抗の急峻な変化のメカニズムを決定する要因を明確化する必要がある。これまでに、抵抗のスイッチング現象を説明するモデルとして、接合界面型とフィラメント型に大別されている。接合界面型では、局所的ではなく界面全体での抵抗変化が考えられており、酸素イオン拡散モデル、電荷捕獲準位のある空間電荷制限電流モデルや金属/絶縁膜界面での電化蓄積モデルが議論されている。一方、フィラメント型では化学反応による導電性フィラメントの開閉機構として、酸素イオン拡散モデルが提案されている。拡散の起源として、電気化学反応と発熱効果が組み合わさった酸化還元反応などが考えられている。

2. 研究の目的

報告されている多くの ReRAM の動作モデルは電氣的測定結果を根拠としたモデルであり、直接的な物理測定結果に基づくモデルは提唱されていない。本申請では、二元素系遷移金属酸化物である TiO_2 を Pt などの金属電極上に堆積し、特に、金属電極との界面近傍で酸素イオンが拡散し電気抵抗が変化するモデルに着目し、その検証を行う。特に、Pt/ TiO_2 界面近傍の化学結合状態と電気抵抗変化との相関を解明する。更に、抵抗変化前後の界面化学結合状態の知見を基に、抵抗変化特性の低電圧駆動やスイッチングサイクル回数の増大などの ReRAM 特性の向上を目的とし、 TiO_2 膜への第 3 元素導入を行った。

3. 研究の方法

研究初年度では、熱酸化 SiO_2 上に、スパッタリング法による Pt 堆積と Ti(TEMA)を用いた MOCVD による TiO_2 形成により作成した Pt/ TiO_2 /Pt の MIM キャパシタにおいて、電流-電圧(I-V)特性により、動作電圧などの ReRAM 特性を評価した。また、電圧を印加し高抵抗および低抵抗時における Pt/ TiO_2 界面近傍の化学結合および電子状態を大型放射光施設(SPring-8: ビームライン 46XU)に設置されたシンクロトン放射光 ($h\nu=7939\text{eV}$)による硬 X 線光電子分光装置を利用し、化学結合状態評価を行った。

初年度後半から 2 年目にかけて、 TiO_2 ベース ReRAM のスイッチング特性の改善や安定化を

目指し、Ti とは価数の異なる Y^{3+} イオンを TiO_2 膜へ混合した。具体的には、Pt 下部電極上に、有機金属錯体である Ti(DPM: di-pivaloyl-methanato)₄ および Y(DPM)₃ を原料として用いた MOCVD (基板温度: 450°C , O_2 分圧: 10Pa)により、Y/(Ti+Y)組成の異なる TiY_xO_y 膜を形成した。膜堆積後、膜中の残留炭素の低減と、膜緻密化のために、 N_2 希釈した 1% O_2 雰囲気熱処理(大気圧, 500°C)を行った。真空蒸着により Au 電極を堆積し、MIM 構造を形成した。Y 添加による TiO_2 の化学結合状態、エネルギーバンド構造の変化を調べると共に、I-V 特性より抵抗変化特性を評価した。さらに、単体および酸化物が共に金属であり、熱処理により酸化・還元反応が容易に生じる Ru を TiY_xO_y 膜に熱拡散させ、Ru 添加が抵抗変化特性に与える影響を評価した。

4. 研究成果

4-1. TiO_2 /Pt 界面における化学結合状態分析と抵抗変化特性評価

作製した Pt/ TiO_2 /Pt 構造における典型的な電流-電圧(I-V)特性を図 1 に示す。Au 電極に正バイアス印加により疑似絶縁破壊に類似した初期低抵抗化を行った(フォーミング)後、再度 0V から正の電圧を掃引すると、低抵抗状態(LRS: Low Resistance State)から高抵抗状態(HRS: High Resistance State)へ遷移する「リセット」動作が観測される。さらに、0V から正の電圧を印加すると、HRS から LRS へ遷移する「セット」動作が生じる。以後、「セット」および「リセット」フォーミング後に、正バイアス印加により LRS→HRS→LRS→HRS→・・・を繰り返すノンポーラ型の電気抵抗変化が確認された。

