

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：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 -

指導教員： 高木英典 教授



学籍番号： 46142

氏名： 保田周一郎

平成 18 年 1 月

目次

第1章	序章	3
1.1	強相関電子系の物理	4
1.1.1	電子間相互作用と金属絶縁体転移	4
1.1.2	Mott 絶縁体	4
1.2	二元系遷移金属酸化物の物性	6
1.2.1	NiO	6
1.2.2	Fe ₂ O ₃	7
1.2.3	CuO	9
1.3	Resistance RAM	10
1.3.1	(Pr,Ca)MnO ₃ 型 RRAM	10
1.3.2	ショットキーモデル	10
1.3.3	(Pr,Ca)MnO ₃ 型 RRAM の性能	12
1.3.4	Pt/NiO/Pt 型 RRAM 特性	12
1.4	ドメイントンネルモデル(DT モデル)	16
1.4.1	ドメイントンネルモデル、シミュレーション	16
第2章	研究の目的	20
第3章	実験装置	22
3.1	使用した装置	22
3.1.1	実験場：クリーンルーム	22
3.1.2	成膜：高周波マグネトロンスパッタリング法	22
3.1.3	XRD 測定	23
3.1.4	触針式段差計	24
3.1.5	i 線露光装置(ステッパー)	24
3.1.6	AFM	25
3.1.7	Ar イオンミリング	25
3.1.8	TEM 測定	25
第4章	実験方法、結果	26
4.1	物性探索手法開発	26
4.1.1	成膜方法	26
4.1.2	XRD 測定結果	27
4.1.3	レジストパターンニング	27
4.1.4	エッチング	28
4.1.5	測定回路	30
4.1.6	電流電圧特性	30
4.2	物性探索プロセス	32
4.2.1	作製プロセス	32

4.2.2	膜特性.....	33
4.3	物性探索結果	34
4.3.1	基本特性.....	34
4.3.2	電圧電流特性	37
4.3.3	スイッチング特性	39
4.3.4	リセット電圧	42
4.3.5	パルス電圧印加	44
4.3.6	メモリ効果の電極面積依存性	46
4.3.7	メモリ効果の膜厚依存性.....	48
4.4	ドメイントンネルモデルとの比較	51
第5章	総括	52

第1章 序章

1947年のShockley、Brattain、Bardeenらにより発明されたトランジスタに代表される半導体素子は電子産業に革命を起こし、我々の生活様式を大きく変えた。現在半導体メモリは機器に組み込まれる記憶装置として最も一般的な素子となっている。しかし大きな欠点を抱えている。メモリは電源を切るとメモリに保持されていたデータが消去される揮発性のメモリと電源を切ってもメモリのデータが保持される揮発性のメモリに大別される。揮発性のメモリとしてDRAM(Dynamic Random Access Memory)とSRAM (Static RAM)がある。しかし、記憶を保持するには電源を入れ続ける必要があるためエネルギーのロスは大きい。一方、現在市場で入手できるフラッシュメモリなどの不揮発性のメモリは書き換え速度が遅くメインに使うには力不足である。従って、携帯電話等ではDRAM、フラッシュメモリを使って動作させている。そのため双方に同じデータを保持している。このような状態で高速、高性能の不揮発性メモリ(ユニバーサルメモリと呼ばれる)が実用化されるならば今後電子デバイスのメモリの大部分が不揮発性RAM に置き換えることが出来るため、その開発が強く望まれている。

現在ユニバーサルメモリの候補としてMRAM、PRAM、FeRAMなど様々な形式が提案されているが、近年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する現象(抵抗変化メモリ特性)を用いたResistance RAM(RRAM)と呼ばれる新規不揮発性メモリが注目されている。その中でも2004年のIEDMにおいてSamsung電子が発表したNiOを用いたRRAMは2元系の単純な構造の物質を利用しているにもかかわらず、電圧パルスで最大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。しかし、スイッチング機構等物理的には未だ不明な点も多く、ユニバーサルメモリを実現するための基本的な課題として今後の解明が急がれる。

RRAM では遷移金属酸化物に代表される強相関電子系物質と呼ばれる、シリコンに代表される半導体素子とは伝導機構が異なる物質群が多く用いられている。強相関電子系物質では通常バンド理論においては無視されている電子間相互作用の効果が顕在化している。強相関電子系の物質の状態は様々な要因が拮抗している非常に不安定なバランスの上に成り立っており、電界、磁場、圧力、光、温度といった外場の刺激によって劇的に変化しやすいため、それがスイッチング機構に大きく関わっているのではないかと期待されている。

本論文は、2元系強相関電子系物質の電圧印加による不揮発な抵抗スイッチング特性についての物質探索と原理解明に向けた研究について記したものである。特に、

1 Pt/NiO/Pt デバイスの再現性の確認、実験手法の確立

2 新規メモリ材料探索

3 抵抗変化メモリ特性が界面、バルクのどちらで発現しているのかの解明

を目指した。構成は、第1章で本研究の背景となる2元系強相関電子系遷移金属酸化物やRRAMの基礎物性について述べ、第2章で、研究目的を述べる。第3章で実験手法について解説した後、第4章で実際に行った実験とその結果について述べ考察を行う。第5章に本研究の結論をまとめる。

1.1 強相関電子系の物理

1.1.1 電子間相互作用と金属絶縁体転移

1937 年に、de Boer、Verwey によって 3d 軌道が途中までしか埋められておらず、バンド理論によれば金属になるはずである多くの遷移金属酸化物(MnO、FeO、CoO、NiO、CuO など)が絶縁体的性質を示すことが発見された¹。この現象についてある一定の答えをだしたのが Mott である。彼はバンド理論では無視されていた電子-電子間の強いクーロン斥力がこのような絶縁体の本質であることを提案した。後の Mott の業績によりこの種の絶縁体は Mott 絶縁体と呼ばれる²。また Hubbard が理論的に定式化を行った^{3,4}。ここでは、Hubbard の Mott 絶縁体のモデルについて簡単に説明する。

1.1.2 Mott 絶縁体

Mott 絶縁体を理解するために様々な理論が提案されたが、最も代表的な Hubbard 模型を紹介する。ここでは簡単のため、電子は格子点上にある局在電子軌道間をとび移るものであり、クーロン反発を感じるのは、2つの電子が同じ格子点に来たときのみであるとし、長距離間で働くクーロン反発力は無視する。価電子を一つ持った原子が規則的に並んだ結晶を考える。

一般に、電子はサイト間を飛び移ることによってエネルギーを得する。一方、2つの電子が同じサイトに存在すると、これらはクーロン反発を感じ、クーロン相互作用 U だけエネルギー的に不安定になる。電子が非局在することで得するエネルギーの大きさを、電子がサイト間を飛び移って同じサイトに 2 つの電子が存在するようになったときに発生するにクーロン反発によって損するエネルギーの大きさが上回る場合、電子はサイト間を自由にとびうつるよりも、各サイト上にひとつずつ局在していた方が安定になる。こうして電子は自由に動き回ることが出来なくなり、絶縁体になる。

隣りあったサイト間の飛び移り積分を t (電子の移りやすさを測るエネルギー)とすると、ハミルトニアンは

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma} a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

と表される。 a はサイトにあるスピン σ の生成(消滅)演算子、 n は数演算子、 i, j は隣接するサイトのことであり、第一項は電子が飛び移ることによってエネルギーが安定化することを、第二項は同一サイト上に複数の電子が存在することによってエネルギーが高くなることを示している。

$\frac{U}{t} \gg 1$ の極限では、複数の電子が同一サイト上に存在した場合ほぼ U と同じだけエネルギーが高くなることになり、電子が局在することになる。全ての格子点上のサイトが電子 1

つずつで埋められている場合は、電子を 1 つ動かすと系のエネルギーが U だけ上昇することになる。この U は室温 ($\sim 26 \text{ meV}$) よりもはるかに大きいので、まるで元のバンドが分裂して大きさ U のギャップが出来たかのような状態になる。この状態を通常のパンド絶縁体になぞらえて価電子帯に相当するものを下部 Hubbard バンド、伝導帯に相当するものを上部 Hubbard バンドと呼ぶ。

Mott 絶縁体はギャップの物性によって Mott-Hubbard 型絶縁体と電荷移動型絶縁体に分類される。Mott-Hubbard 型絶縁体では最小の電荷ギャップは d 軌道におけるクーロン斥力の U である。電荷移動型絶縁体では、 d 軌道に、遷移金属の配位子であるハロゲン、酸素、カルコゲン等の占有された p バンドが強く混成しているため、電荷ギャップは U ではなく、 p バンド- d バンド間の電荷移動のエネルギー Δ となっている。

3d 遷移金属酸化物では、Ti、V 等 1 イオンあたりの d 電子が少ない物質の酸化物は Mott-Hubbard 型に属し、Co、Ni、Cu 等 1 イオンあたりの d 電子が多い物質の酸化物は電荷移動型に属する。

Mott 絶縁体を不安定化させ、金属へと転移させる方法は、主に Hubbard バンド幅を制御して、ギャップをつぶすなど U/t を操作する方法と、Hubbard 模型の前提である、各原子サイトに価電子が一つである状態(実際は half filling 状態)をずらす方法すなわち遷移金属の平均価数を制御する方法が存在する。

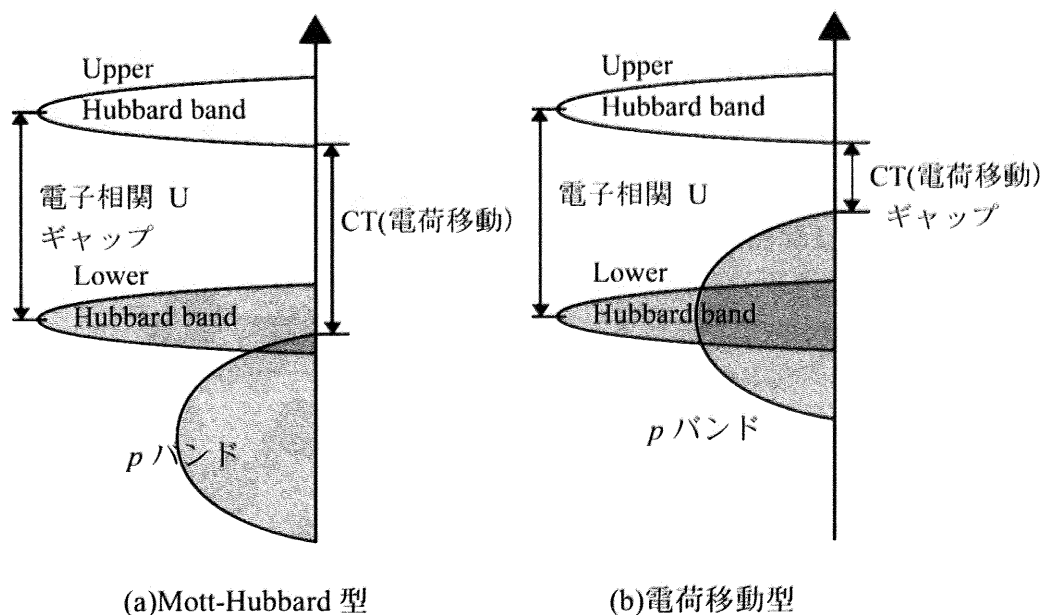


図 1-1 Mott-Hubbard 型 Mott 絶縁体と電荷移動型 Mott 絶縁体との違い。

1.2 二元系遷移金属酸化物の物性

本研究で取り扱った Mott 絶縁体について主な物性値を紹介する。

1.2.1 NiO

NiOは、NaCl型結晶構造を持つ代表的な電荷移動型Mott絶縁体であり良く物性が調べられている物質である。反強磁性であり、(111)面内は強磁性的であり面間は反強磁性的である(図1-2)。ネール温度(523 K) 以下では強い磁歪により菱面体晶をとり双晶をなしている (図1-3)⁵。光電子スペクトル、逆光電子スペクトルからは占有状態、非占有状態のエネルギー分布を直接知ることが出来る。酸素の2*p*軌道がフェルミ面を形成しており、バンドギャップは約4 eVと求まる (図1-4)⁶。

NiO は、正規組成から Ni が欠損しており、Ni 原子の空孔が出来、化学式は Ni_{1-x}O となっている。Ni 原子空孔は母体の Ni^{2+} サイトに比べ、 $-2e$ の電荷を持つので正孔を 2 個束縛することが出来、*p* 型の半導体となっている。正孔の分布は酸素 *p* 軌道と Ni *d* 軌道両方にほぼ同じ重みをもつと考えられている。

図 1-5 に NiO 単結晶の電気伝導度を示す⁷。Arrhenius プロットが直線に乗り、0.4 から 0.7 eV の活性化エネルギーを示している。これらの活性化エネルギーは Ni^{2+} 空孔に強く束縛された正孔の活性化エネルギーに近く、アクセプタのイオン化エネルギーとして妥当な値であるので伝導度の温度依存性は移動度ではなくキャリア数の温度依存性によることを支持するものと考えられる。このキャリアの伝導は、幅の広いバンドに入った正孔によるバンド的な伝導が主である場合が多いが、束縛された電子がサイト間を飛び移るホッピング伝導が存在する場合があることも報告されている⁷。抵抗率は $10^4 \sim 10^6$ の範囲で大きくばらつく³⁴。

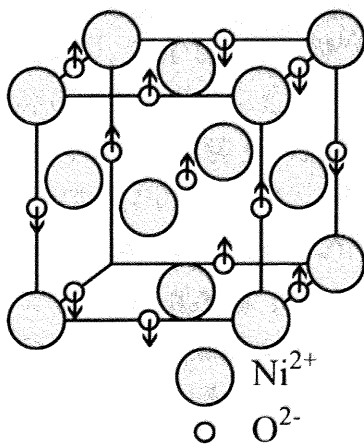


図 1-2 NiO の反強磁性体の磁気構造。

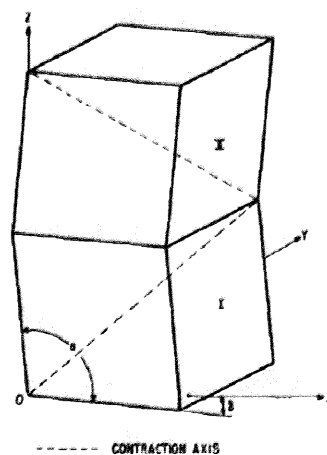


図 1-3 $T < T_N$ における双晶構造。

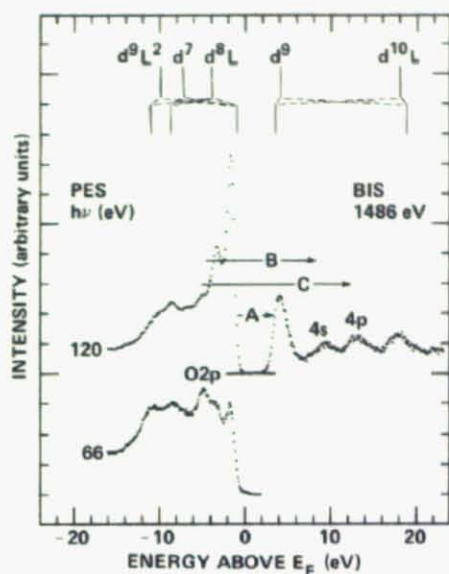
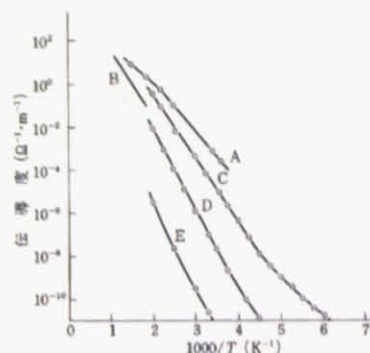


図 1-4 NiO についての光電子(PES)、逆光電子(BIS)スペクトル、A の幅が電荷移動ギャップを表す。



NiO 単結晶の電気伝導度
A: V. P. Zhuze, *et al.*: Fiz. Tverd. Tela 5, 1756 (1963), Bernoulli 法.
B: S. Koide: J. Phys. Soc. Jpn. 20, 123 (1965), ハライド分解法.
C: J. G. Aiken, *et al.*: J. Phys. Chem. Solids 29, 2153 (1968)
D: 同上, Bernoulli 法, 焼鈍処理.
E: 同上, ハライド分解法.

図 1-5 NiO 単結晶の電気伝導度.

1.2.2 Fe₂O₃

α -Fe₂O₃はコランダム構造を持つ物質で、電荷移動型の Mott 絶縁体である。他に γ -Fe₂O₃ や δ -Fe₂O₃ と呼ばれる同質異像があるが、それぞれ 275 °C、110 °C で α -Fe₂O₃ 相に変化するので本研究では取り上げない。 α -Fe₂O₃ は $T_N \approx 963$ K の反強磁性である。磁気構造は図 1-6 のようになっており、FeI の部分でアップスピン Fe2 の部分でダウンスピンとなっている。⁸Morin 温度と呼ばれる $T_M = 250$ K のとき[001]の六方軸に向かってスピンの配列する。 $T > T_M$ のときは(001)面内に傾く。図 1-7 に抵抗率温度特性を示す⁹。では 250 K 付近において抵抗率の変化を示す。室温での抵抗率は 10^3 - 10^4 Ωcm と予想できる。ゼーベック係数は負であり、金属過剰型の n 型半導体だと考えられている⁹。電荷移動ギャップは 2.7 V である¹⁰。50 GPa 以上の高圧下で金属絶縁体転移を示す¹¹。このときの相転移は 1 次相転移で構造相転移を伴う。圧力上昇時と下降時に測定したときの抵抗にヒステリシスが見られる(図 1-8)。金属状態では、コランダム構造が歪んだ Rh₂O₃-III 構造となっている。

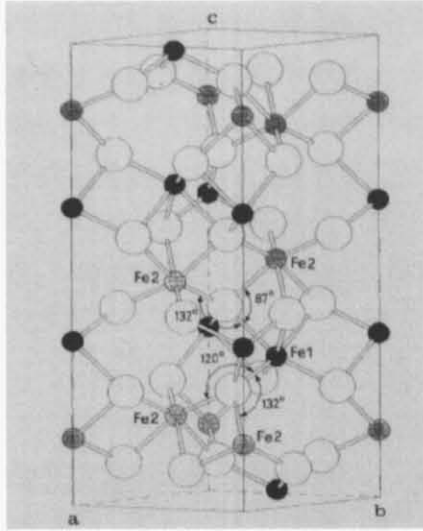


図 1-6 Fe_2O_3 の結晶構造.

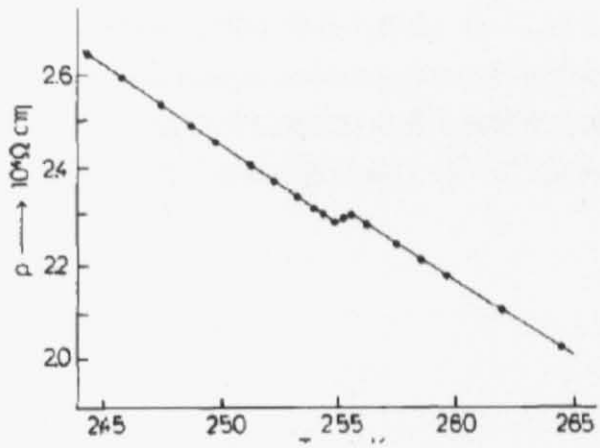


図 1-7 Fe_2O_3 の抵抗温度特性.

