

遷移金属酸化物抵抗スイッチングメモリの動作機構

Mechanism of resistance switching memory based on transition metal oxide

物質系専攻 56132 富田 仁

指導教官：高木 英典（教授）

keywords：抵抗スイッチング効果、ReRAM

【 I . 序論】

2000年に $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 接合素子において電圧パルスによる抵抗スイッチング現象が発見されて以来⁽¹⁾、その応用である新規不揮発メモリReRAM(Resistance random access memory)は大容量、高速応答、不揮発性を兼ね備えるユニバーサルメモリの候補として大きな注目を集めている。その後2004年にSamsungグループが二元系遷移金属酸化物であるNiOによるReRAM素子を発表するなど⁽²⁾、多くの二元系金属酸化物において同様の抵抗スイッチング効果が確認されている。しかしながらこれらの抵抗スイッチング効果の物理的メカニズムは未だ解明されておらず、ReRAM実用化への大きな障壁となっている。二元系遷移金属酸化物の抵抗スイッチング現象においてはFormingという初期動作を必要とし、これによって低抵抗状態となった素子はその後Reset, Setという動作によってそれぞれ高抵抗状態、低抵抗状態となる。これまでの研究から、低抵抗状態の素子に流れる電流は電極面積に依存しない事が報告されており⁽³⁾、Formingによって酸化物薄膜中に伝導性パス”Filament”が形成され、それが破壊および再結合する事で高抵抗状態、低抵抗状態が実現されているのではないかと考えられている。

我々は本研究において機構解明のためにまずPt/CuO_x/Wという素子を用いて、抵抗スイッチングが素子全体で生じているのか、それとも界面などの一部分で生じているのかを検証した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてFilamentに相当するものが見られるかどうか観察した。その後、Pt/TiO_x/Ptキャパシタ型素子を作製し、実際にスイッチングがどこで生じているのかを探った。

【 II . Pt/CuO_x/W素子による実験】

我々はタングステンプローブを直接酸化物膜に接触させる事で上部電極に利用したPt/CuO_x/Wキャパシタ型構造を用いて実験を行った。この試料の利点はスイッチングの確認後にWプローブを取り除く事ができるため、CuO_xの表面観察が容易に行える点である。また、大きく膜厚の異なるCuO_x膜を作製し、スイッチング電圧の膜厚依存性を調べた。

【 II - 1 Pt/CuO_x/W素子実験方法】

Si/SiO₂/Ti/Pt基板上にRFマグネトロンスパッタリング法でCuO_xを蒸着した。スパッタ条件はRF150W, Ar-10%O₂雰囲気下2.0Pa, 基板温度200℃であり、成膜時間を24分、120分、480分のものを作製した。作製したCuO_x膜の膜厚を触針式段差計で測定したところ、膜厚はそれぞれ約60nm, 400nm, 2000nmであった。その後これらの試料に高速熱アニール処理を行った。I-V測定にはAgilent社の半導体パラメータアナライザ4155Cを用い、室温大気圧下で行った。測定回路図を図1に示す。