極薄の Pt 電極(~5nm x 6mmΦ、コンタクト部 ~100nm x 100μmΦ)を形成した Pt/ TiO_2 /Pt 構造において、抵抗変化前後で大型放射光 ($h\nu=7939\text{eV}$)を利用した XPS 分析より上部電極越しに化学結合状態を分析した(図 2)。抵抗変化は、同一の点でリセット、セット動作の順に確認した。 V_{RESET} および V_{SET} を印加し抵抗変化した後では、Pt4f スペクトルの高結合エネルギー側の成分および価電子帯スペクトルの~3eV 付近の信号から PtO_x の形成が分かった。また、リセット後の HRS に比べセット後の LRS の試料で、 PtO_x の形成がより顕著であることが分かった。また、光電子脱出角度 30° においてでの、表面敏感な測定を行ったところにおいて、Pt/ TiO_2 界面で PtO_x が形成されていることが認められされた。

Pt 表面および酸化・還元を評価するため、XPS ($h\nu=1486.6\text{eV}$)により化学結合状態分析を行った。図 3 に Pt 層を形成後、 O_2 雰囲気中で 300°C の熱処理とリモート O_2 プラズマ処理した試料の Pt4f_{7/2} スペクトルを示す。各スペクトルはスピン軌道相互作用成分を分離し、光電子信号強度と結合エネルギーは金属 Pt 結合(Pt4f_{7/2}@71.2eV)で規格化をしている。 O_2 雰囲気 300°C の熱処理では、