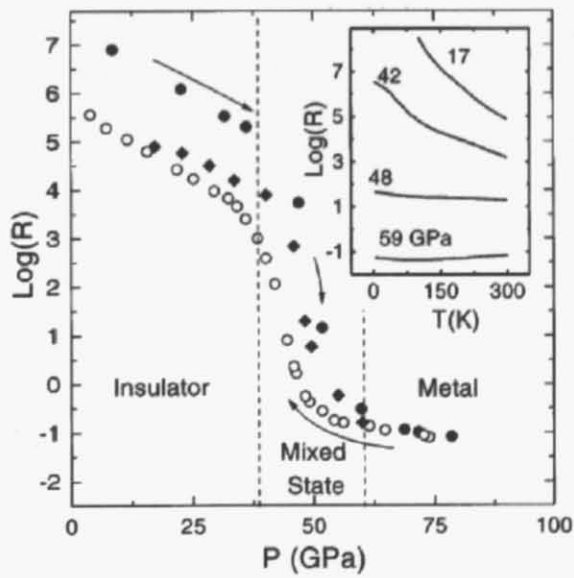


図 1-8 Fe_2O_3 単結晶試料の電気抵抗-抵抗圧力特性(inset:17-59GPa における抵抗-温度特性).

1.2.3 CuO

CuO は NiO 、 Fe_2O_3 と同様に電荷移動型 Mott 絶縁体であり NaCl 構造からヤンテラー効果によって結晶構造が大きくずれている。monoclinic である Tenorite 構造を持つ(図 1-9)¹²。 Cu^{2+} 周辺の構造が高温超伝導体の CuO_2 面と似通っているため、学術的な興味を持たれている物質である。光電子分光と逆光電子分光スペクトルから見積もられる電荷移動ギャップは 1.4 eV である(図 1-10)¹³。化学組成は CuO_x と書くことが出来、 p 型半導体である。 $T_{N1} = 230 \text{ K}$ において反強磁性転移をし、 $T_{N2} = 213 \text{ K}$ において incommensurate-commensurate の転移が起きることにより、スピンの再配列する。図 1-11 のように CuO 単結晶試料の電気抵抗率には軸異方性がある。 c 軸に平行に電流が流れやすくなっており、室温の抵抗率は 10^2 - $10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$ となっている¹⁴。

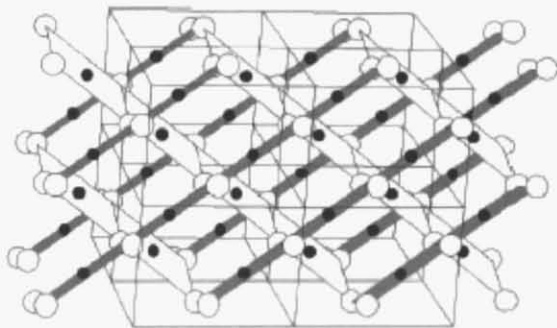


図 1-9 CuO の結晶構造、黒丸が Cu 白丸が酸素である、CuO ladder が $[100][110]$ 方向に沿って連なっている。

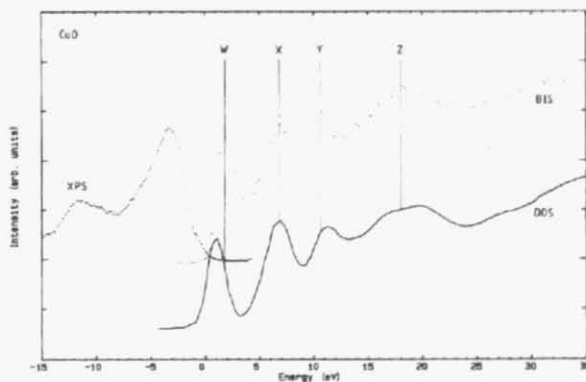


図 1-10 CuO の光電子分光と逆光電子分光スペクトルと伝導帯のエネルギー分散、伝導帯のグラフは逆光電子分光スペクトルの 2 番目のピーク(sp 軌道からのピーク)の位置と合わせている。

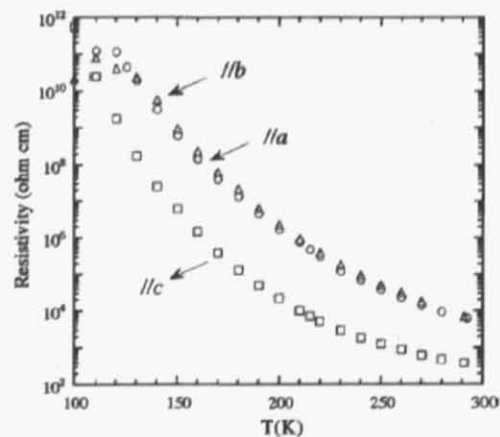


図 1-11 CuO の抵抗温度特性。

1.3 Resistance RAM

Resistance Random Access Memory(RRAM)^Aは、遷移金属酸化物を金属電極ではさんだサンドイッチ構造を持つ不揮発性メモリで DRAM やフラッシュメモリにとって代わる可能性を持つユニバーサルメモリの候補である。

以下に RRAM の代表例として、RRAM として現在最も有名である $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ (PCMO)型と本研究で扱う“Pt/NiO/Pt 型”について説明した後、メモリの性能と特徴を比較する。最後に RRAM を統一して理解するモデル計算の試みについて述べる。

1.3.1 $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ 型 RRAM

Houston 大学のA.IgnatievらはPCMOを薄膜化し、電圧印加に伴う膜破壊を防ぐために直流ではなくパルス電圧を印加したところ、パルス極性に依存して可逆的かつ安定な抵抗変化が生じることを見出した。このような振舞はEPIR(electrical pulse induced resistance change)と呼ばれる。PCMO 薄膜におけるEPIR 効果は、S.Q.Liu らにより2000 年に最初の論文が発表された¹⁵。Sharp Laboratories of America、シャープ、Houston 大学は2002 年IEDM においてPCMO薄膜のEPIR を使った不揮発性メモリ、0.5 μm ルールの64 bit RRAM アレイを発表し世界を驚かせた¹⁶。PCMO型と同様の+と-の逆向きのバイアス印加によって抵抗変化が起きるメモリはCr-SrTiO₃¹⁷、Cr-SrZrO₃¹⁸などが知られている。

1.3.2 ショットキーモデル

SawaらはTi/PCMO/SrRuO₃図1-12のような積層構造を作製した¹⁹。Ti/PCMO界面はショットキー接合であり、電位障壁が存在する。素子の大部分の抵抗を、Ti/PCMO界面が占めている。PCMO/SrRuO₃界面はオーミック的な接合であり、SrRuO₃も電気伝導性酸化物材料である。上部金属電極の材料を換えていったときにTiのようなショットキー接合を持った物質のときだけが電流電圧特性にヒステリシスを持つことから彼らは電気抵抗スイッチングの“ショ

^A新聞記事などで見られる語句として一般的には“電圧パルスを印加して2つの抵抗状態を制御するメモリ”のことを指している。しかし、使用する材料や作製過程などによって電流電圧特性が異なることもあり研究者は各々“電圧パルスを印加して2つの抵抗状態を制御するメモリ”の名称を好き勝手に名付けて論文投稿されているのが現状である。本論文で扱う NiO におけるメモリ特性はSamsung 電子によってOxRAM(Oxide RAM)と名付けられている。(RRAM という名称がシャープ株式会社の商標であるという理由も大きい)日経エレクトロニクスはResistance RAM (ReRAM)と呼称しはじめている。²⁰

本研究では“RRAM”を“電圧パルスを印加して2つの抵抗状態を制御するメモリ”という広い意味に定義付け、“Pt/NiO/Pt 型 RRAM”“ PrCaMnO_3 型 RRAM の様にメモリ特性が同じ物質群の代表例を名称とすることにする。

ットキーモデル”を提唱した。^B

Ti/PCMO/SrRuO₃素子で、高い電圧領域 ($|V| = 5 \text{ V}$) まで電流電圧特性を測定すると、1 回目の測定では図1-12の破線で示したようにあるマイナス電圧バイアス (Δ) で電流値が突然減少する負性抵抗が観測される。(Formingプロセス) この過程を経た後の電流電圧特性は図1-12の実線のように整流特性を示すようになり、図1-12 (b) に示すように電流値を対数表示にするとプラス、マイナス両方の電圧バイアス領域で大きなヒステリシスを持っていることが読み取れる。図 1-13 はForming後の素子の電圧パルス印可による抵抗スイッチング特性である。電圧パルス強度は $|V_p| = 5 \text{ V}$ 、パルス幅は 1 ms 、抵抗は電圧バイアス $V = 0.1 \text{ V}$ で測定した値である。抵抗スイッチング特性の電圧パルスの符号と抵抗変化の方向は電流電圧特性のヒステリシスの方向と一致している。

Ti/PCMOがショットキー界面ではみPCMO 表面の高密度の酸素欠損が表面 (界面) 準位となって PCMO 表面でバンドベンディングを誘起していると考えられる。このモデルでは、バンドのベンディングの大きさ (バリアの高さと幅) は界面準位に捕獲された電荷量で決まることから、界面準位に捕獲された電荷量が電圧印可により変化させることができれば抵抗スイッチングを起こすことが予想できる。しかし、PCMOが持つ大きな不揮発性に関しては説明できてはいない。さらなる検討が必要とされている。

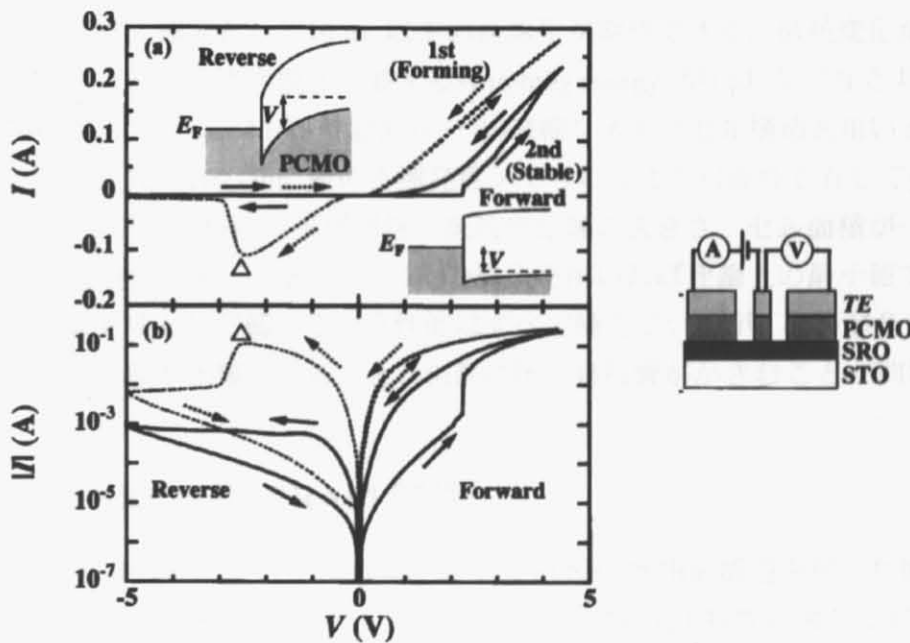


図 1-12 Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/SrRuO₃ 素子の電流電圧特性(a)線形プロット
(b)片対数プロット inset:ショットキー接合モデルの模式図
右側: Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/SrRuO₃ 素子構造。

^B Houston 大学の PCMP 型 RRAM と同じ材料を用いているが Houston 大学の RRAM はショットキー接合にはなっていない。むしろ別のタイプの物理現象だと思われるため Sawa らはこれを Colossal Electroresistance(CER)と呼んでいる。

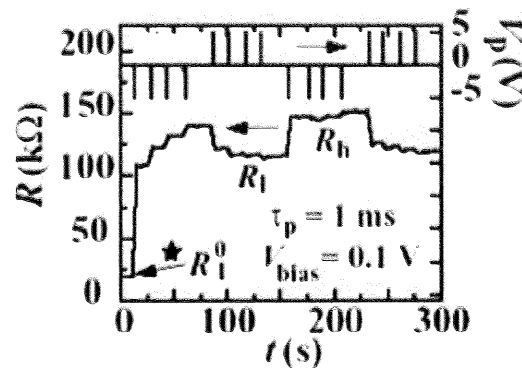


図 1-13 パルス電圧による抵抗変化特性、上段-右軸印加パルスの時間履歴
下段-左軸 0.1 V のバイアスで測定した、抵抗-時間特性。

1.3.3 (Pr,Ca)MnO₃ 型 RRAM の性能

PCMO 薄膜のEPIR を利用すれば3 V 程度の比較的低い電圧で抵抗値を書き換えできる。更に、書き換え速度として10 ns 以下の高速化が期待できる、抵抗変化が50～5000 %或いはそれ以上と大きい、書き換えに要するswitching energy が1 pJ レベルと非常に小さいなど顕著な特徴が得られる。4 F²(Fは設計ルール)微細なメモリセル構造を用いることが可能なことから、将来、10～100 Gbit 級の不揮発性メモリに使える可能性を有している。

高速スイッチング特性、不揮発性、抵抗変化幅の大きさ、セル面積が一つのメモリ素子に1つの選択用ダイオードを用いた1R1D構造を用いれば理論上の最小値である4 F²をとりうるなど、メモリとして備わるべき性能はすべて備えているが、材料が多元酸化物であり、安定した組成の膜が困難であること、Si系に比べ材料費がかさむことが問題点となっている。

1.3.4 Pt/NiO/Pt 型 RRAM 特性

2004 年の IEDM において Samsung 電子は Pt/NiO/Pt 積層構造を用いた抵抗変化メモリ特性を使った RRAM を提唱した^{21,22}。PCMO 型とは電流電圧特性が異なるが RRAM として使用できる。また NiO 等の 2 元酸化物を使用しており成膜過程やコストパフォーマンスが PCMO 型に比べて改善される。Pt/NiO/Pt 型 RRAM の基本的な特性について解説する。図 1-14 に Pt/NiO/Pt 型 RRAM の電流電圧特性を示した。

はじめ、NiO は高抵抗状態にある。3 V の電圧を印加した後にメモリ特性が発現している。メモリ状態を発現させるために最初に高電圧を印加するプロセスを Forming と呼ぶ。まず、電圧を印加していくと 1 V 付近で急激に流れる電流が増えてゆく。ここで流れる電流値に制限(コンプライアンスと呼ぶ)をかけないと、試料はそのまま破壊されてゆく。しかし、適度なコンプライアンスをかけると(図 1-14 中では 5 mA 以上電流が流れないようになっている

る。)破壊されないまま低抵抗の状態となる。この高抵抗状態から低抵抗状態へとスイッチさせるプロセスを Set と呼ぶ。

電圧を 0 に戻しても低抵抗状態は維持される。試料が低抵抗状態にあるときにコンプライアンスを外した後もう一度電圧を印加してゆくと 1 V 付近で急激に電流値が落ちてゆく。低抵抗状態から高抵抗状態へとスイッチさせるプロセスを Reset と呼ぶ。

メモリとして動作させる場合には電圧パルスを超えたパルスを印加することにより試料を高抵抗状態へと Set させ、1 V を超えた電圧パルスを印加することによって低抵抗状態へと Reset させている。読み取りは 1 V 未満の電圧を使用する。Samsung 電子は 10^6 のスイッチングを確認している。しかし、Reset の過程は $5 \mu\text{s}$ と遅くなっている。また、NiO 型の RRAM は PCMO 型と異なり非極性である。+の電圧バイアスの印加で Set させた後-のバイアスでリセットさせたり、-のバイスで Set させた後+のバイアスでリセットさせたり、-のバイスで Set させた後+のバイアスでリセットさせたりすることが可能となっている。

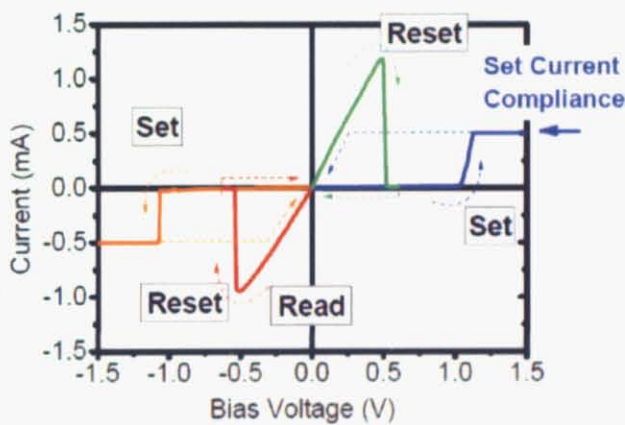


図 1-14 Pt/NiO/Pt 構造の電流電圧特性

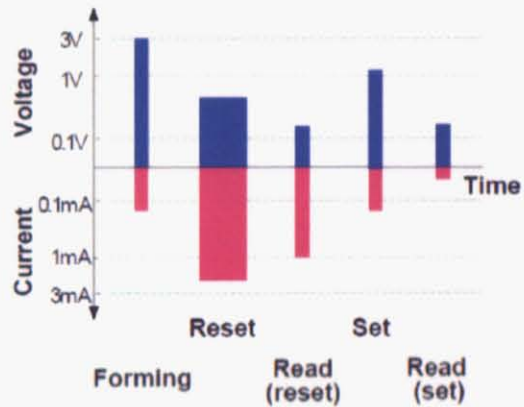


図 1-15 Pt/NiO/Pt 構造のスイッチング特性

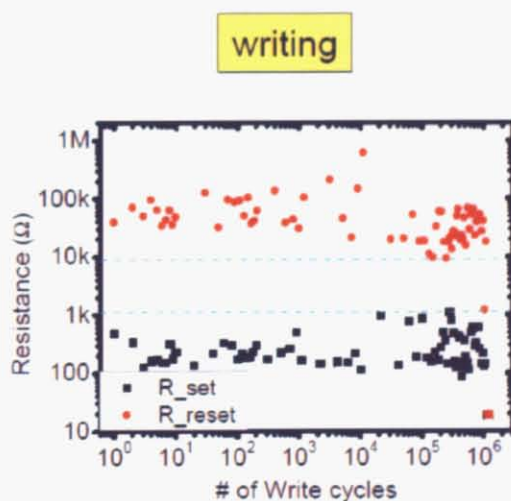


図 1-16 Pt/NiO/Pt 構造の書き換え特性

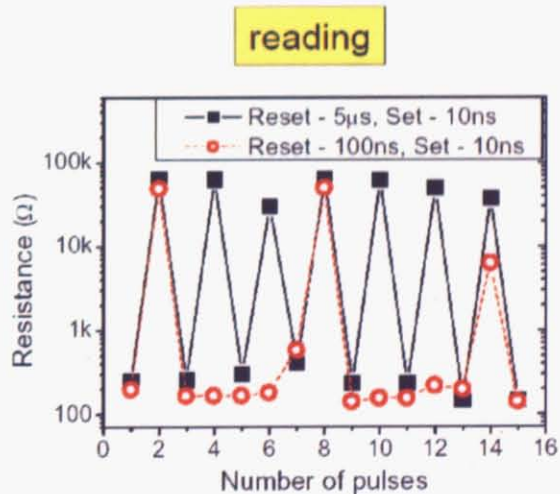


図 1-17 Pt/NiO/Pt 構造のパルス印加スイッチ特性

他の例として Nb_2O_5 ²³、 ZrO_2 ²⁴、 TiO_2 ²⁵ を電極で挟んだ素子などで発見されている。それらの物質の中で、特に同じ膜厚の時に動作電圧が小さく、低抵抗状態に置いて消費電力を押さえることが出来るのが NiO となっている。 NiO の抵抗変化メモリ特性自体は 1964 年に Gibbons と Beadle によって発見されている²⁶。そのときには、 Ni 金属が電圧印加によって移動し、繋がって低抵抗状態に変化する。フィラメントがジュール熱で切れて高抵抗状態に戻るという説明であった。

1960 年代には Al_2O_3 や SiO_x における Forming 後の負性抵抗について精力的に研究された^{27,28}。しかし、不揮発性に関しては大きく異なっており図 1-14 のようなメモリ特性を持っているのは遷移金属酸化物ばかりである。選択する酸化物や電極材料によって細かく特性が異なることもあり、現在でもエレクトロフォーミングや負性抵抗については統一の解釈はなされていない。例としては、バンドギャップの中央付近のエネルギーを持つ中性不純物が集まって不純物バンドを形成し、アクセプタ準位から不純物バンドへの電子のやりとりで負性抵抗が起きるというモデル²⁹や、ショットキー障壁をトンネル効果で越えてきた電子が電極付近でトラップされスイッチが起きるというモデルなどがある³⁰。一次元のフィラメント状の導電パスが形成されているのかどうか、界面のトラップ準位が重要かどうかなどが素子によってまちまちである。