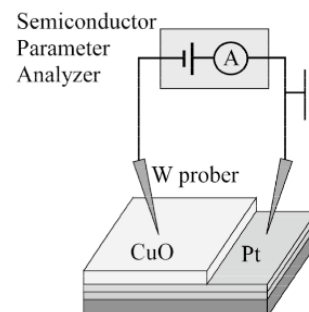


図1 I-V測定図

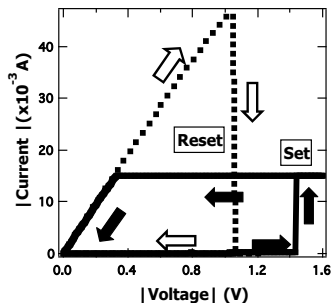


図2 Pt/CuO_x/WにおけるSet, Reset

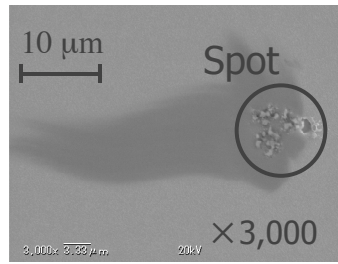


図3 Forming後のCuO_x表面。
影のような部分はWプローブを
接触させた跡である。

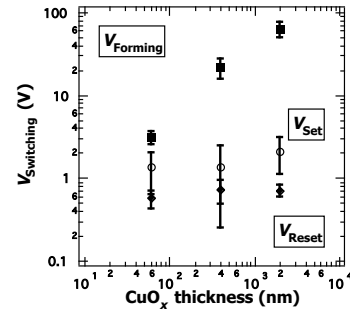


図4 スイッチング電圧の膜厚依存性
■:Forming電圧(平均値)
○:Set電圧(平均値) ◆:Reset電圧(平均値)

【Ⅱ-2 Pt/CuO_x/W素子実験結果】

まず、Pt/CuO_x/Wという構造において安定したスイッチング動作を確認する事ができた。そのSet, Resetの様子を図2に示す。また、Forming後にWプローブを除いてSEMでCuO_xの表面観察を行ったところ、図3に示すような不均一な構造が見られた。このようなスポットはFormingの後に見られる事から、低抵抗状態はこのスポット内に存在するものと考えられる。このスポットは大きさが数μm程度でありこれら全てが“Filament”であると考えるのは妥当ではないが、このスポット内に低抵抗領域が存在すると思われる。

膜厚とForming, Reset, Set電圧の関係は図4のようになった。Forming電圧が膜厚に比例して増加していくのに対し、ResetおよびSet電圧は膜厚に依存せずほぼ一定の値を取っている。60nmの素子と2000nmの素子は膜厚では33倍以上も異なるが、Reset電圧の平均値は約1.2倍、Set電圧の平均値も約1.5倍程度しか増加していない。この結果から、Forming後の素子におけるスイッチングは素子全体ではなく、その中のある一部分がスイッチングを起こしていると考えられる。

【Ⅲ Pt/TiO_x/Pt素子による実験方法】

上記の実験結果からForming後の素子は界面などの一部分で抵抗スイッチングしている事が分かった。さらにそれがどのようなメカニズムに基づいているのかを調べるためにPt/TiO_x/Pt素子を作製し、スイッチングの機構解明を進めた。

試料作製においては、まずSi/SiO₂/Ti/Pt基板上にRFマグネトロンスパッタリング法でTiを蒸着した。スパッタ条件はRF150W, Ar雰囲気下1.5Pa, 基板温度室温であり、成膜時間は45分である。その後酸素雰囲気下400°Cで10時間加熱する事によって酸化Ti膜を得た。その後、メタルマスクと電子ビーム蒸着法によってPt上部電極を形成した。タングステンプローブを上部電極および下部電極にそれぞれ接触させる事によって電気特性を評価した。まず試料がスイッチング特性を示す事を確認した。その後、試料の初期とReset直後でI-V曲線に変化が見られるかどうかを検証した。

【Ⅲ-1 Pt/TiO_x/Pt素子実験結果・考察】

作製した試料において、図5および図6のように安定したスイッチング動作を確認する事ができた。その後、初期のI-V特性とスイッチング後のI-V特性を測定し、比較した。初期のI-V特性を図5(a)に示す。n型半導体であるTiO_xと仕事関数の大きな金属であるPtは接合の際にSchottky障壁を形成するが、この試料においては上下の電極がともにPtであるため、I-V特性は原点に対称な形となっている。この後、上部電極に対して正バイアスのみを印加してForming, Set, Reset (図5(b))を確認した後のI-V特性を図5(c)に示す。ここでは正バイアスが順方向となるような整流性が現れている。また同様に上部電