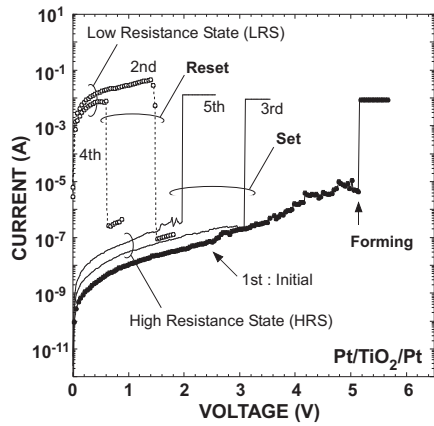


図1 Pt/TiO₂/Pt 構造の電流電圧(I-V)特性

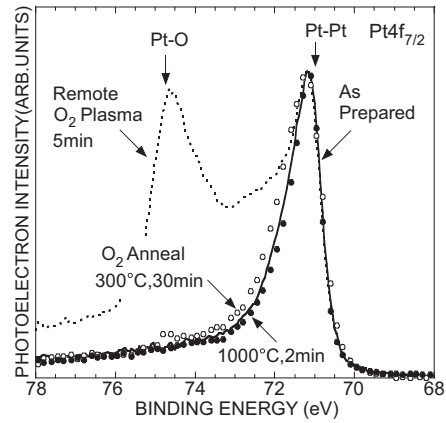


図3 各種処理による Pt 表面の酸化反応

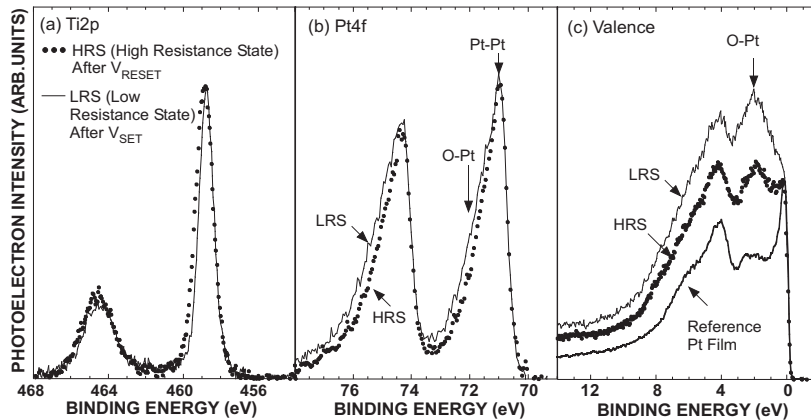


図2 硬 XPS による抵抗変化前後における Pt/TiO₂/Pt 構造の化学結合状態変化

熱処理前後でスペクトル形状に顕著な変化が観測されないのに対して、リモート O₂ プラズマ処理(基板温度: 300°C)後では、金属 Pt 信号より高結合側に PtO_x 信号が明瞭に観測された。この PtO_x の形成は、リモート O₂ プラズマ処理中に、エネルギーの高い、グロー放電により分解した原子状酸素により酸化したためと考えられる。この時、Pt および PtO_x からの光電子脱出深さをそれぞれ 1.7 及び 2.2nm とし、各成分の光電子強度と原子密度を考慮して算出した PtO_x の膜厚は、~2.8nm であった。この PtO_x は、400°C 以上の N₂ 雰囲気熱処理(2分)で徐々に減少し、500°C で消失することが分かった。

以上のことから、電圧印加とジュール加熱による電極/TiO₂ 界面近傍での酸化還元反応が、電気抵抗変化に重要であることが示唆された。

4-2. TiO₂ への Y 添加が電子状態および抵抗変化特性に与える影響

500°C で O₂ 熱処理した TiY_xO_y/Pt の化学結合状態を、XPS(hν=1486.6eV)により評価した。図 4 に、Y/(Ti+Y)組成が異なる試料の Ti2p, Y3d および O1s 内殻光電子スペクトルを示す。各スペクトルの信号強度は、Ti2p 信号で規格している。Y/(Ti+Y)組成に関わらず Ti2p スペ

クトルの形状に大きな変化は認められず、Y3d 信号の増大に伴い、O1s 信号の高結合エネルギー側の成分が増大する。この O1s 信号の増大は、電気陰性度(χ)の異なる Y3+(χY=1.22)が O2-(χO=3.44)を介して Ti4+(χTi=1.54)の第二近接位置に配位した Ti-O-Y の形成に起因すると考えられる。Ti2p と Y3d 信号強度比の光電子脱出角度依存性より、Y/(Ti+Y)組成が~24%および~33%のどちらの試料においても、深さ方向に対してほぼ均一に混合していることが分かった。

さらに、TiY_xO_y/Pt 界面の価電子帯オフセット(ΔE_v)を評価するために価電子スペクトルの解析を行った(図 5)。結合エネルギーの補正は、XPS 測定中の TiY_xO_y 膜のチャージアップを考慮して、Pt 表面に吸着している炭化水素のピーク位置(C1s@284.0eV)で補正を行った。実測した TiY_xO_y 膜の価電子帯信号と、別途作成した測定した~100nm Pt の価電子帯信号の立ち上がりのエネルギー差より、ΔE_v を見積もった。TiO₂/Pt 界面の ΔE_v は 1.90eV であり、Y/(Ti+Y)組成の増大に伴い ΔE_v は徐々に増大し、Y/(Ti+Y)組成が 33%では、2.20eV に達することが分かった。