Samsung 電子の発表では、 $\text{Pt}/\text{NiO}/\text{Pt}$ 素子のメモリ特性はバルクの変化で、 Ni の欠陥が作る準位に電子がトラップされてスモールポーラロンのように局在しているのが高抵抗状態で、電圧を印加しトラップされた電子が放出されると電子はラージポーラロンのようになって自由に動けるようになるのが低抵抗状態であるというモデルを示している。

次に現在実用化されている DRAM、SRAM、フラッシュメモリと他のユニバーサルメモリ候補である MRAM、OUM(PRAM)の性能を比較する。 NiO 型の RRAM は不揮発性、高速スイッチング速度の要件を満たしているのと同時に理論上最小の $4F^2$ のセルサイズである。消去速度が遅いことを除けば将来的に NiO 型 RRAM がユニバーサルメモリの候補としてふさわしいことを示している。

表 1-1 メモリ特性の比較^{16,21,22}

	DRAM	SRAM	Flash	MRAM	OUM	PCMO RRAM	NiO RRAM
不揮発性	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり
書き込みエネルギー	中程度	高い	高い	中程度	低い	低い	低い
書き込み時間	50 ns	8 ns	1 μ s	30 ns	10 ns	10 ns	10 ns
消去時間	50 ns	8 ns	1 ~ 100 ms	30 ns	50 ns	30 ns	5 μ s
読み出し時間	8 ns	8 ns	50 ns	30 ns	20 ns	20 ns	10 ns
多ビット化の可能性	なし	なし	あり	なし	あり	あり	あり
書き換え可能回数	無限大	無限大	$10^5 \sim 10^6$	10^{15}	10^{17} 以上	10^{15}	10^5
微細化の阻害要因	キャパシタ容量	トランジスタ数の多さ	トンネル SiO ₂ 膜の 厚さ	書き込み電流	露光技術	露光技術	露光技術
セル面積(F ²)	6 ~ 12	50 ~ 100	7 ~ 11	20 以下	5 ~ 8	4 ~ 6	4 ~ 6

1.4 ドメイントンネルモデル(DT モデル)

NiO 型 RRAM が出現するまでに非極性動作を示すメモリは存在しなかった。そのためすべてのモデルが適応不能であるというのが現状である。そこで本研究ではドメイントンネルモデルに修正を施すことで現在考察可能なモデルを構築することを目標にする。

ドメイントンネルモデルは Rozenberg 氏や井上公氏らによって提唱された、RRAM 現象を統一的に理解するためのモデルである^{31,32,33}。現時点では非極性動作に対応していないが修正が効きやすいことがこのモデルの利点である。

1.4.1 ドメイントンネルモデル、シミュレーション

ドメイントンネルモデルでは金属電極と半導体の間の動的なキャリア注入と抽出という観点でモンテカルロシミュレーションが行われている。図 1-18 のように上部電極、半導体膜中の上部ドメイン、中央ドメイン、膜中の下部ドメイン、下部電極に分けている。上部電極に電圧印加し、下部電極をアースに落としている時を正にとっている。電子の流れは逆向きである。各ドメイン間を移動する確率が、トンネル電流のように定数 Γ と飛び込み先の総状態数 N と非占有率 $1-n$ 印加電圧によって決まる関数 $f(V)$ に比例していると考え、

上部ドメインの占有率 n_a 、中央ドメインの占有率 n_c 、下部ドメインの占有率 n_b の時間変化を

$$\begin{aligned}\frac{dn_b}{dt} &= \left[\Gamma^{ex} \frac{N_e}{2} (1-n_b) - \Gamma^{in} N_c (1-n_c) n_b \right] f(V) \\ \frac{dn_t}{dt} &= \left[\Gamma^{in} N_c (1-n_t) n_c - \Gamma^{ex} \frac{N_e}{2} (1-n_b) \right] f(V) \\ \frac{dn_c}{dt} &= \left[\Gamma^{in} N_b n_b (1-n_c) - \Gamma^{in} N_t (1-n_t) n_c \right] f(V)\end{aligned}$$

と表している。

電極/膜間の移動確率 Γ^{ex} 膜中ドメイン間を Γ^{int}

膜中の上部ドメインの総状態数を N_a 、中央ドメインの総状態数を N_c 、下部ドメインの総状態数を N_b とおいている。

このまま初期条件を与えてシミュレーションを行うと電流電圧特性に履歴は表れるが、0 V における抵抗変化は発現しない。式中の Γ^{ex} の部分を

$$\Gamma_{b,t}^{ex} = \exp\left(1 - \frac{1}{\sqrt{n_{b,t}}}\right) \Gamma^{ex}$$

に置き換えたときにメモリ特性が発現する。そのときのシミュレーションが行われたときの条件と結果を図 1-19 に示す。 $f(V) = \sinh(V)$ で、Simmons³¹らが仮定した、ショットー障壁に挟まれているときの関数となっている。また、 Γ の初期値は半導体膜中の電子の移動が、

金属電極/半導体膜間の移動に比べて容易になっている。この条件があると、上部ドメインの電荷量が電圧の変化の履歴を反映するため、電気抵抗にも履歴が生じると解釈することが可能である。

さらに、上部ドメインでは、電荷注入によって Mott 転移が起きると仮定してシミュレーションに修正を加えると実際の測定で見られるような電流値の急激な変化が説明できる(図 1-20)。

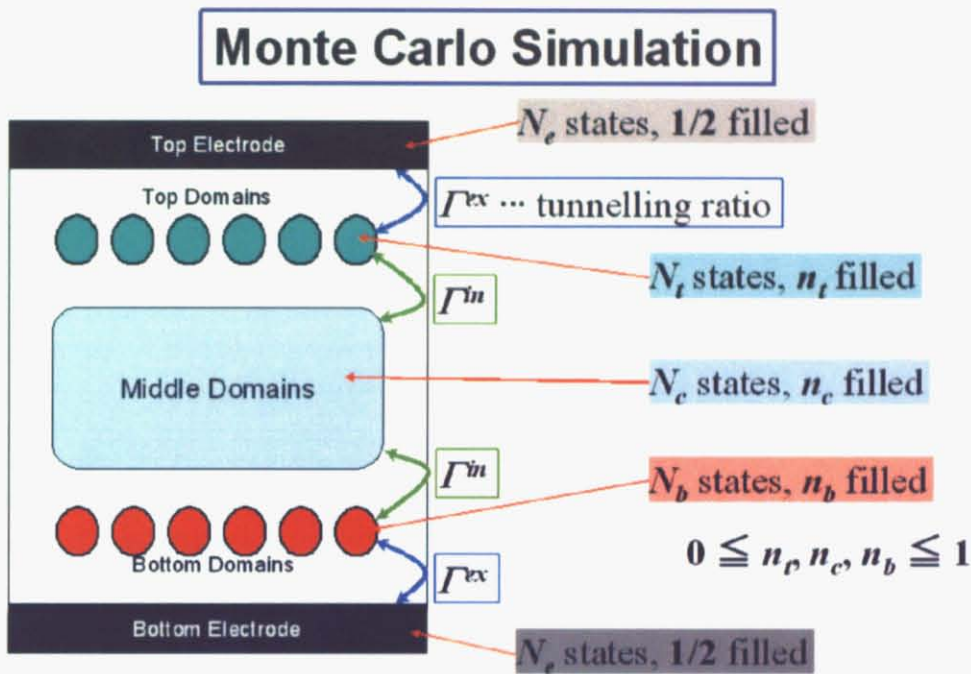


図 1-18 ドメイントンネルモデル。

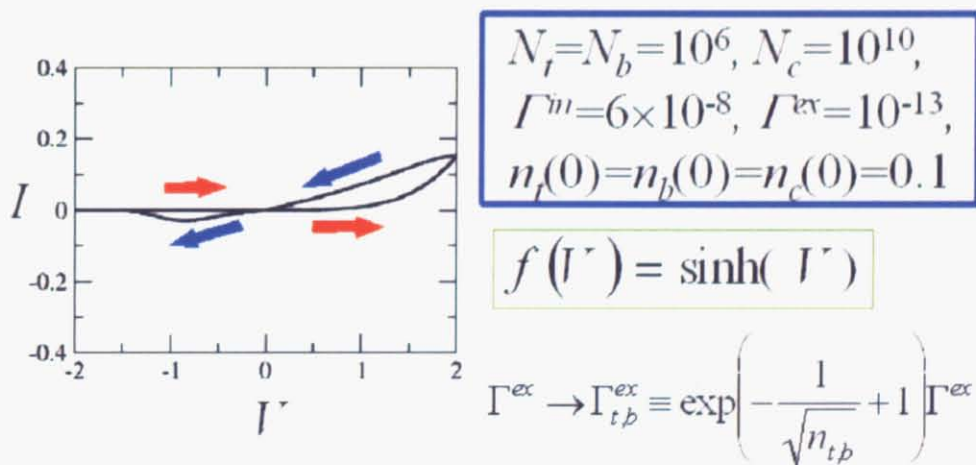


図 1-19 ドメイントンネルモデルのシミュレーション例 1。

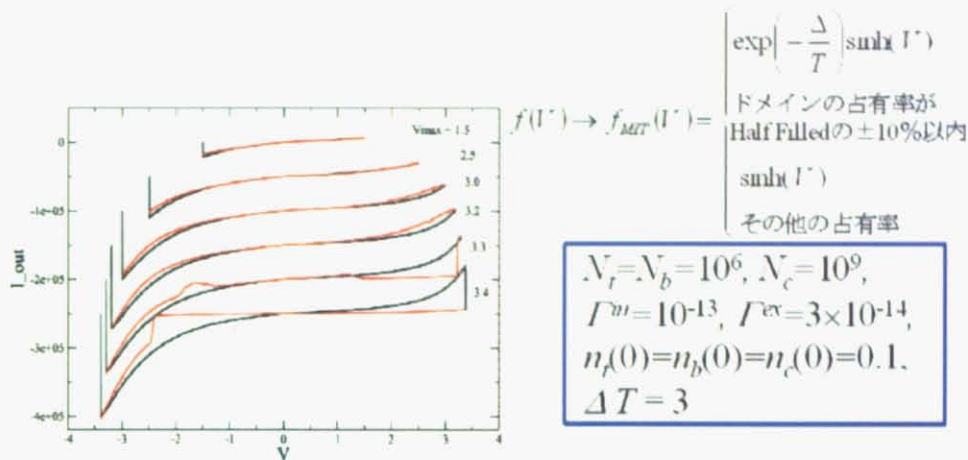


図 1-20 ドメイントンネルモデルのシミュレーション

例 2：モット転位を想定している。

ドメイントンネルモデルは電荷を帯びたドメインがぽつぽつと存在した状態を仮定している。最初に素子に十分に長い時間大きな直流電流を印可するとドメインが電荷を帯びて金属化し、ドメイン間のトンネルやホッピングが容易になる。(図 1-21)この Forming の際に注入されるキャリアの量は半導体膜中のドメインを全て満たすには十分な量ではない。しかし、界面付近の典型的なドメインの大きさは数十 nm 程度と見積もられているので、少ない電荷量でも特に界面付近のドメインではモット転移が発現するのに十分なキャリア濃度に達してしまうのである(図 1-22)。

電荷を帯びたドメインとは欠陥や転位、不純物、相分離などが考えられる。 Γ^{in} と Γ^{ex} の違い、特に Γ^{ex} の n 依存性は、ショットキー障壁の実効的な高さや厚さが変化することを想定しており、先述のショットキーモデルを内包するものとなっている。すなわち、このモデルの本質は、金属電極/半導体膜付近に半導体膜とは性質のことなる”ドメイン”が存在することである。このことさえ満たせばドメイントンネルモデルが適用可能であり、素子で実際に起きている現象の理解に幅広く役立てることが可能である。

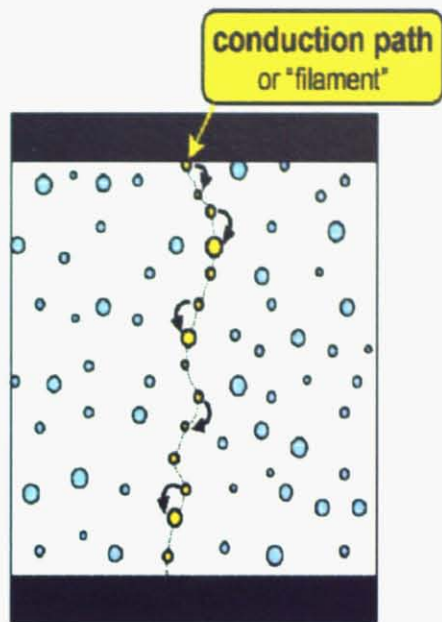


図 1-21 Forming 過程の模式図、○は電荷を帯びたドメインである。

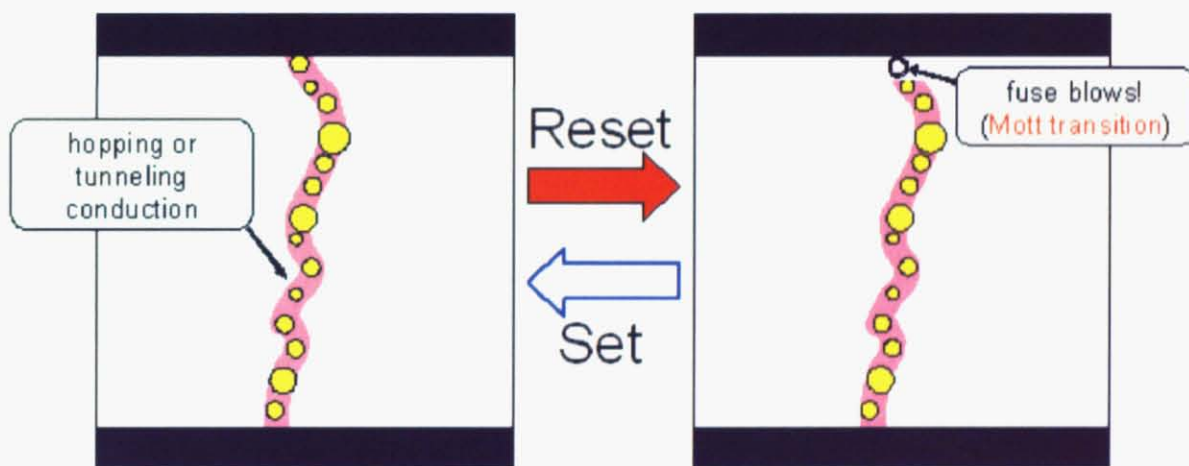


図 1-22 Set、Reset 過程の模式図。

第2章 研究の目的

前章で述べたとおり、NiO RRAM は RRAM 特有の $4F^2$ のセルサイズという長所を持っている。そして、PCMO 型 RRAM に比べ酸化膜の成膜が容易である点で、応用に適した RRAM 素子であると言える。また (PrCa)MnO₃ も NiO も電子相関の強い遷移金属酸化物であり、学術的な興味も持たれている。しかし、NiORRAM の原理には諸説あり、統一した見解は得られていない。そこで2つの目的を設定した。

- 1 応用に最適な材料の探索
- 2 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。

実際には以下のステップを踏んだ。

- 1 我々が使用する実験プロセスが既存の論文データを再現することを確認する。

材料探索においてスイッチング特性が確認できなかった場合やこれまでになかったメモリ特性が得られた場合にそれが実験プロセスに起因することではなく、積層構造そのものに原因が存在することを証明する必要がある。

物性探索に適した実験手法を採用することを目指し、高周波マグネトロンスパッタリング法、Ar ミリング法など材料を選ばず成膜、エッチング可能である実験装置を用いた

- 2 材料探索を行う。

1で再現性を確認した実験プロセスを用いて物性探索を行う。

強相関効果を示すことがメモリ特性を持つために重要だと考え、2元遷移金属酸化物を選択した。特に、強相関効果が発現しやすい3d遷移金属を選択した。二元3d遷移金属酸化物の中で特にCuOとFe₂O₃に着目した。3d遷移金属の候補の中で原子番号が大きく電子相関が強い系であること、Fe₂O₃、CuO はともにNiO に比べて安価であり、特にFe₂O₃ は地球上に豊富に存在するクリーンな材料であること、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ことを考慮した。

- 3 発見したメモリ材料の中から最も安定した特性を持つ材料を選定し、詳細な物性測定を行う。

Samsungの報告図では特性にバラツキが大きい。信頼性の高い結果を得るために最も特性が安定する素子を物性特性の測定に用いる。実際にはFe₂O₃素子を選択した。

メモリ特性が発現する舞台を解明するために、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。どこでメモリ効果が発現しているのかを解明することが出来れば、その部分の性能改善に注力すればResistance RAM実用化への近道となる。また、物理としての興味として、ドメイントンネルモデルが想定している狭い領域でメモリ効果が発現しているのならば、Mott転位によって抵抗スイッチングが起きているかもしれないという期待がある。他にもTEM測定やパルス電圧印加測定などの実験を行いメモリ特性を詳しく調べた。

第3章 実験装置

この章では試料の作製と測定で使用した装置を解説する

3.1 使用した装置

3.1.1 実験場：クリーンルーム

測定試料を作製する過程で微小のパーティクルや埃などが付着することを防ぐために、産総研ナノテクノロジー研究部門ナノプロセッシング施設NPFのクリーンルーム内で実験を行った。クリーン度はリソグラフィプロセスを使用する部屋はクラス 100、成膜や電流電圧特性測定を行う部屋はクラス 10000 である。

3.1.2 成膜：高周波マグネトロンスパッタリング法

今回すべての測定試料は芝浦メカトロニクス社製高周波マグネトロンスパッタリング装置 CFS-4EP-LL を用いて成膜した。高周波マグネトロンスパッタリング法は交流電場中で電離、加速された Ar 等の高運動エネルギーイオンを原料ターゲットに衝突させ、はじき飛ばされたターゲット構成原子を基板上に供給することによって薄膜の堆積を行う方法である。(図 3-1)

スパッタガスをイオン化する方法や技巧によって直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタ等の種類に分かれるが、高周波スパッタは電流を流さない絶縁体ターゲットからでも成膜出来るという利点がある。本研究で作製した酸化膜はすべて絶縁体～半導体であり、高周波スパッタが適している。また、スパッタリング法は均一な大面積の膜を作製可能である。

組成の調整が難しい、単結晶膜を得ることが難しいという欠点は存在するが、本論文では常に同じ条件で多結晶膜として成膜しているためとくに問題はない。

本研究で使用したスパッタリング装置は原料ターゲットを入れるためのホルダが 3 つあり、真空開放を行うことなく 3 種類の物質の積層膜を成膜出来る。(図 3-2)

