

硬 X 線光電子分光を用いた抵抗可変型メモリ電荷ホッピング極薄界面層の化学組成および界面近傍の反応の広がり の決定

Determination of chemical components and distribution of ultra-thin electron hopping layer by nondestructive analyses with hard x-ray photoelectron spectroscopy

中尾愛子^a, 石井真史^b, 孫 珍永^c, 町田雅武^c, 渡辺義夫^c
Aiko Nakao^a, Masashi Ishii^b, Jin-Yong Son^c, Masatake Machida^c, Yoshio Watanabe^c

^a(独)理化学研究所, ^b(独)物質・材料研究機構, ^c(財)高輝度光科学研究センター
^aRIKEN, ^bNIMS, ^cJASRI

硬 X 線光電子分光法(HXPES)を用いた角度分解法により抵抗可変型メモリ(ReRAM)の電極/記憶媒体界面の化学状態の解析を試みた。Re-RAM の電極に Au を用いた場合、X 線の透過率の制限から膜厚を数 nm 以下に抑える必要があることが分かった。一方で、記憶媒体として用いられる酸化物の場合、薄い Au は表面で凝集することが HXPES でも確認された。界面状態の HXPES の分析のために最適な系と膜厚の選択が必要である。

キーワード： 抵抗可変型メモリ、界面反応層、HXPES、Au

背景と研究目的：

高集積度・高速度を合わせもつユニバーサルメモリとして、抵抗可変型メモリ(Resistive Random Access Memory: ReRAM)への実用化が急がれており[1]、各社競い合って実用化の検討を行っている。ReRAM において巨大抵抗変化として現れるメモリ効果は、金属/酸化物界面での微少かつ高速な可逆化学反応に起因すると言われている。電氣的に言うならば、伝導度を大きく変える金属/酸化物界面のごく微少な化学変性層すなわち、電荷ホッピング層の形成/消滅が本現象のカギと考えられ、その化学組成・構造と電気特性との対応付けが、実用に耐える安定動作・高信頼性・歩留りを得る上で必須となっている。しかしながらこれまでは、極端な反応条件により現象を無理に拡大させた系を破壊的な方法で解析する手法が取られ、実際のメモリ効果の理解に決定的な限界を設けていた。本課題の目的は、非破壊で深さ方向の情報を得られる硬 X 線光電子分光法(HXPES)を用いた角度分解法(TOA: Take-Off Angle)に注目し、高抵抗状態と低抵抗状態の試料を用いて、ReRAM の実用化のカギとなる電荷ホッピング層(金属/酸化物界面に埋もれた領域)を非破壊で深さ分析し、実際の現象に対応した化学組成・界面近傍での分布を明らかにすることである。即ち、イットリア/金属界面の酸素結合状態および、界面層の元素分布を非破壊で詳しく調べることである。この結果を電気特性と対応付けることにより、ReRAM のメモリ効果のメカニズムが解明され、実用化に耐える安定動作・高信頼性・歩留まりを得るための知見が得られ、デバイスとしての実用化のブレークスルーになる。

我々は、新たな ReRAM としてイットリア(Y_2O_3)に注目している。そもそも、この材料は高誘電率(high-k マテリアル)であり、他のデバイスとの相性が良い。実際に Y_2O_3 上に幾つかの金属材料を堆積したメモリ構造を作製し、狙いとする電荷ホッピング層を、電界や温度制御による「ソフトな界面反応」で作り出すことに成功した [2,3]。このことは、 Y_2O_3 の酸素を放出しやすい特性が ReRAM に有利であり、緊急に調査すべき材料であることを示している。一方で、従来のアルゴン(Ar)スパッタリングを用いた破壊的な深さ方向分析を行い、軟 X 線光電子分光(XPS)により界面で何らかの変化が起きていることを確認したものの、デバイス内部で起きている実際の現象に対応した化学情報はまだ得られていない。

実験：

本課題では、酸素を放出しやすい Y_2O_3 上に Au 薄膜を蒸着し、敢えて酸素の受け渡しを阻害する系を採用した。これにより、界面の反応状態は強調され、ホッピング層の化学組成の決定を容易にすることが期待される。一方で、Au 薄膜は HXPES で用いる硬 X 線の透過率が低く、非破壊の界面測定に有利な膜厚は極めて薄いと予想される。そこで Au を最上層に持つ試料、(1) Au(9 nm)/Ni(3 nm)/Si 基板、(2) Au(3 nm)/Ni(3 nm)/Si 基板、(3) Au(10 nm)/ Y_2O_3 (10 nm)/Si 基板を HXPES により測定し、界面の化学状態を知るのに最適な Au 薄膜の厚さを見積もった上で、その膜厚が ReRAM の動作にもたらす影響を評価した。

実験は、BL46XU 産業利用 III ビームラインの硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。光電子検出器は VG-SCIENTA R4000 である。入射 X 線は、光子エネルギーが 7940eV、二結晶モノクロメータで分光した後、ダブルミラー、シングルミラーで集光し、およそ縦 860 μm × 横 150 μm のビームサイズで試料に照射した。

結果および考察：

(1) Au(9 nm)/Ni(3 nm)/Si

まず、Au が 9nm の系において、一番深い情報が得られる検出角度 80 度において wide スペクトルを測定した。その結果、Au および、わずかに Ni が検出される程度であった。より浅い情報を得るために検出角度を変えると、Ni の検出量が減少するので角度による情報を得るには、Au 9nm という膜厚は、厚すぎるということが明らかとなった。