次に、分光エリプソメトリ分析により、

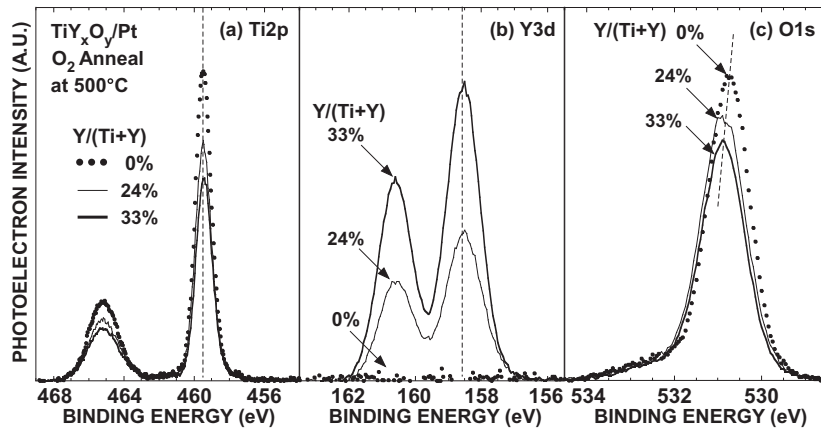


図4 Y/(Ti+Y)組成の異なる TiY_xO_y の XPS 内殻光電子スペクトル

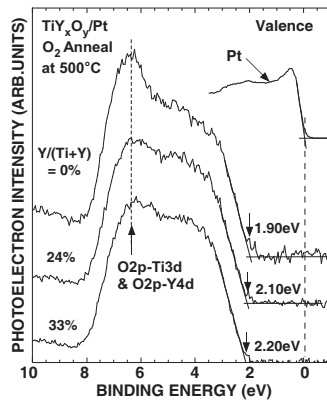


図5 TiY_xO_y/Pt 構造の価電子帯スペクトル

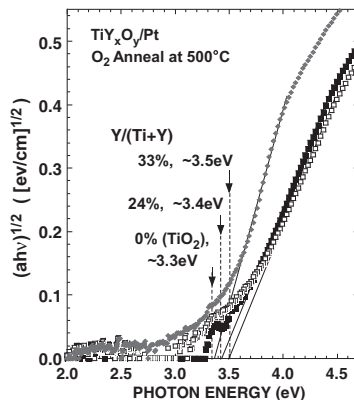


図6 TiY_xO_y 膜の吸収係数の Tauc プロット

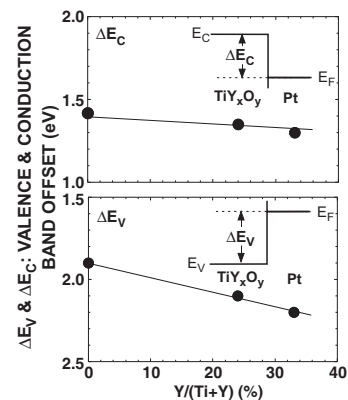


図7 TiY_xO_y/Pt 界面の伝導帯および価電子帯不連続量

TiY_xO_y 膜のエネルギーバンドギャップ(E_g)を評価した。 E_g を求める際のモデル解析を簡単にするため、 SiO_2/Si 上に形成した TiY_xO_y 膜で測定を行った。モデル解析では、光学吸収の小さい長波長領域(波長: $\sim 800\text{nm}$, エネルギー: $\sim 1.55\text{eV}$)で TiY_xO_y 膜厚を決定した後、各波長ごとに屈折率: n および消衰係数: k を求め (Point-by-Point フィット)、 TiY_xO_y 膜の吸収係数を算出した。図6には、 TiY_xO_y 膜の吸収係数の Tauc プロットを示す。直線外挿により求めた吸収端より、 TiO_2 の E_g はおよそ 3.3eV であり、 $Y/(Ti+Y)$ 組成を $\sim 33\%$ まで増大させると、 TiO_2 に比べて E_g は $\sim 0.2\text{eV}$ 増大する。この変化は、前述した価電子帯オフセット(図5)と同様の傾向である。実測した TiY_xO_y 膜の E_g と Pt に対する ΔE_V から伝導帯オフセット (ΔE_C) を見積もった。 TiY_xO_y/Pt 構造の $Y/(Ti+Y)$ 組成に対する ΔE_V 及び ΔE_C の変化を図7に示す。 $Y/(Ti+Y)$ 組成が 33% 以下の TiY_xO_y 膜において、 $Y/(Ti+Y)$ 組成の増大に伴う ΔE_V と E_g の増大分が同等であるために、 ΔE_C は Y 組成と伴わずかに減少するが、ほぼ 1.3eV で一定であることが分かった。 $Y/(Ti+Y)$ 組成の増大に伴って ΔE_V が増大するのは、 $Y-O-Ti$ イオン性結合の生成に伴って、