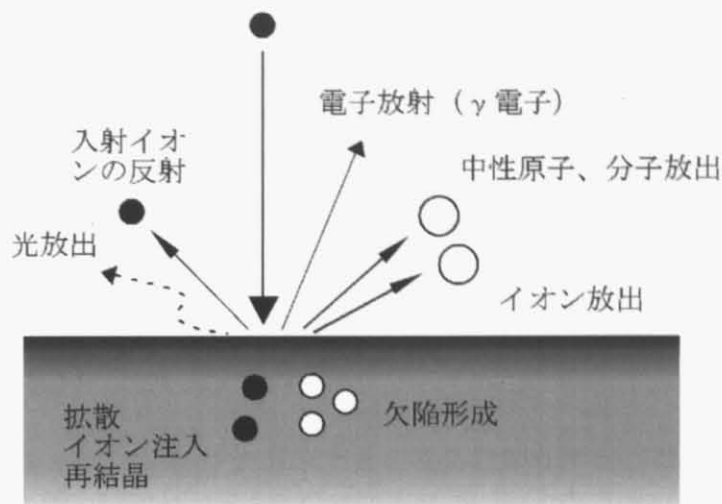


図 3-1 スパッタ過程の模式図。ターゲットに入射したプラズマによって中性原子、イオンの放出の他にも様々な効果が発現する。

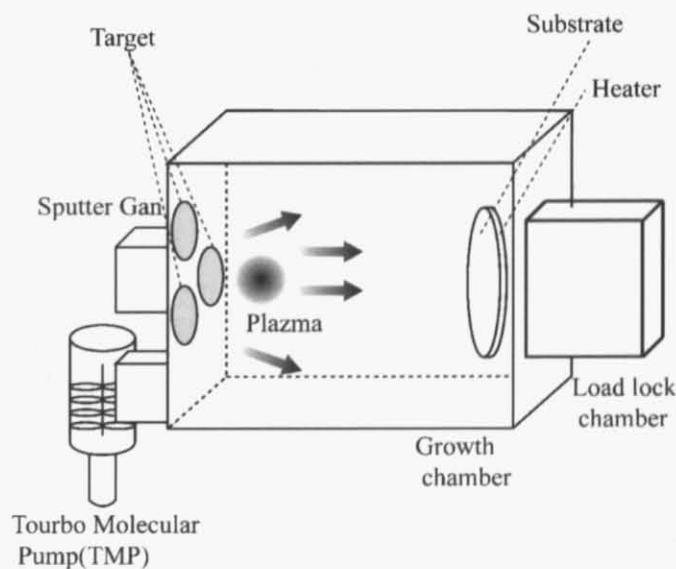


図 3-2 本研究で使用したスパッタ装置、3種類のターゲットを真空開放なしに使い分けることが可能である。

3.1.3 XRD 測定

得られた薄膜は、リガク社製粉末 X 線回折装置 (XRD) RINT2000 で同定した。また、結晶の配向性についても考察を行った。XRD 装置は、線源には Cu の $K\alpha$ 線 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) を用い、40 kV40 mA の条件で印加した

3.1.4 触針式段差計

膜厚測定にはケーエルエー・テンコール社製の触針式段差計を使用した。この装置は、測定物表面を、先端がダイヤモンドのスタイラス（触針）を用いて、設定した一定の低針圧でなぞり、段差、表面粗さ、うねり等の測定を行う触針式表面測定装置である。簡便であり手軽に利用できることが長所である。欠点としては段差をつけなければならないことが挙げられる。

3.1.5 i線露光装置(ステッパー)

電極のパターニングはフォトリソグラフィの技術を使って行った。電極形状をレジストへ転写するためにi線露光装置株式会社ニコン NSR-2205i14E2 を用いた。

縮小投影露光法は、水銀ランプのi線(365 nm)を使用し、マスク上（縮小投影法の場合はレチクルと呼ばれる）の図を縮小投影レンズで縮小してウエーハ上に投影する。XY ステージを動かすことで基板上に図 3-3 で示すように多数の区分に分け step and repeat にかつ位置だし機構により正確に位置出しをして露光が行われる。長所はマスクを試料に直接接しないので済むため試料へのダメージ、ゴミの付着がないことと、レチクルの図を縮小するとき、元のパターンの粗いところも縮小されるため、もとのパターンよりも綺麗な形ができることがあげられる。解像度は 350 nm 以下である。

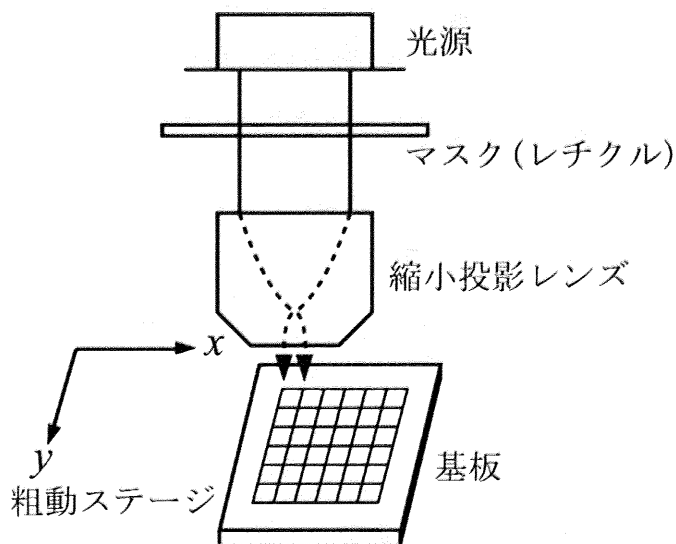


図 3-3 縮小投影法.

3.1.6 AFM

表面形状は原子間力顕微鏡を用いて測定した。AFM では基板表面を非常に小さい ultrafast 走査のプローブ(探針先端)で表面にある凹凸の変位をピエゾ素子の表面形状の変化として測定する。コンタクトモードを使用した。

3.1.7 Ar イオンミリング

電極のエッチングは伯東社製 3-IBE Ar イオンミリング装置を使用した。この装置は、Ar +イオンビームをイオンガンで発生させ、発生させたビームを試料に照射することで、局部的にエッチングを行う。Ar プラズマですべての物質を削ることが出来、細かな使用ガスガスのレシピを考える必要がないこと(シリコンプロセスで一般的に使用されている RIE(Reactive ion etching)装置では遷移金属酸化物材料のエッチングは可能であるが難しい)が挙げられる。しかし、等方的に削られていくために、切断面があまり綺麗でないこと、削っている物質が切断面の側面に付着してしまうという問題がある。

3.1.8 TEM 測定

材料科学技術振興財団に依頼し TEM 測定を行っていただいた。日立製作所製 H 9 0 0 0 N A R 型を使用されている。

数 10keV 以上のエネルギーを持つ高速電子線を試料に照射すると、電子は弾性散乱や非弾性散乱を起こして試料を透過する。この際、試料から各種の電子線、特性 X 線や光などが発生する。透過電子や弾性散乱電子の干渉を利用して TEM 像や電子線回折図形得ることが出来る。空間分解能が高く、結晶の粒界まで見ることが可能である。

第4章 実験方法、結果

4.1 物性探索手法開発

使用する実験プロセスが現在までの論文データを再現できることを確認し、かつ NiO 構造におけるメモリ特性の普遍性を確かめることを目的に Pt/NiO/Pt 構造を作製した。

積層構造作製プロセスは物性探索に適した方法を使用した。

成膜法はすべての材料を打ち出すことが可能で物質探索に適した高周波マグネトロンスパッタ法を、素子分離法は、融通の利きやすいフォトリソグラフィプロセスを、エッチングはすべての材料を削ることが可能である Ar イオンミリング法を採用した。Samsung 電子が発表している反応性スパッタであると、雰囲気調整が難しいなどの欠点がある。

4.1.1 成膜方法

直径 3 inch の熱酸化膜 400 nm 付き Si 基板をエタノールで超音波洗浄した後、高周波マグネトロンスパッタ法で Si/SiO₂/Ti/Pt/NiO/Pt となる順で成膜した。Ti は SiO₂ 膜と上部積層膜との接着性を高めるために用いている。チャンバー圧は室温で 1×10^{-3} Pa 以下となることを確かめている。スパッタリングの細かな条件と膜厚測定結果を表 4-1 に示した。一度に構造の膜を成膜した後に初めて真空開放している。すべて成膜したい物質と同じ材料をターゲットに使用した。スパッタガンから基板までの間隔は 85 mm とした。膜厚は触針式段差計を用いて測定したところ、約 60 nm であった。Ti/Pt/NiO/Pt の膜厚からあらかじめ測定しておいた Ti、Pt を差し引いて酸化膜の膜厚を算出した。ダミーの熱酸化膜付き Si 基板にアルミホイルをかぶせた後に成膜し、測定に必要な段差を作製した。

表 4-1 成膜条件.

	Ar ガス圧	O ₂ ガス圧	RF 出力	基板温度	成膜時間	測定膜厚
Ti	0.5 Pa	—	200 W	室温	2'05"	20 nm
Pt	0.3 Pa	—	100 W	室温	9'46"	90 nm
NiO	0.667 Pa	4 %	200 W	300 °C	9'55"	60 nm

4.1.2 XRD 測定結果

NiO の XRD 測定結果を図 4-1 に示す。

作製した Pt/NiO/Pt 構造の上部 Pt 膜を Ar イオンミリングによって取り除いた試料を用いた。図から NiO 膜は結晶化していることを確認できた。(111)面のピークのみ確認できたので、NiO 膜は配向していると考えられる。しかし、Samsung 電子の実験データでは配向してはいなかった。Pt が[111]面で配向しやすいためであると考えられる。後のスイッチング特性には明確な差は見られなかった。

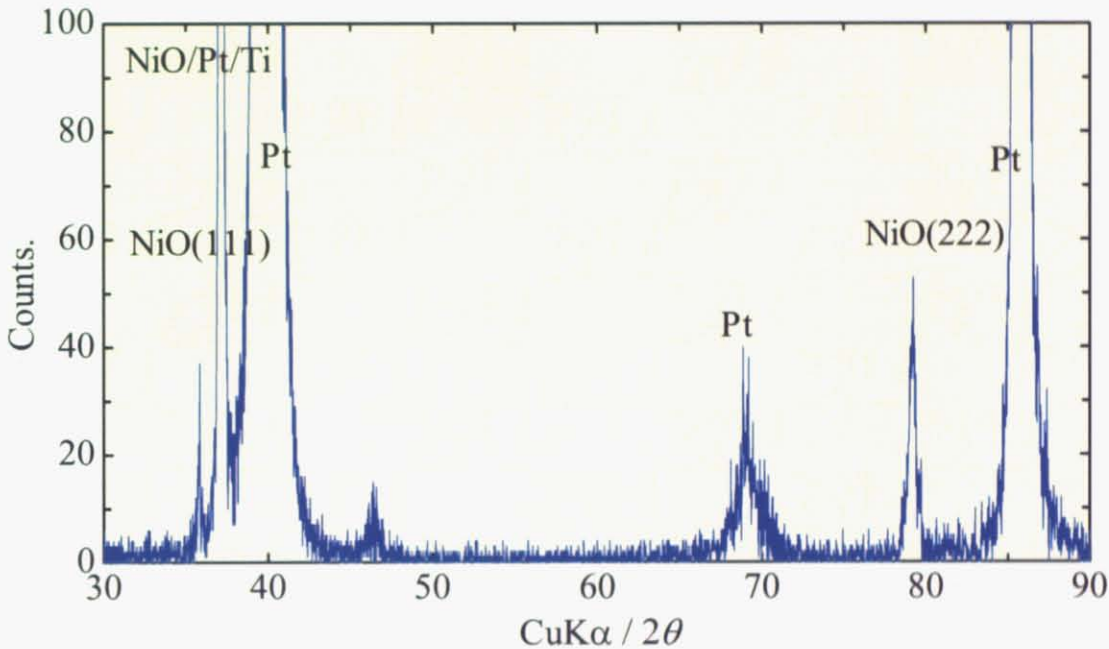


図 4-1 NiO/Pt 膜の XRD 測定結果.

4.1.3 レジストパターニング

ウエーハから 15 mm 角の正方形を切り出して、レジストのパターニングを行った。形状を図 4-2 に示す。直径 25 μm ~200 μm の円形電極の作製を目指した。レジストの感光しない黄色光で照明した無塵内で処理した。レジストの密着性を高めるために、ウエーハ表面は親水性から疎水性になるように処理している。まず、試料をホットプレートで 110 $^{\circ}\text{C}$ 5 分間加熱して吸着していた水分を飛ばした後、レジストの密着性を高める処理液として 6-メチル 2-シロキサン(HMDS)を使用した。HMDS を注いだシャーレの側に 1 分間試料を放置することにより揮発性の HMDS の膜が試料上に堆積する。この処理後、ウエーハは真空吸着回転板に乗せ、試料の中心にポジ型のレジストである GXR600 を 6 滴垂らし、回転板はすぐに回転させ 500 rpm 10sec 5000 rpm 30 sec のレシピで数 μm の均一な膜厚のレジスト膜をコートした。90 $^{\circ}\text{C}$ 1 分間ホットプレートで加熱することでレジスト中の溶媒を除去し、密着性を高めたのち、i 線露光に移した。露光は産総研ナノテクノロジー研究部門の山崎氏と増田

氏に依頼した。i 線を 30 ms 照射している。

110 °C 1 分間ホットプレートで加熱し、焼き固めた後、現像液で 1 分間現像した後、純水で 1 分間×2 回洗浄した。

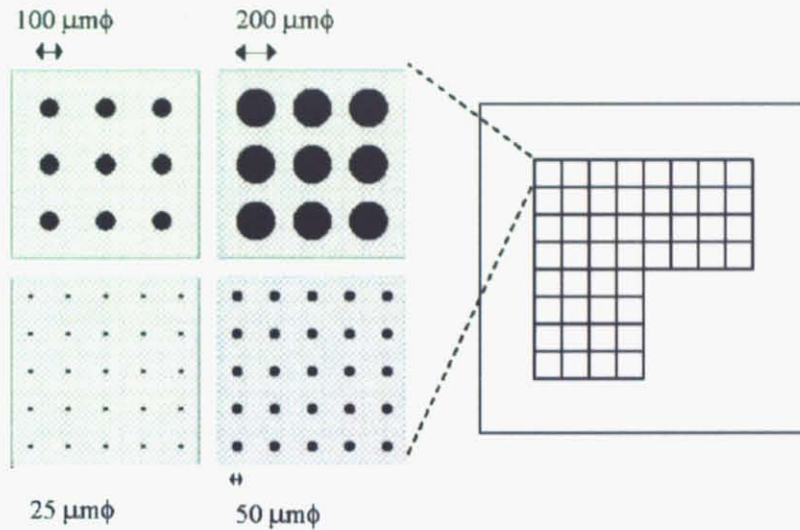


図 4-2 フォトリソグラフィプロセスで加工した電極形状。

4.1.4 エッチング

パターニングを終えたサンプルを Ar イオンミリング法により物理エッチングした。

イオンビームの印加電圧は 300 V である。Ar イオンミリングを行うときには除熱シートで基板を接着させ、加熱によるレジスト反応を防いだ。ミリング後にアセトンに 10 分間付けた後、最弱の強度で 10 秒間超音波洗浄を行いレジストを取り除いた。プラズマアッシャーは酸化膜の組成が変化することを恐れ使用しなかった。

NiO の底まで(18 分)エッチングを行った場合は電気抵抗が低く、正しく電気特性を測定することが出来なかった。その原因を探るために断面 SEM 測定を行った。印加電圧は 20.0 kV であり、7 万倍の拡大率で測定を行った。図 4-3 に示すようにアルゴンミリングによる切断面が丸みを帯びている。Ar イオンミリングによって削った下部 Pt が NiO 膜の側面に付着していると考えられる。切断面が良好になる反応性イオンエッチング装置で NiO のような磁性材料をエッチングするにはエッチング用ガスのレシピ開発を行わねばならず、本研究の目的からずれてゆくので本研究では行わなかった。

そのため、NiO 膜の直前までエッチング(10 分)した試料を電流電圧特性測定に用いた。図 4-4 に顕微鏡で撮影した Pt 電極の形状を示した。歪みのない円形電極が形成されている。詳しい測定回路は次節で説明する。

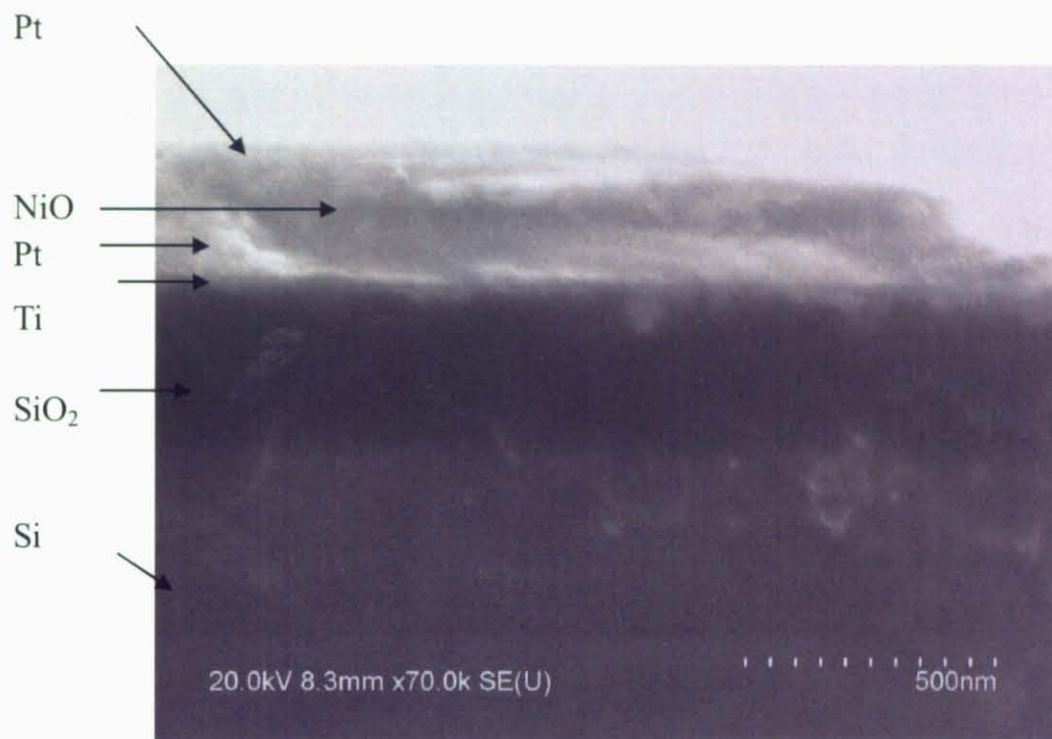


図 4-3 Pt/NiO/Pt 構造の断面 SEM 写真.

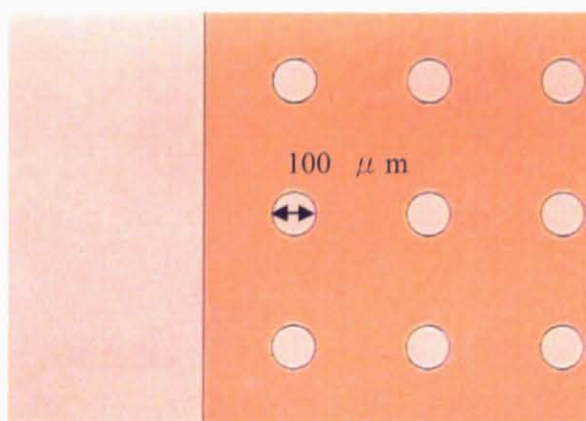


図 4-4 Pt/NiO/Pt 構造の上方から見た顕微鏡写真.