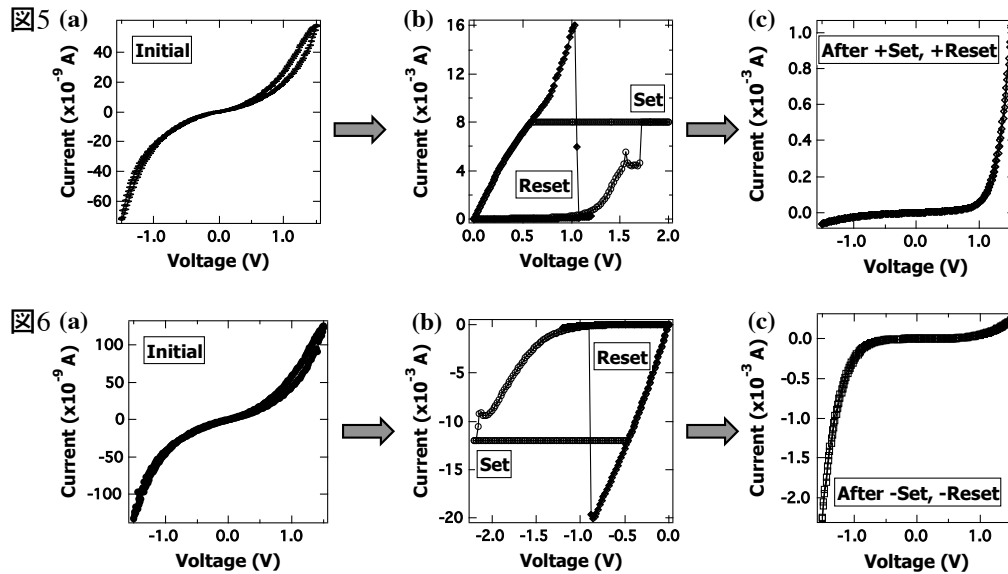


図5 (a)初期I-V特性 (b)上部電極に正バイアスを加えた場合のSet, Reset (c)Reset後のI-V特性
 図6 (a)初期I-V特性 (b)上部電極に負バイアスを加えた場合のSet, Reset (c)Reset後のI-V特性

極に対して負バイアスのみを印加してForming, Set, Resetさせた場合の試料は負バイアスが順方向となるようなI-V特性を示す(図6)。これらの結果はReset後の試料の電極構造が対称ではない事を示しており、上部電極、あるいは下部電極の一方でのみSchottky障壁が形成されている事を表している。さらに整流性の向きからSchottky障壁の位置を考慮すると、図5、図6のいずれも陽極側でSchottky障壁が生じていると考えられる。抵抗スイッチング効果のメカニズムとしては陽極酸化によるResetおよび高抵抗領域の絶縁破壊による低抵抗化(Set)、というモデル⁽⁴⁾が一つの候補として挙げられているが、本実験ではPt/TiO_x界面に形成されるSchottky障壁を利用する事によって、それを電氣的に検出する事に成功した。

【IV 総括】

Pt/CuO_x/WおよびPt/TiO_x/Ptという試料を用いて抵抗スイッチング現象の機構解明に向けた実験を行った。CuO_xの表面観察から、Forming後には表面に不均一な構造が見られ、低抵抗領域の存在が示唆される。また、Set, Reset電圧は膜厚に依存しない事が分かった。よってForming後の試料においては素子の一部分がスイッチングを起こしていると考えられる。また、Pt/TiO_x/Ptの実験よりResetは陽極付近で生じていると考えられる。これによりResetのモデルとして陽極酸化が考えられる。

【参考文献】

- (1)S. Q. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000)
- (2)I. G. Baek *et al.*, IEDM Tech. Dig. IEEE. 2004, p.587
- (3)保田周一郎 東京大学新領域創成科学研究科 修士論文, 2006
- (4)K. Kinoshita *et al.*, NVSMW. IEEE. 2006, p.84

【学会発表】

- 第67回秋期応用物理学会 (立命館大学 2006年9月)
 第54回春期応用物理学会 (青山学院大学 2007年3月発表予定)