non-bonding $O2p$ 軌道で構成される価電子帯上端及びその近傍の電子状態が安定化したためと解釈できる。これに対して、 ΔE_C が $\sim 1.3\text{eV}$ でほぼ一定であるのは、伝導帯下側の電子状態が主として $Ti3d$ 軌道で構成されているためと考えられる。

$Y/(Ti+Y)$ 組成が異なる TiY_xO_y/Pt 上に、真空熱蒸着により Au 上部電極を形成し、 $I-V$ 特性より抵抗変化動作を評価した。初期低抵抗化(フォーミング)を行った後、正バイアス印加によりノンポーラ型の電気抵抗変化が確認された(図8)。 $Y/(Ti+Y)$ 組成に関わらず LRS の電流密度は、印加電圧に対して電流値がほぼ1の傾きで増大し Ohmic 伝導の可能性が高く、どの試料も $0.1V$ で $\sim 5A/cm^2$ 程度で同等である。一方、HRS では、印加電圧 $0.1V$ 以下の領域において、電流密度はほぼ線形に増大する。また、 $Y/(Ti+Y)$ 組成 $\sim 33\%$ では、 TiO_2 や Y 組成 $\sim 24\%$ に比べて HRS の電流密度が1桁近く増大することが分かった。さらに、 Y 添加した試料では、LRS から HRS に遷移する時に、緩やかな2段階で電流値が変化する傾向が見られた。 TiO_2 では、HRS の電流密度に1桁程度の変動や、 V_{SET} および V_{RESET} に大きな分布をもっている。それと比べて、 TiY_xO_y

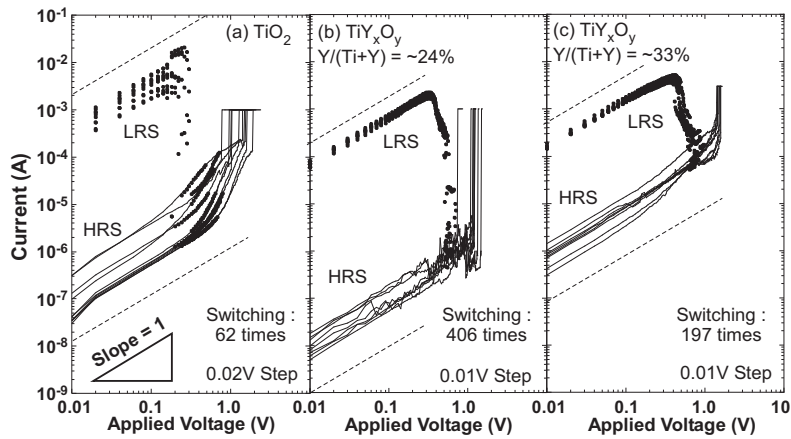


図8 Y/(Ti+Y)組成((a)0%, (b)~24%および(c)~33%)が異なる Au/TiY_xO_y/Pt 構造の正バイアス掃引による抵抗スイッチング I-V 特性