4.1.5 測定回路

図 4-5 のような回路を作った。アジレント社製半導体パラメータアナライザ 4156C からの同軸配線を繋いだプローバを、円形 Pt 電極とフォトリソグラフィで加工しなかった Pt 電極の余り部分に接触してある。未加工の電極面積は基板の 1/4 以上となっているので、 1.125 cm^2 以上となる。直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の電極との面積比は約 1:3000 となっており測定上の問題はない。円形電極側を常に正とにおいてバイアスを印加した。また、測定はすべて室温、大気中で行った。積算時間は short モードに設定した。通常 $640\text{ }\mu\text{s}$ である。

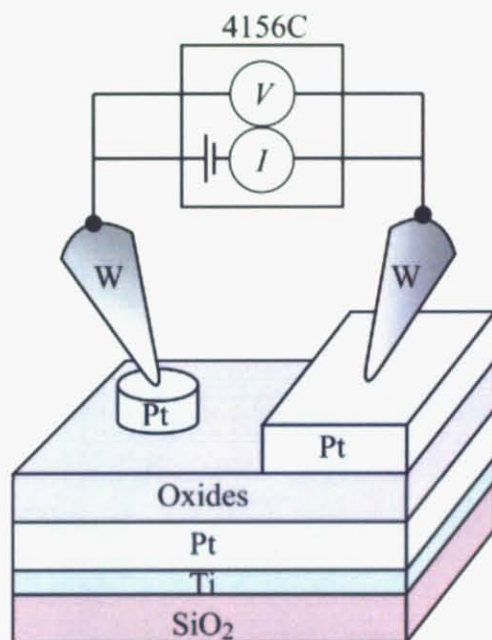


図 4-5 Pt/NiO/Pt 構造の電流電圧測定回路図

4.1.6 電流電圧特性

図 4-6 に電流電圧特性を示した。最初は(a)のように電流がほとんど流れない高抵抗の状態であり、5 V 付近で急激に電流値が増幅し、電流制限の値まで電流値が増幅している(Forming)。電流値を戻していても 0.5 V 付近までは電流制限の上限値をとり続けている。電圧をいったん 0 V に戻し、電流値の制限をなくした後、再度電圧を印加してゆくと 1 度目の 0-5 V 印加したときと比べ電流値の値が増えている。(b) 1 回目の 5 - 0 V 印加したときと同じ値の電流を流している。低抵抗の状態となっている。0.5 V 付近で急激に抵抗値が落ちてゆき、1 度目の 0-5 V 電圧を印加したときと同様の電流値をとる。(Reset)

しかし、(c)に示すようにもう一度電圧を印加し直すと、1.5 V 付近で電流値が急激に増幅している。(Set)

高抵抗、低抵抗状態の状態が不揮発に発現し、抵抗変化メモリ特性を示している。Samsung

電子のデータを正しく再現しており、抵抗変化メモリ特性が Pt/NiO/Pt 特性での普遍的な特性であることが明らかになった。また、使用している高周波マグネトロンスパッタリング装置やフォトリソグラフィプロセス、Ar イオンミリングを用いれば抵抗変化メモリ特性を持つ物質を探索することが可能であると確認した。

次節では探索の結果を Pt/NiO/Pt 構造のメモリ特性とあわせて記す。

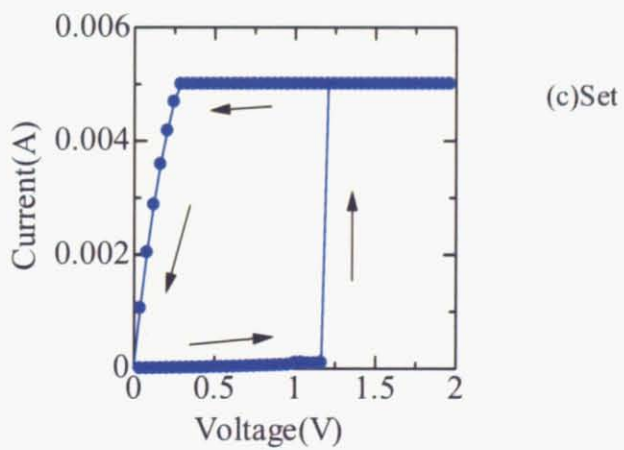
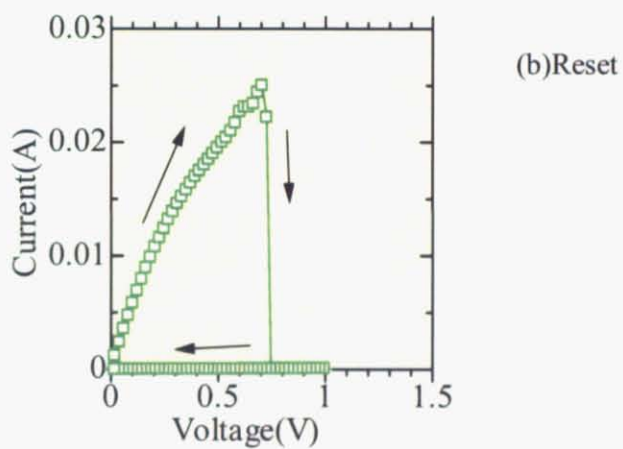
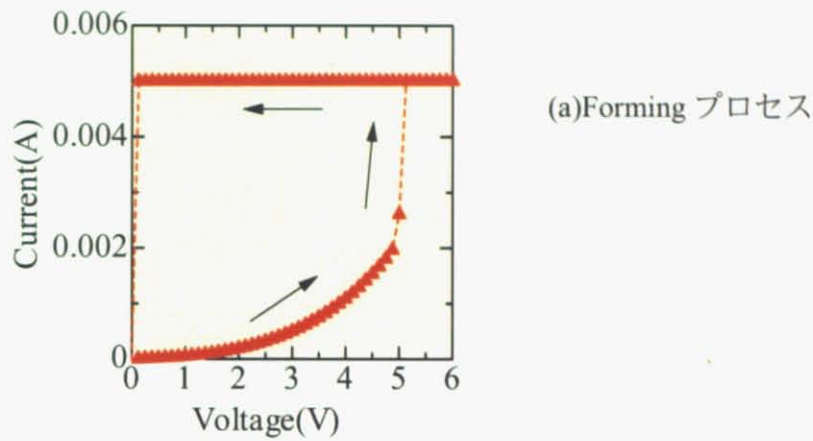


図 4-6 Pt/NiO/Pt 構造の電圧電流特性(a)Forming(b)Reset(c)Set

4.2 物性探索プロセス

4.2.1 作製プロセス

前節で使用した実験プロセスを用いて Fe_2O_3 と CuO について物性探索を行った。図 4-7 に示すように高周波マグネトロンスパッタリング法による成膜、フォトリソグラフィプロセスにレジスト形成、Ar イオンミリングによる上部 Pt 電極のみのエッチングという順である。成膜は Pt/NiO/Pt 構造の時と同様に、直径 3 inch の熱酸化膜 400 nm 付き Si 基板をエタノールで超音波洗浄した後、高周波マグネトロンスパッタ法で Si/SiO₂/Ti/Pt/酸化膜/Pt となる順で成膜した。ターゲットは目的組成と同じ化合物を使用した。NiO 成膜の時とスパッタガンから基板までの間隔は 85 mm で一定とし、その他基板の回転速度も一定とした。フォトリソグラフィプロセスによる素子分離も、Pt/NiO/Pt の時と同様に図の直径 25 μ ~ 200 μ m の円形電極を作製し、Ar イオンミリングによるエッチングプロセスも上部 Pt 膜のみのエッチングを行った。

表 4-2 物性探索の成膜条件.

	Ar ガス圧	O ₂ ガス圧	RF 出力	基板温度	成膜時間	測定膜厚
Ti	0.5 Pa	—	200 W	室温	2'05"	20 nm
Pt	0.3 Pa	—	100 W	室温	9'46"	90 nm
NiO	0.667 Pa	4 %	200 W	300 ℃	9'55"	60 nm
Fe ₂ O ₃	0.667 Pa	4 %	200 W	300 ℃	31'15"	100 nm
CuO	0.667 Pa	4 %	200 W	300 ℃	10'	70 nm

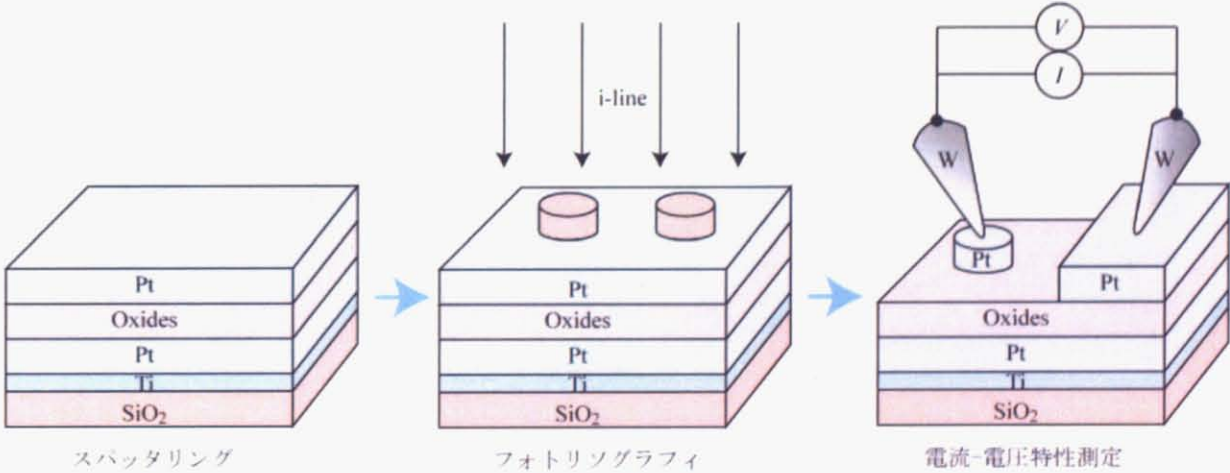


図 4-7 物性探索プロセス.

4.2.2 膜特性

XRD を用いた実験によって Fe_2O_3 が形成されていることを確認した。 CuO に関してはピークを確認することが出来なかった。 Pt のピークも現れなかったことから技術的な問題(薄膜 X 線回折を用いていないこと)が問題ではないかと考えられる。

Fe_2O_3 については TEM 測定を行った。図 4-8 の TEM 像では縞状の明暗が見られ、ある程度配向していると考えられる。 CuO に関しては行っておらず現段階では CuO_x と表記し、以後組成に関しては不確定だと考える。

Fe_2O_3 について AFM の結果を図 4-9 に示した。上部 Pt 電極を Ar イオンミリングによってエッチングした後の試料を用いているので表面の段差は抑えられていると予想されるため、見積もることが出来るのは粒径のみである。粒径は、数十 nm 程度の範囲であり、TEM 測定の結果と一致する。粒径によってメモリ特性が変化する可能性がある。 Pt の配向を制御することで半径も制御できると考えている。

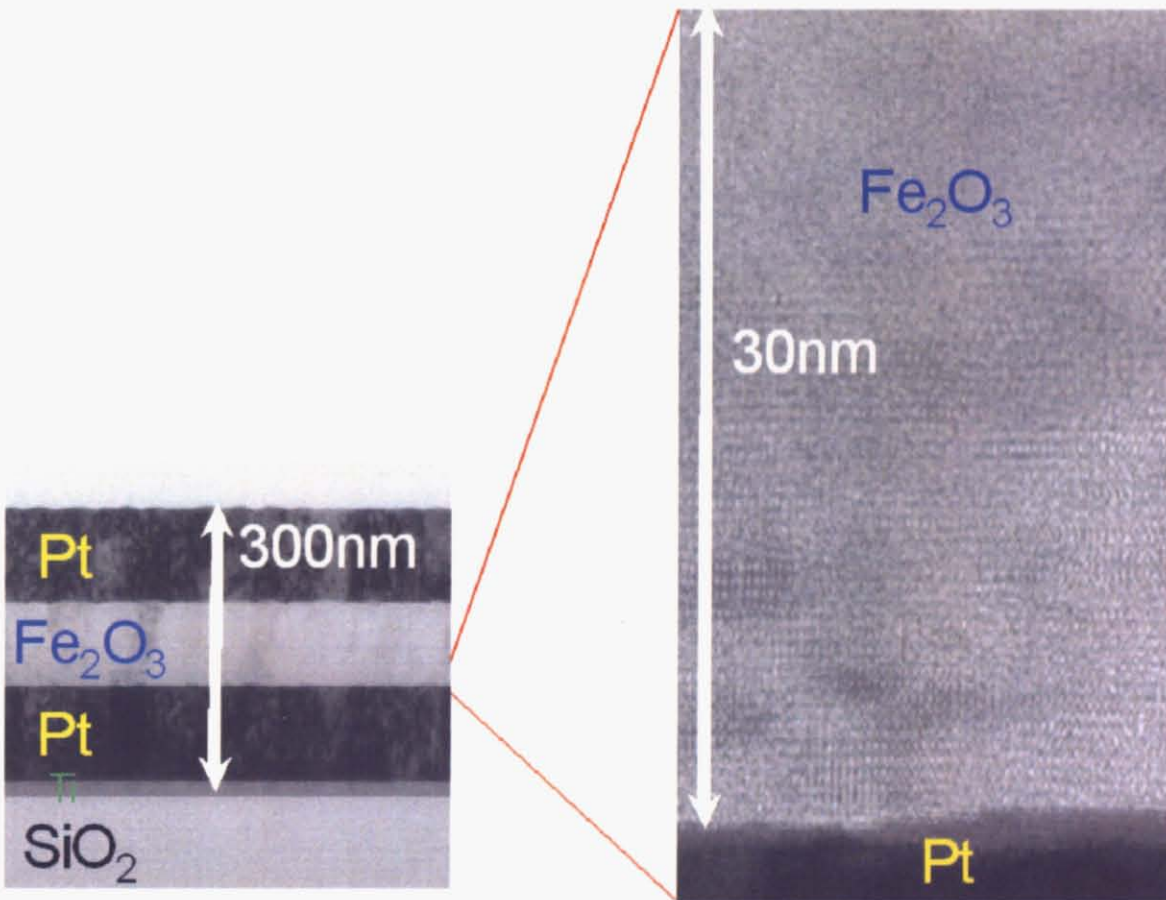


図 4-8 Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造の断面 TEM 像.

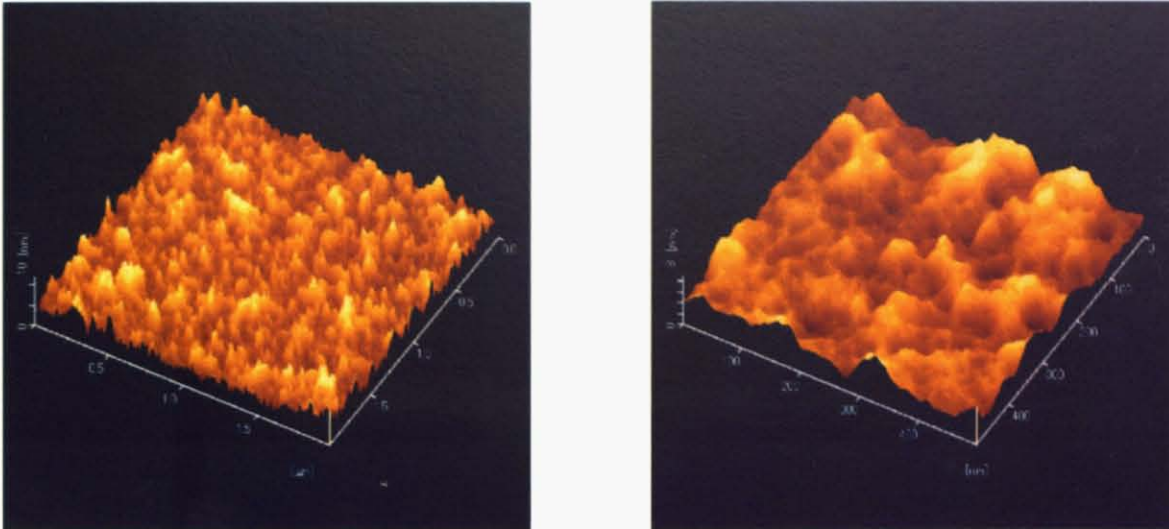


図 4-9 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 構造の AFM 像 ; 左 : 広域画像 右 : 狭域画像.

4.3 物性探索結果

4.3.1 基本特性

$\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, $\text{Pt}/\text{NiO}/\text{Pt}$, $\text{W}/\text{CuOx}/\text{Pt}$ 構造の電流電圧特性を図に示した。W はプローバの W 探針を直接 CuOx 膜に当てている。各素子で抵抗変化メモリ効果を確認した。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。積算時間は short モードとした。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(Forming)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 $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 構造のグラフ図 4-11(a)を詳述する。電圧を上げると(図 4-11(a)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 4-11(a)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 4-11(a)の 3rd, 4th)。 $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, $\text{Pt}/\text{NiO}/\text{Pt}$ 構造では正と負で同じ閾電圧であるが、 $\text{W}/\text{CuOx}/\text{Pt}$ 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。

$\text{Pt}/\text{CuOx}/\text{Pt}$ 構造は低抵抗で、素子抵抗が 5 Ω 以下となった。W 探針の直径は 24 μm であるが、実際の接触面積は探針に比べても小さいと考えられる。1 μm 以下の接触面積であればこの抵抗値を示すことが可能である。また測定の際の抵抗値のパラッキも大きかった。それぞれの高抵抗状態における抵抗率を見積もると表 4-3 のようになった。

表 4-3 には第 1 章で紹介した室温における電気抵抗率と電荷移動ギャップもあわせて記した。2 章に示した抵抗率は単結晶試料であり、多結晶膜との比較は難しいが、CuOx 膜、NiO 膜では抵抗率は単結晶程度でありバルクそのものの抵抗率である可能性が高い。Fe₂O₃ 膜は欠陥濃度のバラツキ程度の差であるが、10～100 倍ほど抵抗値が高くなっている。界面抵抗や膜中の高抵抗ドメインなど、バルクに比べ高抵抗な部分が存在する可能性も考えられる。

図 4-11 のように不連続に電流値が変化している。実際の電流電圧特性は図 4-10 のような S 型の負性抵抗なのに電圧を掃引して測定したために不連続なスイッチングが見られたという可能性がある。サイリスタのように、このような S 型の負性抵抗を持つ素子の内部では抵抗値が変化するとき高電流密度領域と低電流密度領域に分かれることが分かっている。

表 4-3 積層構造の抵抗状態.

	高抵抗状態の 電気抵抗率	単結晶の電気抵抗率 (論文値)	電荷移動ギャップ
Fe ₂ O ₃	10 ⁵ ～10 ⁶	10 ⁴	2.7 eV
NiO	10 ⁶	10 ² ～10 ⁸	4 eV
CuOx	10 ³ 以下	10 ³ ～10 ⁴	1.4 eV

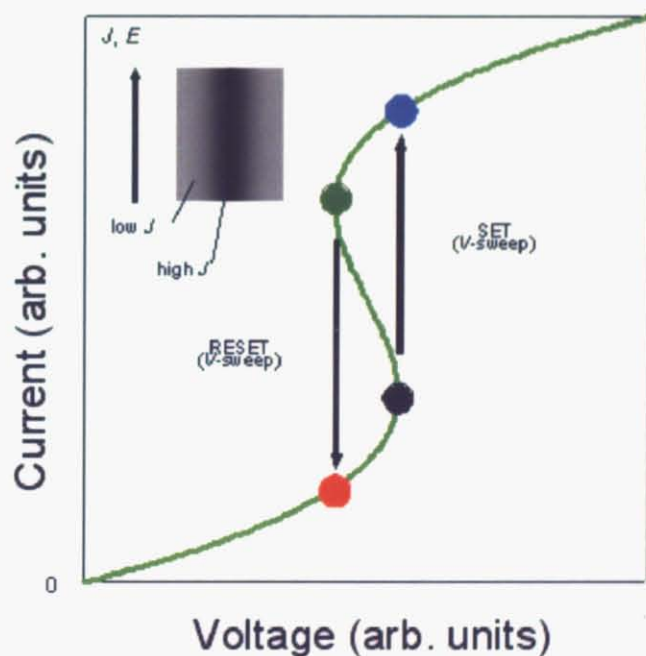


図 4-10 S 型負性抵抗.