(2) Au(3 nm)/Ni(3 nm)/Si

次に、Au の膜厚が薄い Au(3 nm)/Ni(3 nm)/Si の系で、検出角度を 20 度、30 度、80 度と変えて行った。Si1s と O1s の結果を図に示す。20 度のときは、より浅い部分をみている。検出された Si は、 SiO_2 の割合が他の角度に比べて多い。また、酸素に関しては、 SiO_2 由来の酸素と Ni 酸化物由来の酸素と両方が検出された。一方、より深い部分をみている 80 度のときは、Si は、 SiO_2 の割合が他の角度に比べて少ない。また、酸素に関しては、Ni 酸化物由来の酸素の量は少なく、 SiO_2 由来の酸素からなっている。このことから 20 度のときは、Au 表面から Ni/Si 界面の情報であり、80 度になると、Si 基板の情報が多く得られていることがわかった。

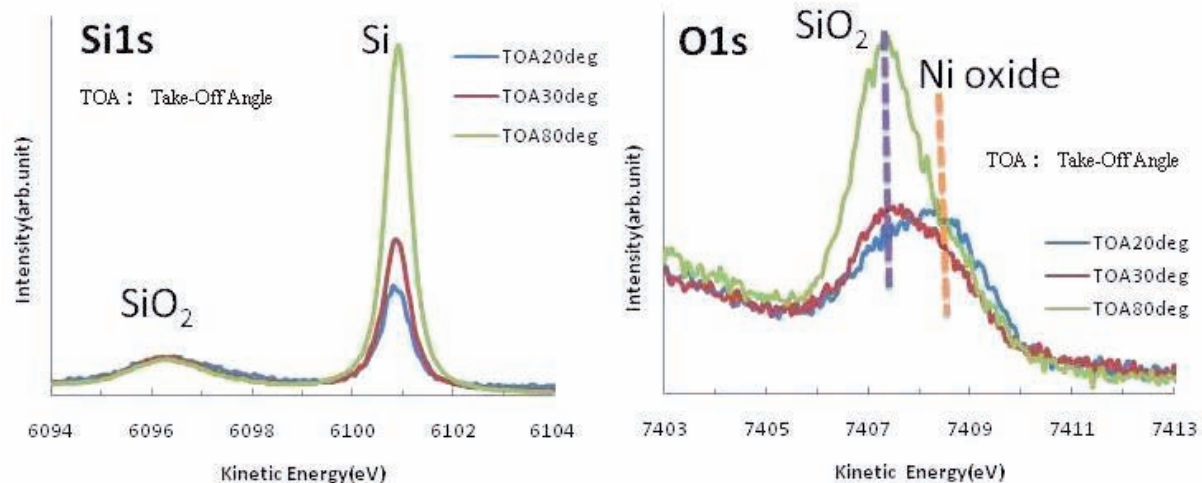


図 Au3nm/Ni3nm/Si の Si1s および O1s の検出角度に依存した光電子スペクトル変化

(1) Au(10 nm)/ Y_2O_3 (10 nm)/Si

Au と Y_2O_3 界面 および Y_2O_3 と Si 基板の界面の相互作用を検討するために、Au/ Y_2O_3 /Si および Au/ Y_2O_3 / Si_3N_4 の測定を行った。角度は、30 度と 80 度を測定した。Au の膜厚は 10nm であるが、 Y_2O_3 および Si が検出された。このことから、 Y_2O_3 の上には、Au は、均一に蒸着されないことがわかった。また、Si 基板と Si_3N_4 基板について、Au、Y、O のスペクトルを比較すると、Au のスペクトルに関してはピーク位置および強度もほぼ変わらなかったが、Si や O のスペクトル

ルに関しては、ピーク位置が異なっていた。

Y_2O_3 と Si の界面に関しては、実験室の XPS において Si が検出されないことを確認している。HXPES においては、Si が検出されるので、 Y_2O_3/Si の埋もれた界面の追跡が可能であることが明らかとなった。

今後の課題：

今回の実験によって、Au を電極に採用した Re-RAM 構造では、少なくとも Au の膜厚を数 nm まで薄くすることが必要であることが分かった。一方で、 Y_2O_3 上では数 nm の膜厚の Au は凝集してしまうことが予想され、実際 HXPES の実験でもそれを示すデータを得た。Re-RAM は主に酸化物を記憶媒体として使っていることから、全般的に薄い Au を電極に使うと同様な凝集が起こることが予想される。HXPES による界面状態の解明には、電極金属種の選択と膜厚設定を行う必要がある。

今後の電極選択の参考のために、Ni/Si 系において、Ni の膜厚の厚い系、薄い系の測定もおこない、その結果を比較することにより、Ni/Si の系における HXPES で得られる深さ情報の大まかな指針が得られた。

参考文献：

- [1] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature*, 388, 50 (1997).
- [2] M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, *MRS Proceedings Vol. 1056E*, HH11-64 (2007).
- [3] M. Ishii, A. Nakao, and K. Sakurai, *J. of Physics: Conference Series*, Vol. 83, 012014 (2007).
- [4] 中尾愛子、石井真史、孫珍永、町田雅武、渡辺義夫、「SPRING-8 硬 X 線光電子分光によるメモリーデバイスの埋もれた界面化学反応の解明」、p456, 2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会（中部大学）