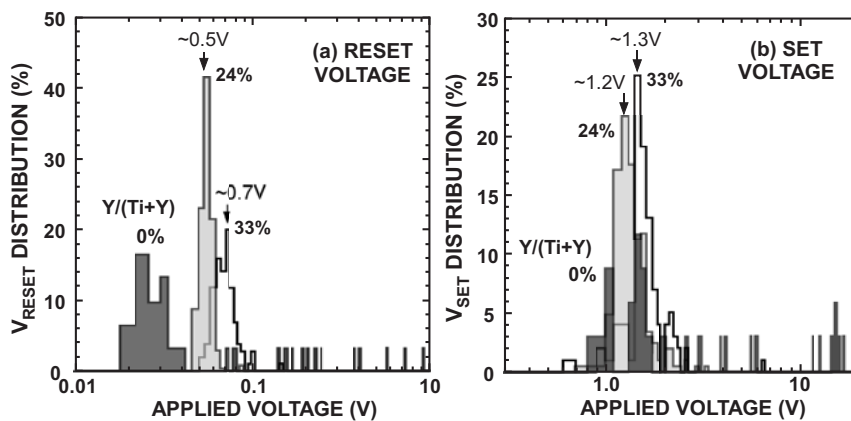


図9 Y/(Ti+Y)組成が異なる Au/TiY_xO_y/Pt 構造におけるスイッチング動作電圧((a)V_{RESET}および(b)V_{SET})の統計分布

では、電流値や V_{SET} および V_{RESET} のばらつきが、TiO₂ に比べて明らかに小さくなっていることが分かる。加えて、TiO₂ への Y 添加によりスイッチング回数も増大し、抵抗変化動作の安定化につながるということが分かった。図9に各試料の V_{RESET} および V_{SET} の分布をまとめた。TiO₂ では、V_{RESET} で 0.02V~9.1V、V_{SET} で 0.8V~16.7V まで広く分布するが、Y 添加によって、V_{RESET} および V_{SET} の分布が明らかに小さくなる。しかし、Y/(Ti+Y)組成の増大と共に、V_{RESET} および V_{SET} の分布の中心が、わずかに高電圧側へシフトする傾向が観測された。

4.3. TiO₂ への Ru 添加が電子状態および抵抗変化特性に与える影響

Ru を TiY_xO_y/Pt 上に形成後、500°C O₂ 熱処理した試料では、XPS 分析より TiY_xO_y 膜中に Ru 酸化物として、膜中に熱拡散することが分かった。光電子脱出角依存性よりも、O₂ 熱処理後に TiY_xO_y 膜中に RuO_x が~1%程度、深さ方向にほぼ均一に混入していることが分かった。Au 上部電極にを形成し、測定した抵

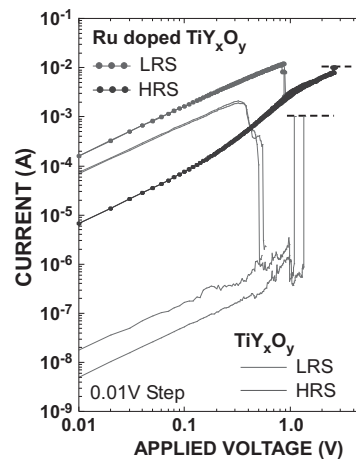


図10 Ru 添加した TiY_xO_y の正バイアス掃引による抵抗スイッチング I-V 特性

抗変化 I-V 特性を図10に示す。図中には、TiY_xO_y の結果も比較として示しており、何れの試料も200回以上の抵抗変化スイッチング動作を確認した。TiY_xO_y に Ru を添加することで、ON 抵抗は半減した。しかし、高抵抗状態の低抵抗化に伴って ON/OFF 比の顕著な劣化と抵抗変化動作電圧 (V_{SET} および V_{RESET})

の増加が観測された。Ru 添加および未添加試料において、 V_{RESET} のばらつきは、顕著な差は認められないが、 V_{SET} のばらつきについては、Ru 添加した試料で標準偏差値が 0.194V、無添加試料の値(0.323V)よりも顕著に小さく、Ru 添加より V_{SET} のばらつきが低減していることが分かった。Ru 添加によって、 TiO_2 ネットワーク中に酸素空孔が生成し易くなっている可能性が考えられる。