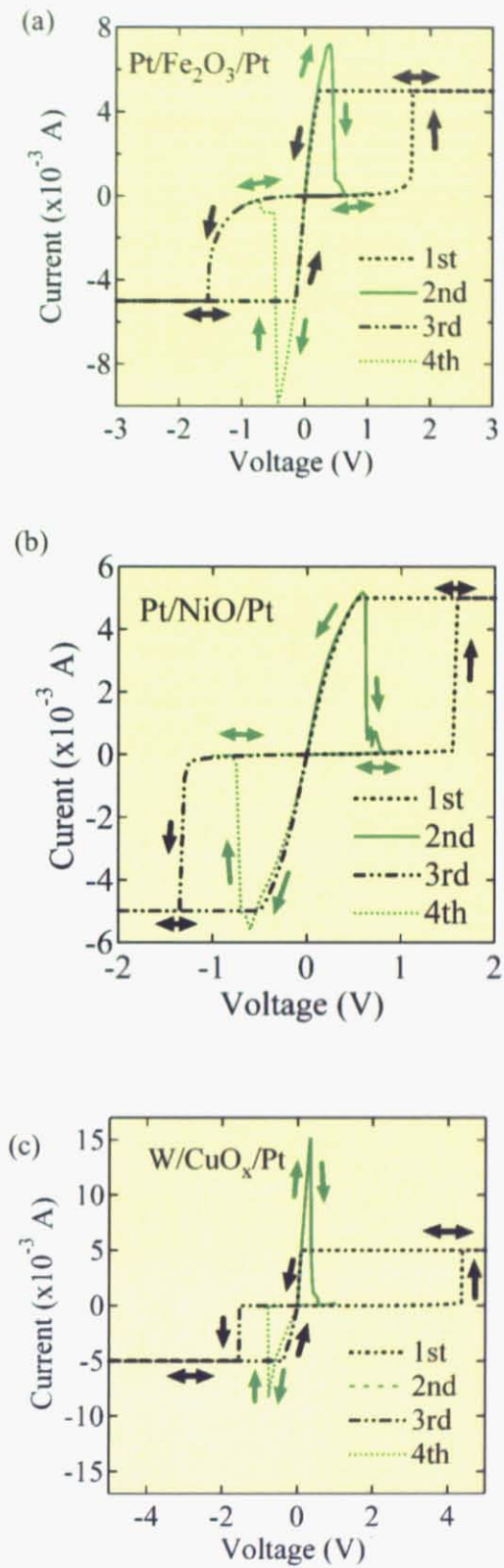


図 4-11 (a) $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ (b) Pt/NiO/Pt (c) Pt/CuO/Pt 構造の電流電圧特性.

4.3.2 電圧電流特性

4.3.1 節で NiO 型 RRAM が S 字型の負性微分抵抗に似たスイッチとなっていることに言及したが、S 字型の負性抵抗が存在するときには電流掃引によって電圧電流特性を評価すると、この S 字が顕在化するはずである。そこで、図 4-13 に W/CuOx/Pt、Pt/Fe₂O₃、Pt/NiO/Pt 各素子の電圧電流特性を示した。

例として(a)のスイッチング特性について解説する。5 mA 流した後 Forming を起こす。そして 0.5 V の電圧制限を課した後電流を印加してゆくと 30 mA 程流したあたりで突然電圧値が上昇し高抵抗状態へと戻っている(Reset)そして電圧制限をはずし、再度電流を印加してゆくと 5 mA 印加したときに電圧値が急降下し低抵抗状態へとスイッチする。

このように、S 字型の負性抵抗は見られず、電圧掃引時と同様に不連続なスイッチングとなっている。まるで N 字型の負性抵抗が隠れているときの電圧電流特性 (図 4-12) のようであるが、すでに図 4-11 で示したように電圧掃引をしても N 字型の電流電圧特性は現れない。ちなみに、N 字型の負性抵抗はトンネルダイオードなどで見られ、スイッチング時に高電圧降下領域と低電圧降下領域に分かれることが判明している。

このように、これらの系で観測されたスイッチング現象は負性抵抗を全く伴わない現象であるか、電流掃引と電圧掃引に対してそれぞれ異なった電圧、電流分布のパターン形成をするのか、いずれかであると考えられるのだが、どちらにせよ非常に変わった現象である。これが、この系のユニークなメモリ特性と関連していると考えてもおかしくはないだろう。

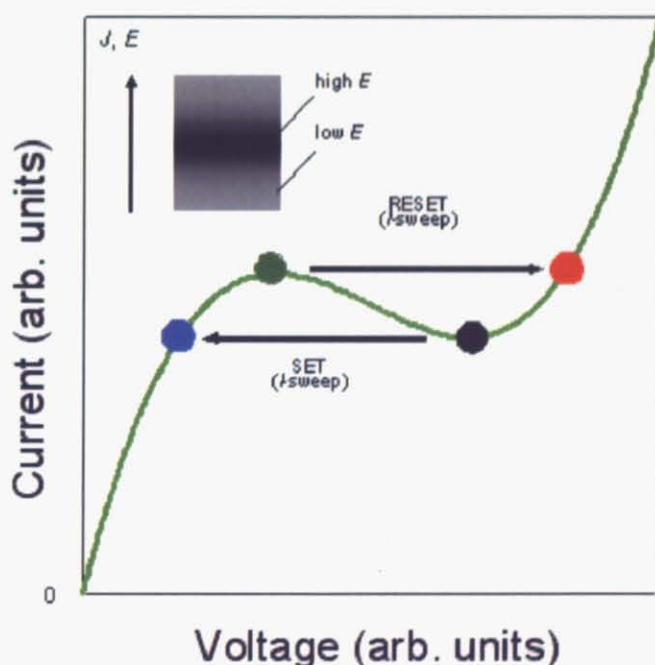


図 4-12 N 型負性抵抗.

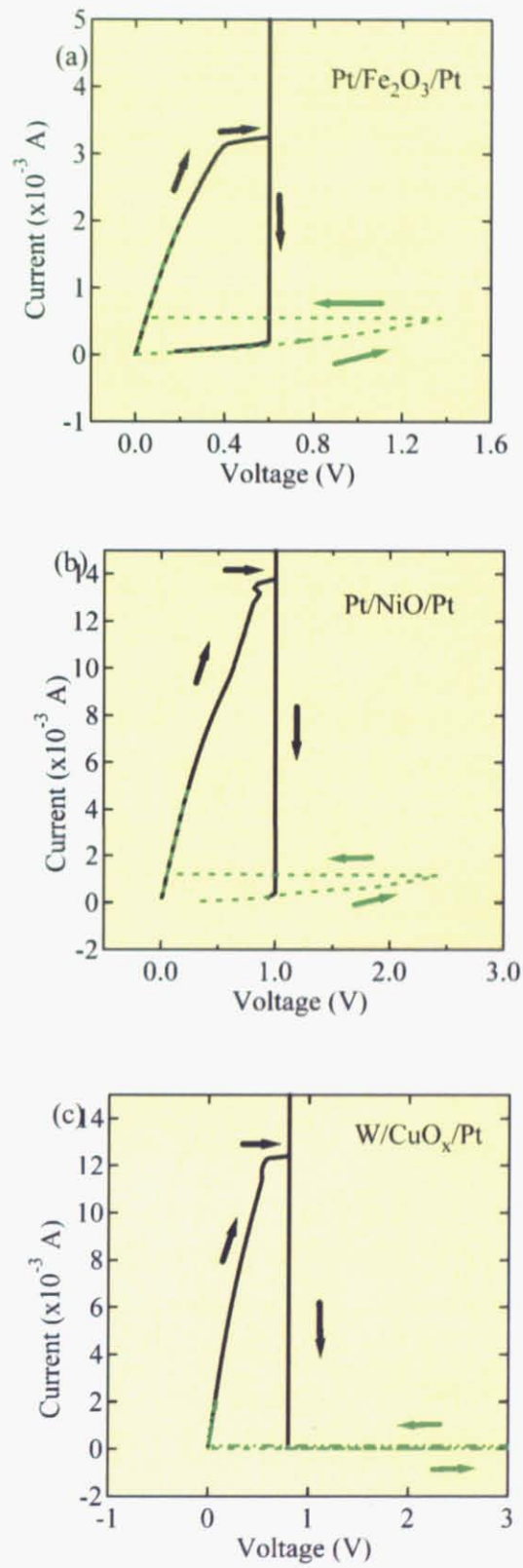


図 4-13 (a)Pt/Fe₂O₃/Pt (b)PtNiO/Pt (c)Pt/CuO/Pt 構造の電圧電流特性.

4.3.3 スイッチング特性

この系のスイッチング特性の詳細を明らかにするために、電極面積や電極間隔とスイッチング特性との関連性、すなわちサイズ依存性を検証した。また、メモリ特性を詳しく調べるために、電流電圧特性をくりかえし測定したときの Set、Reset 電圧や、高抵抗状態、低抵抗状態のばらつきについても検証した。CuOx 試料に関しては低抵抗、高抵抗状態は維持するものの、特性は安定しなかった。これは W 電極との接触面積が不安定で、スイッチのたびに異なる部分に接触しているためと考えられる。そのためスイッチング特性は確認できたが、物性評価には向かないため除外することにした。

NiO の高抵抗状態は Fe_2O_3 膜に比べ安定している。低抵抗状態は双方バラツキが大きい。低抵抗状態のバラツキからも電流密度が不均一な伝導形態をとっている可能性が示唆される。 Fe_2O_3 膜は Forming 前の抵抗値と高抵抗状態の抵抗値が異なっているのが特徴である。

図 4-14 に Pt/NiO/Pt 素子の電流電圧特性のバラツキを示した。電極は直径 100 μm である。高抵抗状態と低抵抗状態の電流電圧特性を共に見るために Log-Log プロットとしている。Pt/NiO/Pt 素子では電流電圧特性は Forming 前と後で同じ抵抗値となっている。Log-Log プロットの傾きは 1 V 付近までは 1 となってオームの法則に従う形となっている。高電圧を印加してゆくと Log-Log プロットの傾きが増大している。この高抵抗状態の電流電圧特性は sinh の関数できれいにフィッティング出来る。(図 4-16) Sinh 関数でフィッティング可能な例はイオン性伝導、トンネル電流など、複数の障壁を飛び越えてゆく伝導が起こる場合である。

図 4-15 に Pt/NiO/Pt 素子のスイッチング特性のバラツキを示した。電極は直径 100 μm である。図 4-14 のデータとは異なるサンプルである。NiO の Set 電圧は 1.3 V~5 V まで数倍変化するなど、大きなバラツキを持つ。Reset 電圧は 0.7 V~0.9 V でありバラツキは Set 電圧に比べて少ない。抵抗値はばらついているがこれは Reset が終了しきれていない場合があるからである。一番高い抵抗値は一致している。

図 4-17 に Pt/ Fe_2O_3 /Pt 素子の電流電圧特性のバラツキを示した。図 4-14 の Pt/NiO/Pt 素子と同様に Log-Log プロットである。Pt/ Fe_2O_3 /Pt 素子では電流電圧特性は Forming 前と後で異なる抵抗値をとっている。Log-Log プロットの傾きは 1 V 付近までは 1 となってオームの法則に従う形となっているが高電圧を印加してゆくと Log-Log プロットの傾きが急激に増大している。高抵抗状態の抵抗値ばらつき、低抵抗状態の抵抗値のばらつきともに数倍ある。

図 4-18 に Pt/ Fe_2O_3 /Pt 素子のスイッチング特性のバラツキを示した。図 4-17 のデータと同じサンプルである。Set 電圧は 1.3 V~1.7 V、Reset 電圧は 0.5 V~0.6 V でバラツキは少ない。

Pt/ Fe_2O_3 /Pt 素子の方が Pt/NiO/Pt 素子に比べ Set 電圧のバラツキが小さい。しかし、NiO 素子の方が高抵抗状態の抵抗値が安定している。このバラツキの差の原因は成膜条件や欠陥濃度など膜由来なのか材料に本質的に存在する差なのかは不明である。

以下、Set 電圧のバラツキの小さい Fe_2O_3 膜の特性を細かく確認することにする。

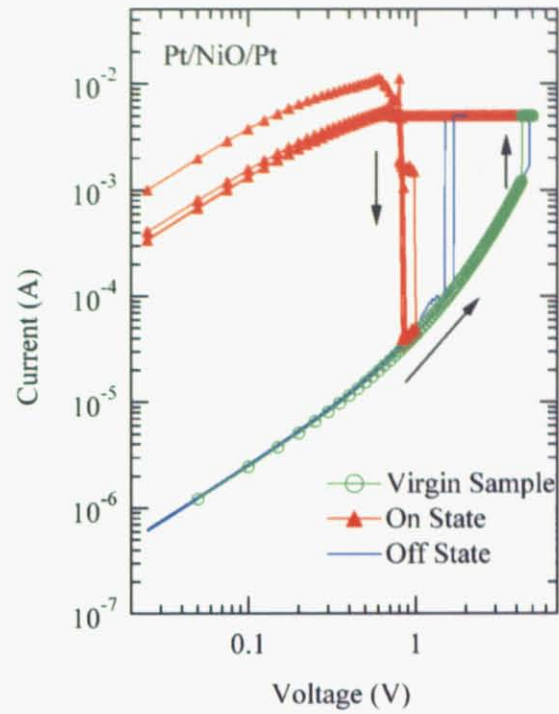


図 4-14 Pt/NiO/Pt 構造の電流電圧特性：Log-Log プロット.

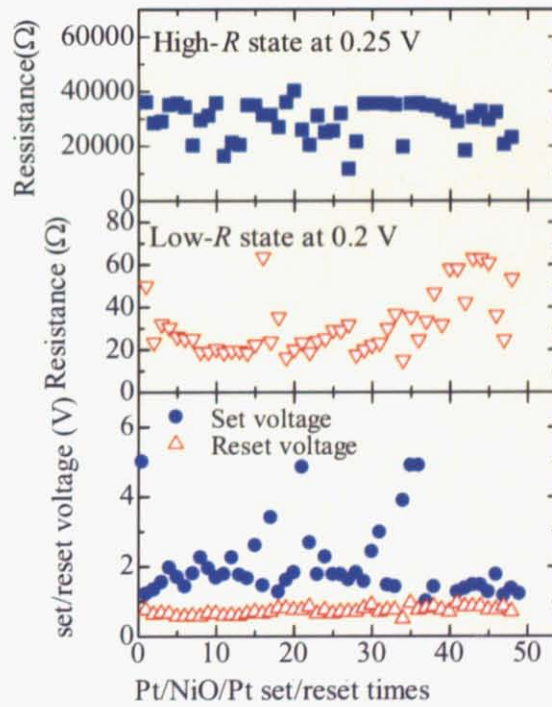


図 4-15 Pt/NiO/Pt 構造スイッチ特性のパラツキ.

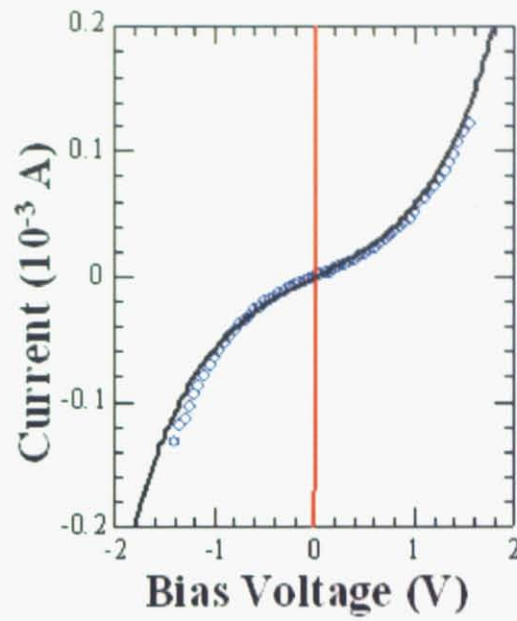


図 4-16 Pt/NiO/Pt 構造の電流電圧特性と $\sinh(V)$ 関数のフィッティング.

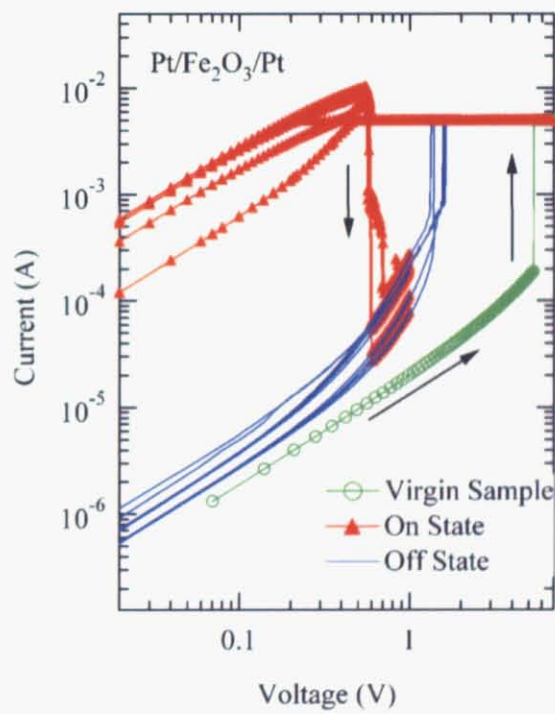


図 4-17 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の電流電圧特性：Log-Log プロット.

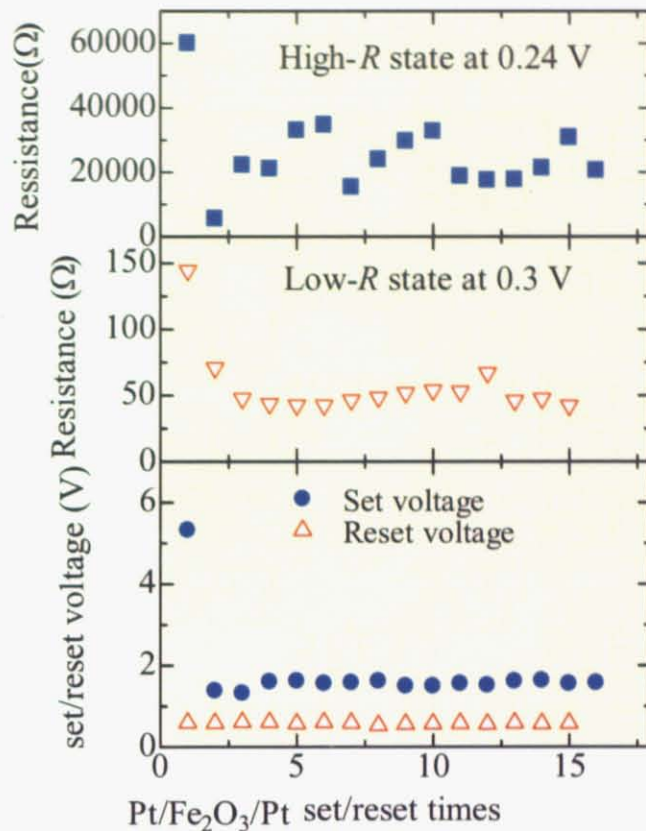


図 4-18 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造スイッチ特性のパラツキ.

4.3.4 リセット電圧

Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の低電圧状態で Reset 電圧(0.5~0.6 V)よりも低い電圧 0.43 V から 0.41 V まですを 4 秒かけてゆっくりと電圧を下げていきながら電流値の変化を測定した。0.41 V まで電圧が下がった後はすぐに 0.43 V から電圧をかけ直した。図 4-19、図 4-20 に異なる 2 つの測定での結果を示してある。上段に印加電圧の履歴を、下段に抵抗値の変化を示した。ゆっくり電圧を印可するとこれまでの測定での Reset 電圧より小さな電圧値でも低抵抗状態から高抵抗状態へと急激に変化させることが出来る。抵抗状態が変化するのは常に 0.428 V 付近の電圧を印加したときであった。(図 4-20)

また、この測定で高抵抗状態には戻りきらず、中間状態となっていた。素早く電圧を掃引して比較的大きな電圧で Reset させると中間状態にとどまるというのは内部のキャリア移動にある特徴的な時間スケールが存在していることを示す。

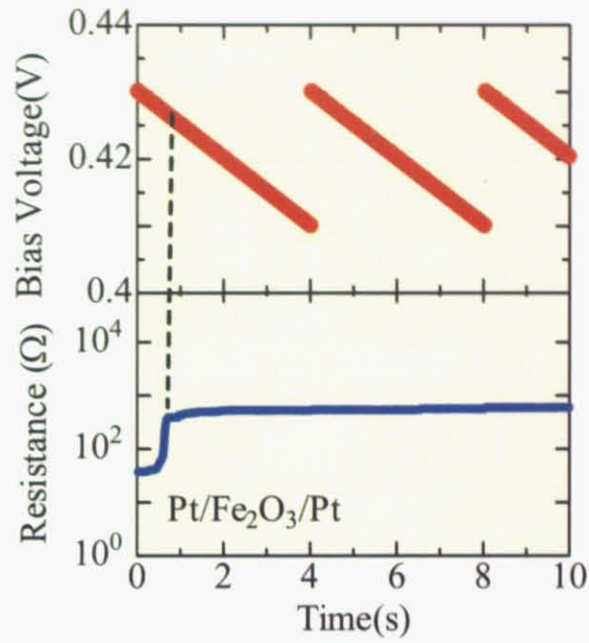


図 4-19 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の電荷注入測定

上段：電圧時間プロファイル 下段：低抵抗状態の時間変化.

