

チタニア(TiO_x)系酸化物を有する抵抗変化メモリ(ReRAM) 動作原理の解明

Photoemission study of Titanium based oxide films and the interface with metal electrode for resistance random access memory(ReRAM) application

宮崎誠一, 村上秀樹, 大田晃生, 森大樹, 貫目大介, 藤岡知宏, 後藤優太

Seichi Miyazaki, Hideki, Murakami, Akio Ohta, Taiki Mori, Daisuke Kanme, Tomohiro Fujioka,
Yuta Goto

広島大学大学院先端物質科学研究科

Grad. School of Advanced Science and Matter, Hiroshima Univ.

本研究では、抵抗変化メモリ(Resistance Random Access Memory: ReRAM)応用のための、チタニア(TiO_x)系酸化物薄膜および金属電極との界面の化学結合状態の深さ方向分析を、硬 X 線光電子分光を用いて行った結果、電圧印加により、Ti2p 信号がわずかに低結合エネルギー側にシフトすること(~0.1eV)から、TiO₂ 膜が還元され、Pt 電極の酸化が示唆され、電気抵抗変化(TiO₂ 膜中での電気伝導パスの形成・消失)には、MIM キャパシタ内での酸素原子の深さ方向分布が重要であることが示唆された。

キーワード： 抵抗変化メモリ、ReRAM、MIM キャパシタ、チタニア、界面構造、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

抵抗変化型メモリ(Resistance Random Access Memory : ReRAM)は、遷移金属酸化膜の電気抵抗の変化を記憶情報とするメモリ素子である。金属/絶縁体/金属(MIM)構造のキャパシタで構成されるために微細化が容易であり、低電圧でかつ高速に素子の駆動が可能なことから、低消費電力で大容量データを高速書換えできることが注目されている。しかしながら、抵抗変化のメカニズムは、十分に解明されていないのが現状であり、メモリ動作の安定性、信頼性の向上のために電極/絶縁膜界面の化学構造の理解や動作メカニズムの解明が強く望まれている。

本研究の目的は、実際のデバイス構造に近い構造である数十 nm の Ti 系酸化物を Pt 上に形成し、(1)電圧印加による電気抵抗変化前後での TiO₂/Pt 電極界面の化学結合状態変化と、(2)酸化数の異なる金属元素の混合による酸化・還元反応への影響を明らかにすることである。

実験：

MIM 構造の上部金属電極越しに、多層構造の状態を保ちつつ、絶縁膜/下部電極界面近傍の化学結合状態を非破壊的に観察するため、BL46XU に設置されている硬 X 線光電子分光装置(入射エ

エネルギー：~7940eV)を利用し、内殻光電子および価電子帯スペクトルの評価を行った。

結果および考察：

(1)電圧印加による電気抵抗変化前後での TiO₂/Pt 電極界面の化学結合状態変化

厚さ~50nm の SiO₂/Si 上に、DC スパッタにより Pt 膜(~50nm)を形成し、Ti(TEMAT)と N₂O を相互供給した原子層制御化学気相堆積(ALD)により TiO₂ を~11nm 堆積後、酸素雰囲気中で 500°C の熱処理を行った。上部電極として薄膜 Pt 層(~10nm、コンタクト部分~100nm)を形成し、電圧印加を行った(reset:3V, set:20V)。電流・電圧特性より、電圧極性によらないノンポーラ型の抵抗変化動作をすることを確認している。

電圧印加前後の試料を Pt 上部電極越しに測定した Pt4f と Ti2p スペクトルを図 1 に示す。電圧印加前では金属 Pt に起因する Pt4f 成分(結合エネルギー(B.E.): ~71.2eV)が顕著であり、バルク Pt の形状と酷似する。電圧印加による低抵抗状態から高抵抗状態への変化(Reset)および高抵抗状態から低抵抗状態へ変化(Set)のどちらにおいても、金属 Pt 結合より高結合エネルギー側に化学シフトした Pt 酸化成分が観測される。また、PtO_x 結合成分の形成については、価電子帯近傍(B.E.:~3eV)の信号変化からも確認している。この時、電圧印加前に比べて、Ti2p 信号がわずかに低結合エネルギー側にシフトすること(~0.1eV)から、電圧印加により TiO₂ 膜が還元され、Pt 電極が酸化されたと考えられる。したがって、電気抵抗変化(TiO₂ 膜中での電気伝導パスの形成・消失)には、MIM キャパシタ内での酸素原子の深さ方向分布が重要であることが示唆される。[1, 2]

