

二元遷移金属酸化物における抵抗変化メモリ効果

— Resistance Memory Effect in Binary Transition Metal Oxides —

46142 高木・野原研究室 保田周一郎

【背景と目的】

Resistance Random Access Memory (RRAM)は現在利用されているメモリの全ての利点を併せ持つユニバーサルメモリの候補として注目を集めている。

RRAM は $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ やCrドーピング SrTiO_3 といった遷移金属酸化物を金属電極で挟んだ積層構造に電圧パルスを印加すると抵抗値が劇的かつ可逆的に変化し、しかも不揮発性を持つことを利用している。特に2004年のIEDMでSamsungのグループが報告したPt/NiO/Pt構造は数Vの電圧パルスの印加により、最大1万倍も抵抗が変化するという劇的なスイッチング特性を持つことで応用面から期待されている。¹またNiOは強相関によって電子が局在したモット絶縁体であるため、強相関電子系の示す急激な電子状態変化を用いた、初めての実用化デバイスになるかも知れないと注目を集めているからである。しかし、メモリ特性の発現機構は未だに不明な点が多く、抵抗変化が発現している舞台が、酸化膜中なのか金属電極/酸化膜界面付近なのかさえよく分かっていない。そこで、応用に最適な材料の探索とメモリ特性発現の基礎学理の解明につながる知見を得ることを目指し以下の実験を行った。

1 新規メモリ材料探索

NiO以上に応用に適しているモット絶縁体材料を中心に行った。 Fe_2O_3 、CuOはともにNiOに比べて安価であり、特に Fe_2O_3 は地球上に豊富に存在するクリーンな材料である。Cuは既にシリコンプロセスの中に組み込まれており、実用化に向けての障壁が小さな材料である。

2 メモリ特性のサイズ依存性

抵抗変化が起きている舞台を明らかにするために金属電極面積、薄膜の膜厚と抵抗変化メモリ現象の各パラメーターとの相関性を調べた。

【実験方法】

ここでは、評価したデバイスの作製方法とその特性の測定方法について述べる。熱酸化膜付きSi基板上にRFマグネトロンスパッタ法を用いてTi/Pt/ Fe_2O_3 /Pt、Ti/Pt/ Fe_2O_3 /Pt、Ti/Pt/CuOの積層構造を作製した。Ti(20 nm)はPt層の接着性を向上させるための糊である。Ptの成膜はRF出力100 W、Arガス圧0.3 Pa、基板温度は室温で行った。NiO、CuO、 Fe_2O_3 の成膜はRF出力200 W、Ar-4% O_2 ガス圧0.67 Pa、基板温度は300 °Cとした。Ptの厚さは100 nmである。次にi線縮小投影型露光装置を用いたフォトリソグラフィーとArイオンミリングにより素子分離を行った。作製したサンドイッチ構造のPt表面にプローバ装置を用いてタングステン製探針を接触させて電流電圧(I - V)特性を測定した。CuO膜には探針を直接接触させた。 I - V 特性の測定にはアジレント社の半導体パラメータアナライザーを使用した。

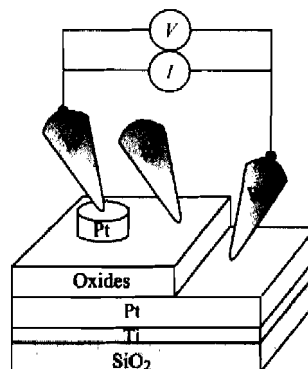


図1. 電流-電圧特性測定回路

【実験結果・考察1】材料探索結果

図2にPt/Fe₂O₃/Pt、Pt/CuO/W、Pt/NiO/Pt構造のI-V特性を示す。上部電極側に正バイアスを印加したときの電圧、電流の向きを正にしている。Pt電極は直径100 μmの円形を使用した。すべての構造で抵抗変化メモリ特性を確認できた。最初に5-10 Vの電圧を印加した(フォーミング)後にメモリ特性が出現する。ここでメモリ特性の例としてPt/Fe₂O₃/Pt構造のグラフ(図2左)を詳述する。電圧を上げると(図2左の1st)1.7 V付近で高抵抗状態から低抵抗状態への劇的な変化が見られる(Set)。このSetを行う場合は、急激な電流値増加による素子の破壊を防ぐために5 mAの電流値制限を設けている。次に0 Vから電圧を印加してゆくと(図2左の2nd)0.5 V付近で低抵抗状態から高抵抗状態へと電気抵抗が2桁以上も劇的に変化する(Reset)。負の電圧印加によっても、Set、Resetさせることが可能である(図2左の3rd、4th)。Pt/Fe₂O₃/Pt、Pt/NiO/Pt構造では正と負で同じ閾電圧であるが、Pt/CuO/W構造の場合はW電極に正の電圧を印加したときの方がSetしにくくなっている。Pt/Fe₂O₃/Pt構造ではPt/NiO/Ptと同程度の閾電圧であり応用への期待が高まる。