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)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Akio Ohta, Yuta Goto, Guobin Wei, Hideki Murakami, Seiichiro Higashi, and Seiichi Miyazaki, "Evaluation of Chemical Structure and Resistance Switching Characteristics of Undoped Titanium Oxide and Titanium - Yttrium mixed Oxide" Japanese Journal of Applied Physics, (2011) to be published. (査読有)
2. Akio Ohta, Yuta Goto, Mohd Fairuz Kazalman, Guobin Wei, Hideki Murakami, Seiichiro Higashi, and Seiichi Miyazaki, "The Impact of Y Addition into TiO_2 on Electronic States and Resistive Switching Characteristics," Japanese Journal of Applied Physics, **50** (2011), 5pages, to be published. (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. 大田 晃生, 後藤 優太, 三嶋 健斗, Goubin Wei, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "Ru 添加した TiY_xO_y の抵抗変化特性評価," 平成 23 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25a-BZ-6, 06-119 (神奈川, 厚木, 神奈川工科大学 文教キャンパス, 2011 年 3 月 24 日-27 日)
2. Akio Ohta, Yuta Goto, Guobin Wei, Hideki Murakami, Seiichiro Higashi, and Seiichi Miyazaki, "Impact of Y_2O_3 Addition of Chemical Bonding Features and Resistance Switching of TiO_2 ," 2011 International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULSI Devices (IWDTF), P-40, pp.113-114 (Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, January 20-21, 2011)
3. A. Ohta, Y. Goto, G. Wei, K. Makihara, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "The Impact of Y_2O_3 Addition into TiO_2 on Electronic States and Resistive Switching Characteristics," 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2010), 11B-6-2 (Rihga Royal Hotel Kokura, Fukuoka, Japan, November 9-12, 2010)
4. 大田 晃生, 後藤 優太, モハマド ファイルズ カマルザン, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "TiO₂ への Y 添加が電子状態お

よび抵抗変化特性に与える影響," 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 SDM2010-38 pp.27-32 (東京、東京大学駒場リサーチキャンパス生産技術研究所、2010 年 6 月 22 日)

5. Yuta Goto, Akio Ohta, Hideki Murakami, Seiichiro Higashi, and Seiichi Miyazaki, "Chemical Bonding Features at TiO_2/Pt Interface and Their Impact on Resistance-Switching Properties," The 2010 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK), PB-4 p.114 (Kansai University Centenary Memorial Hall, Osaka, Japan, May 13-14, 2010)
6. 大田 晃生, モハマド ファイルズ カマルザン, 後藤 優太, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "TiY_xO_y 膜の化学結合状態分析および抵抗変化特性評価," 平成 21 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 20a-TQ-40, 6-221 (神奈川、平塚、東海大学 湘南キャンパス、2010 年 3 月 17 日-20 日)
7. 後藤 優太, 貫目 大介, 大田 晃生, 尉国 浜, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "TiO₂/Pt 界面における化学結合状態分析と抵抗変化特性評価," ゲートスタック研究会 第 15 回研究会 極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性, P-26, pp.209-213 (静岡、三島、東レ総合研修センター、2010 年 1 月 22 日-23 日)
8. 後藤 優太, 貫目 大介, 大田 晃生, 尉国 浜, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "X 線光電子分光法による TiO_2/Pt 界面の化学結合状態分析," 2009 年第 70 回秋季 応用物理学学会学術講演会, 9a-H-4, p.550 (富山、富山大学 2009 年 9 月 8 日-9 月 11 日)
9. 後藤 優太, 大田 晃生, 貫目 大介, 尉国 浜, 村上 秀樹, 東 清一郎, 宮崎 誠一, "TiO₂/Pt 界面の化学結合および電子状態評価," 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, SDM2009-44, pp.99-103 (東京、東京大学 駒場リサーチキャンパス生産技術研究所 2009 年 6 月 19 日)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大田 晃生 (OHTA AKIO)

広島大学・

大学院先端物質科学研究科・研究員

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