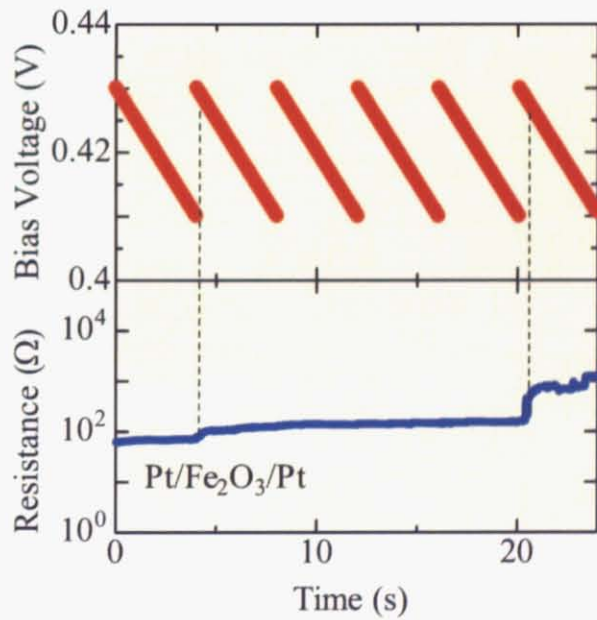


図 4-20 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の電荷注入測定 2

上段：電圧時間プロファイル 下段：低抵抗状態の時間変化.

4.3.5 パルス電圧印加

図4-21にPt/Fe₂O₃/Pt構造を500 μ sの電圧パルスでスイッチさせたとき抵抗状の変化を、図4-23に50 nsの単パルス測定の結果を記した。測定回路は500 μ sの電圧パルスを印加した場合は電流電圧特性を測定するときに使用した半導体パラメータアナライザの代わりにKeithley2430を用いた。測定回路は電流電圧特性と同じである。2 V印加でSetを行い1 Vでリセットを行った。図4-21のような特性となっており、パルス電圧を用いてのスイッチングを確認した。抵抗変化比は約100倍であった。途中から2.2 Vでスイッチさせている。

さらにシャープ株式会社の細井氏に依頼しさらに短い電圧パルスを印加した。パルス測定の測定系を図4-22に示した。パルスジェネレーターから出たパルスは直接オシロスコープに入るパルスと素子に印加されるパルスに分岐する。素子を通過したパルスはオシロスコープに入った後グランドに落ちる。これによってパルスが正しく挿引されたかどうかを確認している。抵抗値の測定はパルスを印加した後、測定系を切り替えて半導体パラメータアナライザ4145Aで抵抗値を測定した。図4-23のように50 nsの電圧パルスにおいてもスイッチングを確認した。抵抗変化比は約十倍であった。Set、Reset電圧は ± 3 Vで行われたが、理由は開示されていない。IEDMでのSamsungの発表時と比べResetの速度が大幅に短縮されている原因も不明である。パルス電圧印加の測定回路では合計100 オームの負荷抵抗が挟まれている。負荷抵抗によって閾電圧が移動して ± 3 Vの高速スイッチングが発現したのかもしれない。

NiO型RRAMにおける高速スイッチの可能性が示されたことは実用化への重要な意味を持つ。

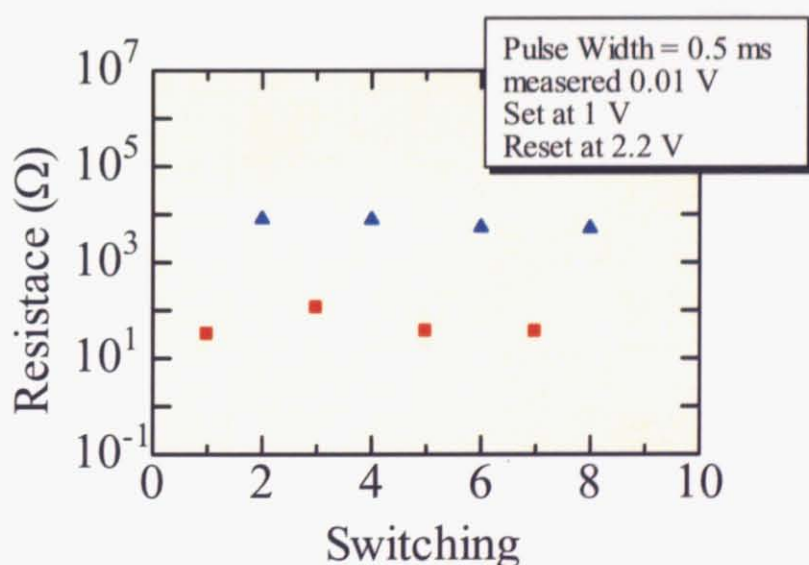


図 4-21 Pt/Fe₂O₃/Pt の 0.1 ms 電圧パルス印加測定。

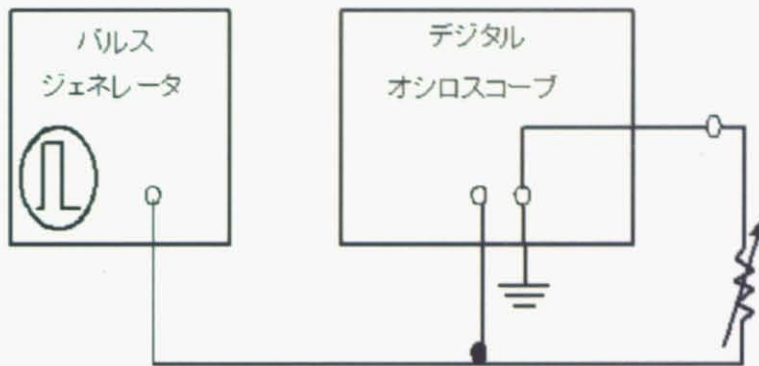


図 4-22 Pt/Fe₂O₃/Pt の 50 ns 電圧パルス印加測定回路.

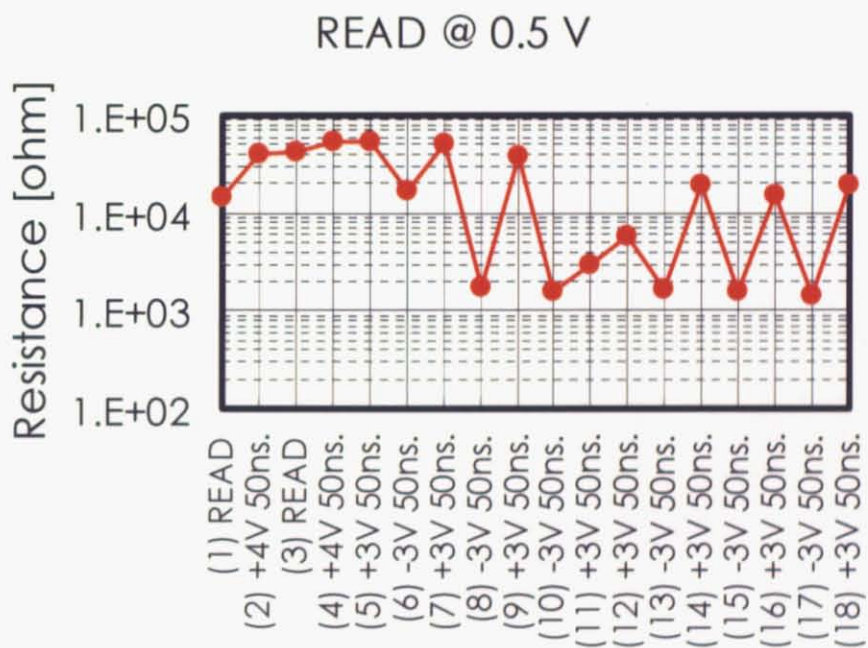


図 4-23 50 ns 電圧パルス印加測定、Set を+3 V、Reset を-3 V、読み出しを 0.5 Vで行っている。

4.3.6 メモリ効果の電極面積依存性

次に電極面積と素子に流れる電流値の関係について測定した。図 4-24、図 4-25 に Pt/NiO/Pt 素子の結果を図 4-25、図 4-26 に Pt/Fe₂O₃/Pt 素子の結果を示した。同様の特性となったので Pt/Fe₂O₃/Pt のみ解説する。

高抵抗状態では電流値が電極面積に比例している。一方低抵抗状態では電流値の電極面積への依存性は確認できなかった。高抵抗状態は素子全体が抵抗に寄与しているために、 $R \propto 1/S$ となっているのだが、低抵抗状態では電極面積とは関係のない局所的な導電パスが出来ているために電極面積依存性が見られないと考えられる。低抵抗状態では図のようにばらつき大きい、局所的な伝導パスがどのように構成されるかによって大きく抵抗値が異なるからであると考えられる。Ag 金属のナノワイヤーが繋がったり切れたりすることで記憶する Conductive Bridge RAM では低抵抗状態は安定している。

このことから我々の系では、Ni、Fe 金属が実際に繋がってフィラメント的な導電パスを作っているのではなく、低抵抗の領域間でのホッピングや量子トンネル伝導によって局所的に電流が流れている可能性が高い。

Set、Reset 電圧は電極面積との依存性を示さなかった。

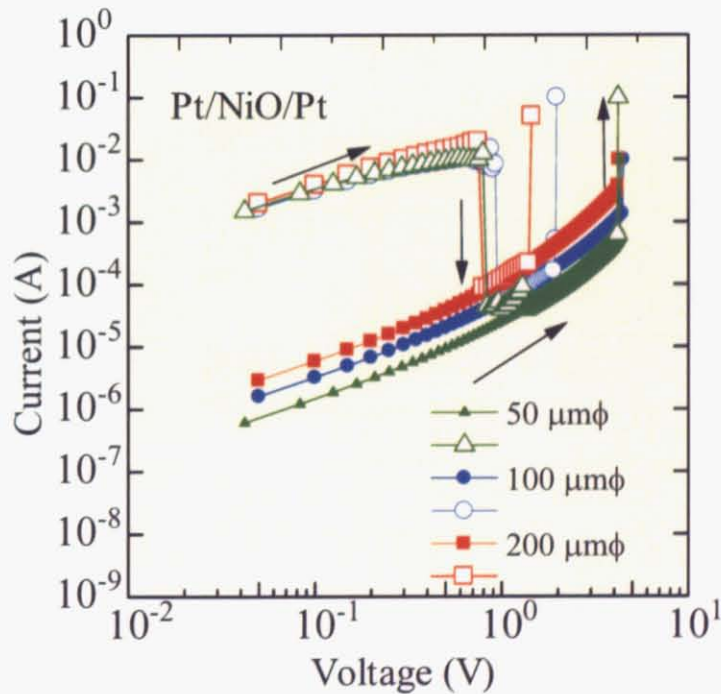


図 4-24 Pt/NiO/Pt 構造電流電圧特性の電極面積依存性.

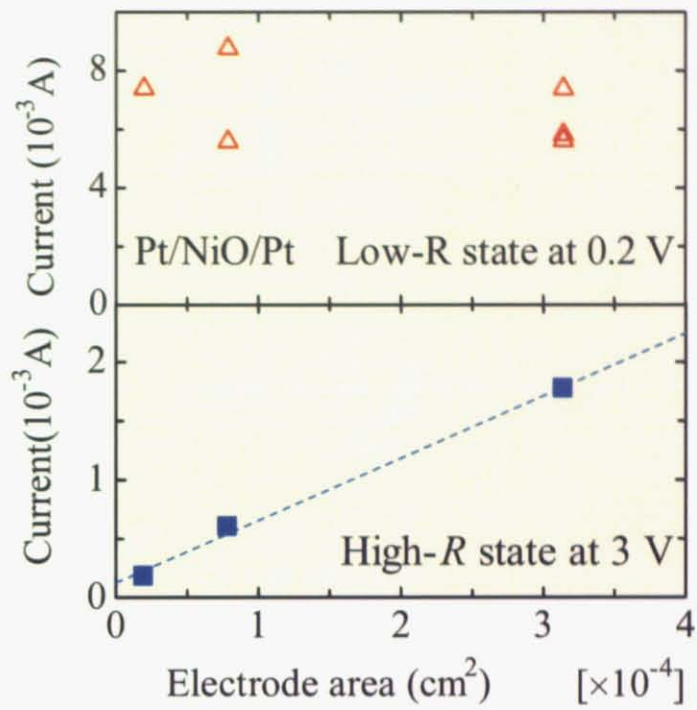


図 4-25 Pt/NiO/Pt 構造に流れる電流の電極面積依存性.

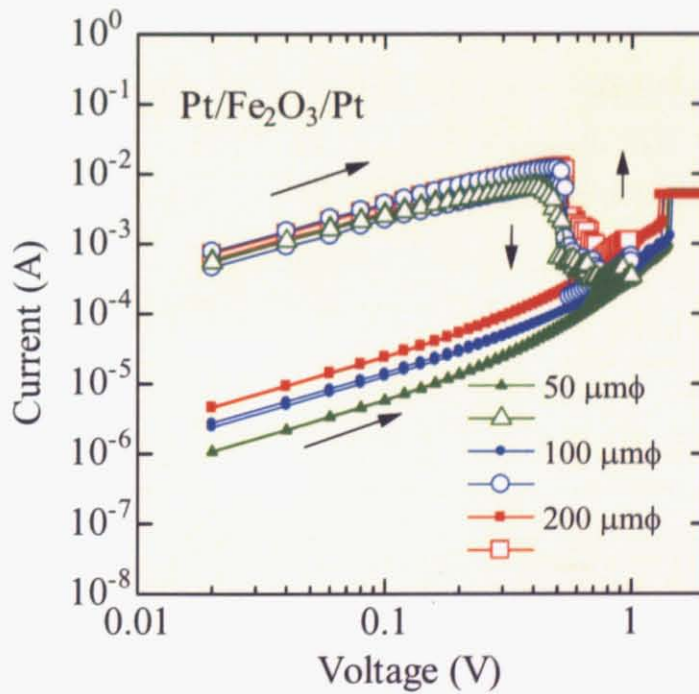


図 4-26 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造電流電圧特性の電極面積依存性

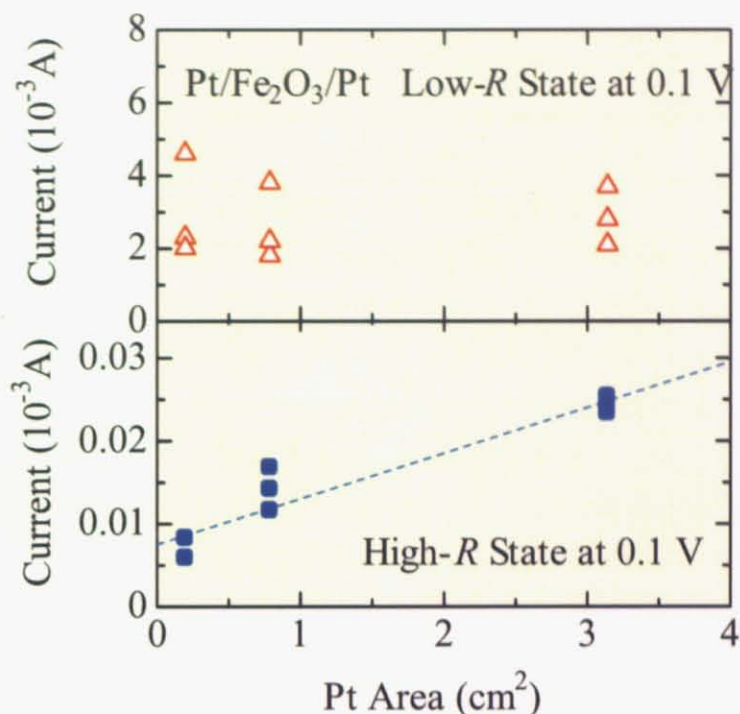


図 4-27 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造に流れる電流の電極面積依存性.

4.3.7 メモリ効果の膜厚依存性

Fe₂O₃ の膜厚の異なる積層構造を作製し、その抵抗の変化や閾電圧の変化を測定した。成膜の際は温度上昇プロファイルが同一になるようにした。(約 30 分で昇温)表 4-4 に成膜条件を記した。物性探索を行ったときとは若干膜厚、抵抗状態共に変化している。

表 4-4 成膜条件.