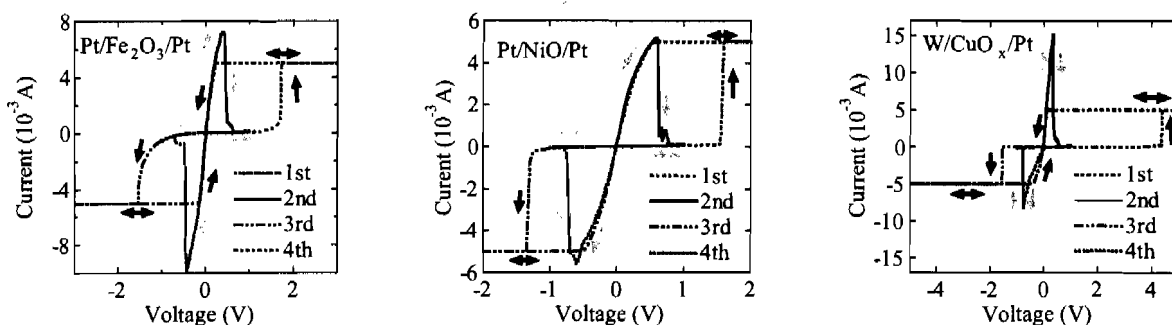


図2. Pt/Fe₂O₃(100 nm)/Pt、Pt/NiO(60 nm)/Pt、W/CuO_x(70 nm)/Pt積層構造のI-V特性

【実験結果・考察2】物性測定結果

今回探索した材料の中では特にPt/Fe₂O₃/Pt構造を中心に測定を行った。

図3にPt/Fe₂O₃/Pt構造において直径50 μm~200 μmと電極の面積を変化させていったときの高抵抗状態と低抵抗状態に流れる電流の依存性を示した。高抵抗状態では電極面積にほぼ比例して電流値が増加している。これは通常の抵抗の振る舞いであり($R \propto 1/S$)、Fe₂O₃膜に均等に電流が流れていると考えられる。一方、低抵抗状態に流れる電流値は電極面積にほとんど依存していない。このことから低抵抗状態では電極面積と比べて十分に細いフィラメント状の導電性パスが形成されているのではないかと推測される。電極面積を狭くしてもフィラメント形成が可能な限り低抵抗状態へのスイッチングが可能であることが予想できる。

図4にPt/Fe₂O₃/Pt構造においてFe₂O₃膜厚を変化させたときのフォーミング、Set、Reset電圧の依存性を示した。Pt電極は直径100 μmの円形を使用した。メモリ特性を発現させるために必要なフォーミング電圧は膜厚に比例している一方、Set、Reset電圧は膜厚

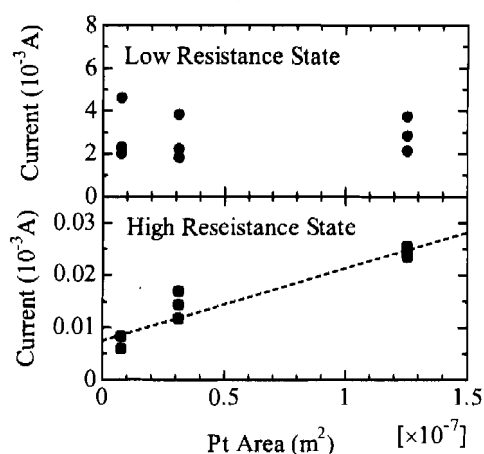


図3. Pt/Fe₂O₃(100 nm)/Pt 積層構造における電流値の電極面積依存性(0.1 Vのreadバイアスで測定)