(2)酸化数の異なる金属元素の混合による酸化・還元反応への影響

厚さ~50nm の Pt 膜上に、有機金属錯体(Ti, La および Gd ジビバロイルメタナト(DPM)錯体)を同時に昇華させ(基板温度:450°C、O₂ 分圧:~10Pa)、TiGd_xO_y (Gd/(Ti+Gd)=~18%)および TiLa_xO_y (La/(Ti+La)=~14%)膜を形成した。また、一部の試料は、窒素雰囲気中で熱処理(300°C および 600°C)を行った。

Pt 上に TiO₂、TiGd_xO_y および TiLa_xO_y を堆積した試料の Pt4f スペクトルを図 2(a)に示す。TiO₂ を堆積した場合には、金属 Pt 成分が顕著であるのに対して、TiGd_xO_y および TiLa_xO_y では、膜堆積直後より金属成分と共に PtO_x 成分が観測され、La₂O₃ および Gd₂O₃ を混合することにより、Ti 系酸化物/Pt 界面の酸化反応が進行することが分かる。また、図 2(b)に示すように、TiGd_xO_y/Pt 構造では、300°C および 600°C の窒素雰囲気中で熱処理を行うことによって、高結合エネルギー側の Pt 酸化成分が増大することから、Pt 電極の酸化が進行することが分かった。[1, 2]

参考文献

- [1] 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 TiO₂/Pt 界面の化学結合状態分析」、第 70 回応用物理学会学術講演会(2009 年 9 月 8 日~11 日、富山)
- [2] 後藤 優太, 大田 晃生, 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(2010 年 1 月 22 日~23 日、静岡)