	Ar ガス圧	O ₂ ガス圧	RF 出力	基板温度	成膜時間	測定膜厚
Ti	0.5 Pa	—	200 W	室温	2'05"	20 nm
Pt	0.3 Pa	—	100 W	室温	9'46"	90 nm
Fe ₂ O ₃	0.667 Pa	4 %	200 W	300 °C	10~31	40-120 nm

Fe₂O₃ 膜厚を変化させていったときにどのように特性が変化するかを調べた。すべて直径 100 μm の電極を使用し、積算時間は short で行った。

抵抗-膜厚特性の結果を図 4-28 に示した。膜厚 60 nm~100 nm のときの低抵抗状態と高抵抗状態の抵抗値が膜厚に依存しておらず一定値となっている。このことから、フィラメント状の低抵抗状態も、高抵抗状態も膜厚に依存しない領域における抵抗の寄与が大きいことが

予想できる。しかし、低抵抗状態はコンプライアンスによって変化過程を強制的に停止させた状態であるので、各々の状態が異なっている可能性がある。

膜厚に依存しない領域とは、電極との界面であるショットキー障壁が存在すると考えることも可能であるが、界面付近のバルクが高抵抗領域になっていると考えることも出来る。

次に Forming、Set、Reset 電圧の膜厚依存性について調べた。

図 4-29 に示したように、Forming 電圧は酸化膜の膜厚に比例している。このことから Forming は酸化膜にかかっている電界の大きさによって決まると考えられる。図 4-30 を見ると、1 V のバイアスを印加した頃から Forming 電圧の手前までの電流電圧特性の傾きが膜厚によって変化している。このことから Forming ではまず 1 V 付近で Fe_2O_3 膜中の界面付近が低抵抗状態へと変化した後、バルク全体が Forming していると考えることが出来る。一方 Set、Reset 電圧は酸化膜の膜厚には依存していない。高抵抗領域でのスイッチングの寄与が大きいと考えることが出来る。電気化学反応のよう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、Set、Reset 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。二端子測定からは Fe_2O_3 バルクの影響のみを取り出すことは難しい。したがってこの結果が Fe_2O_3 バルクの抵抗変化を否定するものではない。

本実験から Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造のメモリ効果は主に界面または界面付近の膜中の高抵抗な領域の変化によってもたらされていることが明らかになった。

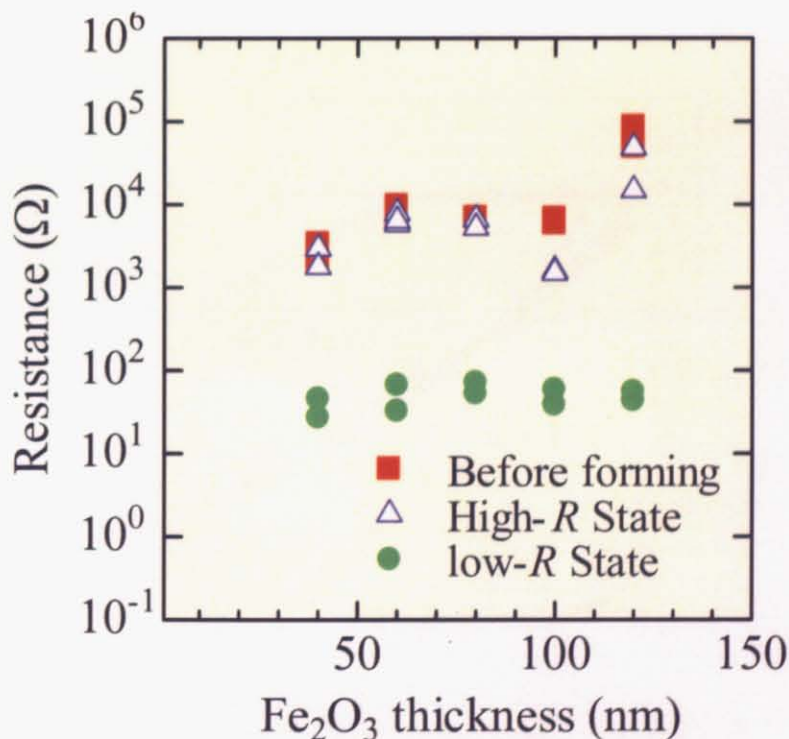


図 4-28 Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造に流れる電流の電極面積依存性。

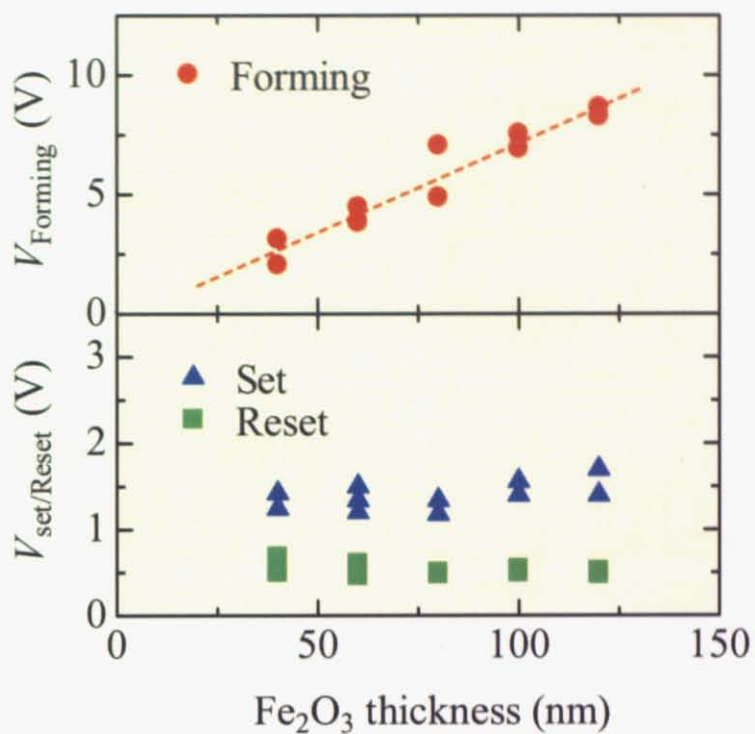


図 4-29 Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造スイッチング特性の膜厚依存性.

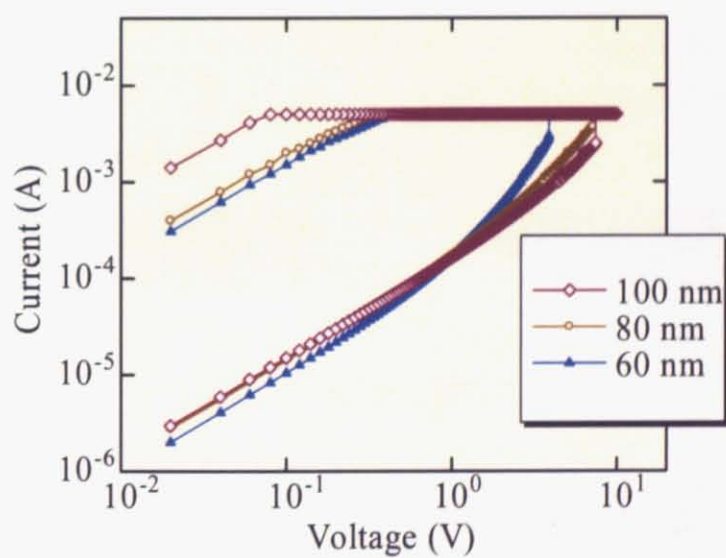


図 4-30 Pt/ Fe_2O_3 /Pt 構造に流れる電流の膜厚依存性.

4.4 ドメイントンネルモデルとの比較

Fe_2O_3 の物性測定から、スイッチング特性について明らかになったことを列挙すると、

1. Reset 電圧は印加電圧の掃引速度に依存する
2. Reset、Set 電圧で急激に抵抗値が変化する。
3. 低抵抗状態では局所的な伝導パスが通っている。
4. 高抵抗状態では電流はバルク中を均等に流れている。
5. Set、Reset 電圧は界面抵抗などの膜厚に依存しない抵抗成分の変化の寄与が大きい。
6. Forming は電界の強さに依存している。

ということである。

以上で述べた点はすべてドメイントンネルモデルに取り入れることが可能な要素となっている。Forming プロセスの後に局所的な伝導パスが出来ていること、界面で大きな変化が起きていること、Reset 過程に明確な閾値が存在しないことなどが共通している。また、局所的な伝導パスの界面付近の領域においてモット転移などが起きている可能性も否定できない。

しかし、単極動ためにはことは出来ない。正、負の電圧印加で Γ^{ex} と Γ^{int} の大小関係が逆転するようにモデルを変更しなければならない。現在こうした方向でのモデルの改良が行われている。

もし界面付近のドメインで生じる Mott 転移が不揮発性の原因であれば、スイッチングが高速でも十分な不揮発性を期待できる。一方、界面の不純物準位へのトラップが原因の場合、大きな不揮発性を期待すると、スイッチング速度はどうしても遅くなってしまう。 Fe_2O_3 を用いた RRAM がドメイントンネルモデルに合うような強相関素子であればユニバーサルメモリへの応用の期待が高くなる。

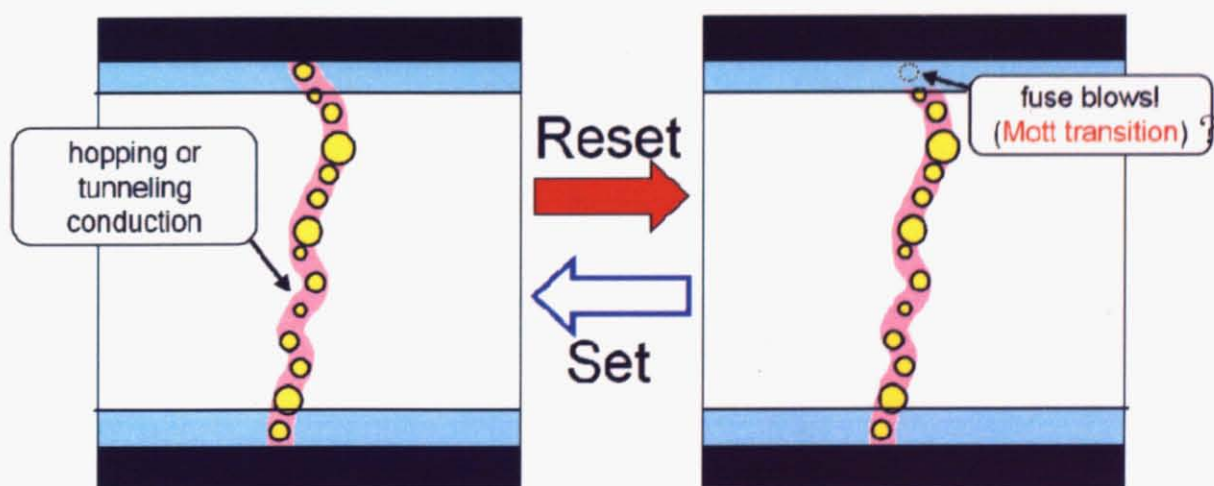


図 4-31 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造スイッチング特性のドメイントンネルモデルとの比較、単極動作である点、初めから高抵抗領域が存在している点以外はドメイントンネルモデルと一致している。

第5章 総括

本研究ではユニバーサルメモリの候補である「M/I/M 型 Resistance RAM」に応用可能な新規材料の探索を行った。ここで M は金属、I は二元系の遷移金属酸化物である。本研究によって 2 つの新しい組み合わせ (Pt/CuOx/W と Pt/Fe₂O₃/Pt) が有望なメモリ特性を示すということが判明した。以下にこれらの素子を用いた物性測定の結果をまとめておく。

1 「M/I/M 型 RRAM 用の二元系遷移金属酸化物を探索する」という目的に最適の「素子作製プロセス」を確立した。高周波マグネトロンスパッタリング法によって積層膜を作製し、フォトリソグラフィを用いて素子パターンを描画し、イオンミリングで素子分離するという方法である。試行錯誤の末に、物性探索用に無駄を省き、再現性の良い方法を得るに至った。この素子作製プロセスはサムスン電子が彼らの Pt/NiO/Pt 型 RRAM の作製に採用した方法とは異なっているが、我々の素子の特性とサムスン電子の素子の特性に大きな違いはない。すなわち Pt/NiO/Pt のメモリ特性は特殊な素子構造や実験プロセスに依存した副次的な効果によるものではなく、Pt/NiO/Pt 構造の持つ普遍的な性質であることも併せて示すことが出来た。

2 1 で確立した方法によって Pt/CuOx/W 構造と Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の素子を作製し、どちらも抵抗変化メモリ効果を示すということを発見した。この結果はすでに特許申請中である。サムスン電子の NiO に比べると、CuO は Si プロセスとの適応性で、Fe₂O₃ はコスト面でそれぞれ大きな利点を持っており、実用化にはより適していると期待されている。

3 Pt/Fe₂O₃/Pt 構造の素子についてはさらに詳細測定を行い、以下の知見を得た。

A) 電流掃引、電圧掃引のどちらにおいても、スイッチングは電流および電圧の極性に依存しない。

B) 電流掃引、電圧掃引のどちらにおいても、Reset と Set の閾値で急激に抵抗値が変化する。

C) 低抵抗状態の抵抗値は電極面積に依存しない---局所的な伝導パスが通っている。

D) 高抵抗状態の抵抗値は電極面積に反比例する---電流はバルク中を均等に流れている。

E) Set 電圧は Pt/NiO/Pt 素子よりも安定している。

F) Reset 電圧は印加電圧の掃引速度に依存する。

G) Set、Reset 電圧は膜厚に依存しない---界面抵抗などの膜厚に依存しない抵抗の寄与が大きい

H) Forming 電圧は膜厚に比例する---電界の大きさで決まる。

I) ± 3 V の電圧パルスを 50 ns 印加するだけで、Set、Reset とともに動作する。

4 この測定結果を Rozenberg・井上らによるドメイントンネルモデルと比較した。A)~I) はそれぞれ上記の結果に対応している。

- A)既発表のモデルでは単極動作を説明出来ない。 Γ_{in} と Γ_{ex} の大きさがどちらもキャリア濃度に依存して変化するという現実的補正を入れることで説明可能である。現在改良モデルでのシミュレーションが行われている。
- B)Set と Reset の起源が(モット転移のような)相転移であると考えれば説明出来る。
- C)電流は小さなドメインをトンネルするようにして生じる。したがって電極との界面では局所的な伝導パスが生じているように見える。
- D)界面付近の低抵抗ドメインが伝導に寄与しなくなるので、バルク伝導の寄与が大きくなる。
- E)--今後の検討課題--
- F)Reset はドメインのキャリア濃度がある閾値に達した場合に起こる。キャリア濃度の変化は Γ_{in} と Γ_{ex} の大きさの比で与えられるキャリア移動の速度によって決まる。したがってこれは時間に依存する。
- G)界面付近のドメインのみがスイッチングに寄与する。
- H)Forming はアバランシェ降伏による強制的なキャリア注入によって起こる。
- I)--今後の検討課題--

このモデルはまだ現象論的、つまり対症療法的な段階なので、今後の研究によってよりミクロスコピックな理解を得られるようにしなければならない。それによって初めて、モデルから最適な物質を予言するようなことも可能になるであろう。

これまで M/I/M 型 RRAM に関しては多くのメリットが語られてきたが、本研究によって、新たに、以下のような応用上のメリットが明らかになった。

- 1、F)とI)の結果を考慮すると、 $\pm 3V$ よりも大きな電圧パルスを用いれば、50 ns より短い時間で Reset する可能性がある。そうすると不揮発メモリであるのに DRAM にも匹敵する高速化が期待出来る。
- 2、C)の結果から電極面積を数十 nm のオーダーにまで微細化しても、局所的な伝導パスの断面積が電極面積よりも小さい限り、メモリ特性が変化しないという大きなメリットがある。
- 3、G)からわかることは、界面付近の電子状態の制御こそ、メモリ特性制御にとってのキーテクノロジーだということであるが、特殊な方法でエピタキシャル界面を作製しなくともメモリ特性が容易に発現するので、実用化への障壁が非常に小さいと考えられる。

本研究は、二元系遷移金属酸化物における抵抗変化メモリ効果に、強相関物理現象としての新たな観点を与えたものである。強相関電子系をデバイスに応用するにはどうしたらいいのか、これまで多くの人たちが考えてきたことであるが、この研究が明らかにした知見は、この分野の研究に強いモチベーションを与えるものだと自負している。今後さらに独創的な発想と冷静な分析によってこの研究が支えられて、近い将来に強相関メモリとして実用化されることを期待している。

参考文献

- ¹ J. H de Boer and E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. **49**, 59 (1937).
- ² M. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **A42**, 416 (1949).
- ³ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
- ⁴ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A281**, 401 (1964).
- ⁵ Glen A. SLACK, J. Appl. Phys. **31**, 1571 (1960).
- ⁶ G. A. Sawatzky *et al.*, Phys. Rev. Lett., **53**, 2339 (1984).
- ⁷ P. Lunkenheimer *et al.*, Phys. Rev. B, **44**, 5927 (1973).
- ⁸ M. Catti *et al.*, Phys. Rev. B, **51**, 7441 (1994).
- ⁹ S. K. Patapis, Solid State Com., **52**, 925 (1984).
- ¹⁰ S. Mochizuki, Phys. Status Solidi A **41**, 591 (1977).
- ¹¹ M. P. Pasternak *et al.*, Phys. Rev. Lett., **82**, 4663 (1999).
- ¹² Hiroshi Yamada *et al.*, Phys. Rev. B, **69**, 104104 (2004).
- ¹³ J. Ghijsen *et al.*, Phys. Rev. B, **38**, 11322 (1988).
- ¹⁴ X. G. Zheng *et al.*, Phys. Rev. Lett., **85**, 2339 (2000).
- ¹⁵ S. Q. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000).
- ¹⁶ W. W. Zhuang *et al.*, International Electron Device Meeting, Technical Digest, IEEE. 2002, p.193.
- ¹⁷ Y. Watanabe *et al.*, Appl. Phys. Lett., **78**, 3738 (2001).
- ¹⁸ A. Beck *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
- ¹⁹ A. Sawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4073 (2004).
- ²⁰ 日経エレクトロニクス 1-2 号 p82(2006).
- ²¹ I. G. Baek *et al.*, International Electron Device Meeting, Technical Digest, IEEE. 2004, p.587.
- ²² S. Seo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5655 (2004).
- ²³ H. Sim *et al.*, IEEE Electron Device Letters, **26**, 292 (2005).
- ²⁴ S. Kim *et al.*, JJAP., **44**, L345 (2005).

- ²⁵ C. Rohde, *et al.*, Appl.Phys.Lett. **86**, 262907 (2005).
- ²⁶ J. F. Gibbons *et al.*, Solid-State. Electron., **7**, 11322 (1988).
- ²⁷ G. Dearnaley *et al.*, Rep. Prog. Phys. **33**,1129 (1970).
- ²⁸ J.G.Simmons and J.G. Verderber ,Proc. R. Soc. A **301**, 77 (1967).
- ²⁹ T.W.Hickmott, Appl.Phys.Lett. **6**, 106 (1965).
- ³⁰ I. Austin, *Semiconductor Effects in Amorphous Solids* (North Holland, Amsterdam, 1970) p477.
- ³¹ M. J. Rozenberg *et al* Phys. Rev. Lett. **92**, 178302 (2004).
- ³² M. J. Rozenberg *et al* Appl. Phys. Lett. **88**, 033510 (2006).
- ³³ 井上公 固体物理, **40**, 503 (2005).
- ³⁴ 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 電気伝導性酸化物 改訂第8版(裳華房, 2001).

謝辞

本研究に取り組むなかで、非常に多くの方に大変お世話になりました。

はじめに、高木英典教授には大変魅力的な研究テーマ会を与えてくださったことに心から感謝いたします。本研究で得た経験をバネ・教訓に、今後は自信を持って仕事ができるように精進いたします。本当にありがとうございました。

野原実助教授には会食などを通じて、研究に関する貴重なご意見をいただきました。的確な意見をされ、頻繁に落ち込むことがありましたがこの経験で私の欠点が多少なりとも改善されたと思っています。ありがとうございました。

笹川助手には実験の話題と同時に雑談、悩み相談など様々な話題に付き合って頂き非常に感謝しています。また、笹川助手の研究者としての姿勢を見習いたいと思っています。中村助手には研究に私が配属されたときから上司としてお世話になりました。実験がうまくいかなかったときに励まして頂きました。ありがとうございました。

産業総合技術研究所強相関電子技術研究センターの井上公研究員には実験から議論まですべてお世話になりました。井上さんがいらっしゃらなければなにも成し遂げられなかったと思います。常に勉強し続けられている姿勢、鷹揚な性格をこれからも見習っていきたいと思っています。ありがとうございました。

Rozenberg 氏には実験結果についての議論を行って頂きました。ありがとうございました。

産業総合技術研究所ナノテクノロジー研究部門の秋永広幸主任には実験に関するすぐれた環境を与えて下さり感謝しています。常に部下に配慮し、非常にやさしく接して下さいありがとうございました。また、ナノテクノロジー研究部門の真砂さん、飯竹さん、山崎さん、佐藤さん、本多さん、増田さんには試料作製実験の際にお世話になりました。ありがとうございました。

シャープ株式会社の細井氏には忙しい中でパルス電圧印加実験をお願い致しました。ありがとうございました。

理化学研究所の竹内氏には軟 X 線発光分光測定をしたときにお世話になりました。ありがとうございました。

そして、研究室での生活全般をサポートしてくださった高木・野原研究室室のみなさん、本当にありがとうございました。特に同じグループの先輩である藤原宏平氏には公私ともに非常に刺激を受け続けております。卒論生の頃から一から私を鍛えて下さりありがとうございました。今になっても常に学ぶべき点が多く私の目標になっています。修論の終わりの時期には実験を自分から受け持って頂きました。牛すき焼き定食も奢って頂きました。議論を挑んでもすぐに対応なさる幅広い知識とその探求力には驚くばかりです。これからもお付き合いして頂けることを心から願っています。十年以上後になって何か共著出来るようになりたいものです。

グループの同輩の三好君との深夜の語り合いは楽しかったです。グループの後輩である松本君は私にとっての癒しでした。先輩ぶり甲斐のある後輩でした。ありがとうございました。また、富田君、根本君もこんな先輩によく付き合ってくれました。ありがとうございました。

同じ研究室の岡本先輩にはグループにもかかわらずアドバイスを多数頂きました。片山先輩にはよく買い物や食事の時にお世話になりました。堀先輩には常に広い視野にたった考え方を学び取ることが出来ました。

同期の仲間たちには頻繁に話し相手になってもらって特に感謝しています。個性的な皆さんでこれからもその個性を生かして羽ばたいて行って欲しいと願っております。

最後に、家族、すべての友人に深く感謝します。

2006 年 1 月

保田 周一郎