との相関性を示さなかった。このことから、フォーミングは Fe_2O_3 膜に印加される電圧(電場)に依存しており、Set、Resetは印加される場所には依存せず、電圧そのものに依存していると考えられる。電気化学反応の様に金属電極界面からの電子のやりとりが重要である現象は電圧に依存することから、抵抗変化メモリ効果はPt電極から Fe_2O_3 界面付近への電子のやりとりが大きな鍵を握っていると考えられる。Rozenbergらのドメイン・トンネルモデル(DTモデル)によると、Set、Resetの閾電圧は膜厚に依存しない量であり、フォーミングは電荷移動ギャップ(モットギャップ)と膜厚との積である電界がその閾値を与えるとされている。したがってこの実験結果はDTモデルの有効性を実証するものとなっている。^{2,3}

図5にPt/ Fe_2O_3 /Pt構造において Fe_2O_3 膜厚を変化させていったときの抵抗値の依存性を示した。低抵抗状態ではすべての膜厚の時に、高抵抗状態では Fe_2O_3 膜厚が60 nm ~ 100 nmのときに抵抗値が一定となっている。素子抵抗における Fe_2O_3 薄膜のバルク抵抗の寄与は小さく、 Fe_2O_3 /Pt界面付近の抵抗の寄与が大きいことを示している。しかし、120 nmの場合には高抵抗状態の抵抗値が大きくなっている。このことから、さらに膜厚を増やすと抵抗変化メモリ特性に Fe_2O_3 膜のバルク抵抗の影響が出てくる可能性もある。

物性測定の結果からメモリ特性は、電圧印加によって酸化膜中に形成されたフィラメント的な導電パスが電極からの電荷注入によって界面付近において切れたり繋がったりすることによって発現していることではないかと推測できる。導電パス中の電極/酸化膜界面では金属電極からの電荷注入が集中することから、モット転移などの強相関効果が発現している可能性が考えられる。

【まとめ】

応用に最適な材料の探索とメモリ特性発現の基礎学理の解明を目指し実験を行った。Pt/CuO/W、Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造において RRAM 特性を発見した。共に NiO に比べて長所を持っており応用の期待が高まる。物性測定の結果からメモリ特性が発現する舞台は Fe_2O_3 /Pt の界面付近が中心であることを明らかにした。酸化物薄膜材料の界面付近における電子状態の制御が RRAM 実用化への鍵となるといえる。

【参考文献】

- ¹S.Seo *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5655(2004)
- ²M.J.Rozenberg *et al* *Phys. Rev. Lett.* **92**, 178302(2004)
- ³M.J.Rozenberg *et al* *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033510(2006)

【学会発表・特許出願】

第 66 回秋季応用物理学会(2005 年 9 月徳島大学)
特願 2005-235131 金属酸化物を用いたスイッチング素子

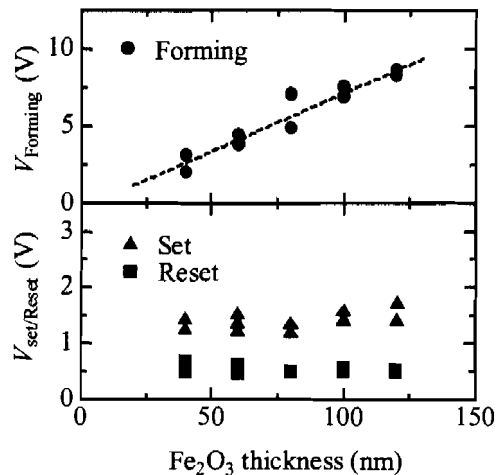


図 4. Pt/ Fe_2O_3 (100 nm)/Pt 積層構造における閾電圧の Fe_2O_3 膜厚依存性

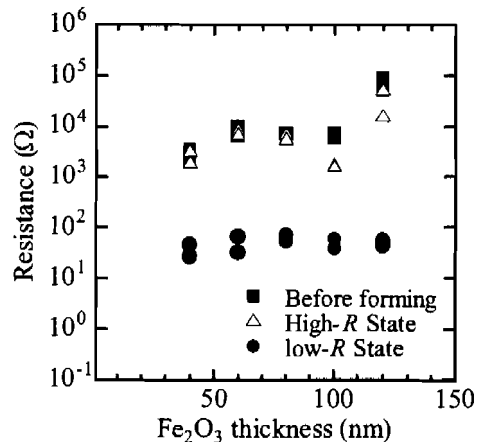


図 5. Pt/ Fe_2O_3 /Pt 積層構造における電気抵抗の電極面積依存性 (0.1 V の read バイアスで測定)