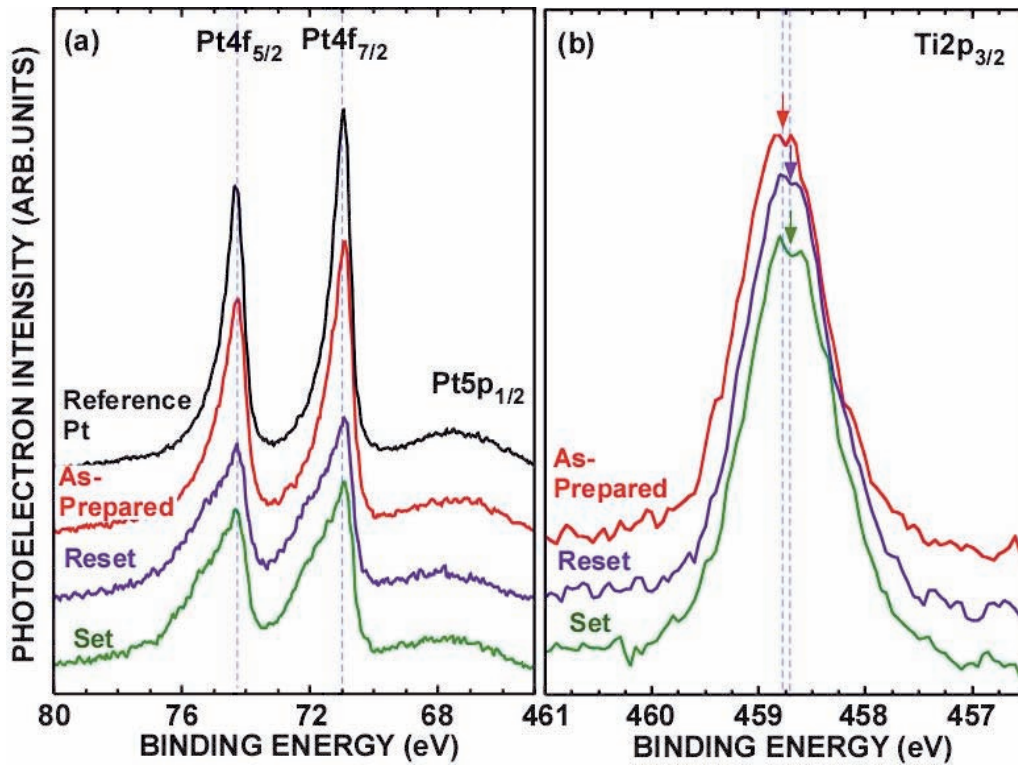


図 1 電圧印加前後の Pt/TiO₂/Pt 構造の(a)Pt4f および(b)Ti2p スペクトル. 各スペクトルは、光電子脱出角度 80° で測定した。また、参考として、Pt 単層のスペクトルも示す。Reset では 3V、Set では 20V を上部電極に印加後、XPS 測定を行った。

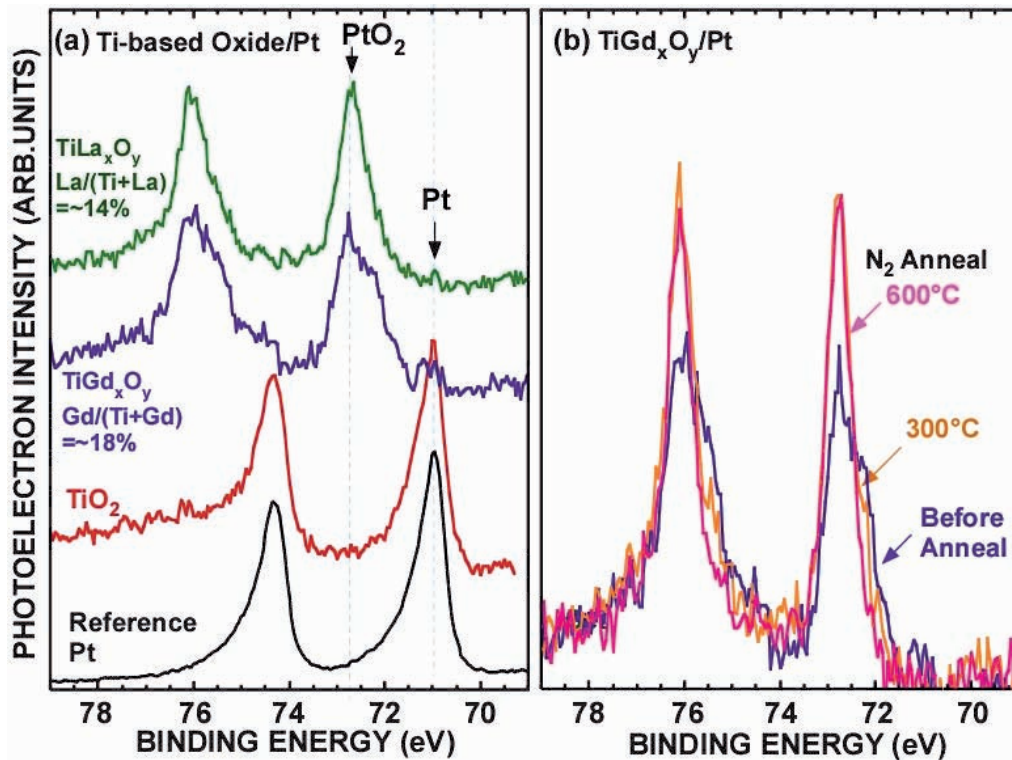


図 2 (a)Pt 上に TiO₂, TiLa_xO_y, TiGd_xO_y を堆積した試料および(b)窒素雰囲気中熱処理前後の TiGd_xO_y/Pt 構造の Pt4f スペクトル. 各スペクトルは、光電子脱出角度 80° で測定した。また、参考として、Pt 単層のスペクトルも示す。