

論文内容の要旨

論文題目

二元系遷移金属酸化物 ReRAM におけるブリッジ構造の形成機構

(Mechanism of the bridge structure formation in binary transition metal oxide ReRAM device)

氏名 矢島 健

1. 緒言

絶縁性酸化物を金属電極で挟んだ素子において発現する抵抗スイッチング現象は、近年不揮発性の抵抗変化型メモリ (ReRAM) に応用されている。ReRAM は高いメモリ特性などから、次世代メモリとして注目され、盛んに研究が行われている^[1]。しかしスイッチング機構に未解明な部分が多く、実用化への大きな妨げになっている^[2]。

二元系遷移金属酸化物 ReRAM は使用するにあたり、「フォーミング」と呼ばれる電圧印加による素子初期化操作が必要である。近年、フォーミング時に「ブリッジ構造」と呼ばれる導電性パスが電極間に形成されることや、フォーミングが電界駆動の絶縁破壊類似現象であることなどが、素子内部の可視化が可能である planer 型素子を用いて明らかにされた^[3]。現在、この系においては、ブリッジ構造内部に存在する金属フィラメントの局所的な酸化還元により抵抗スイッチングが発現するという「フィラメントモデル」が最も妥当なモデルであると考えられている。抵抗スイッチングが酸化還元であるとするならば、酸素の動きが重要な役割を果たすことは間違いなく、酸素に着目することが、機構の全貌解明において重要である。

また抵抗スイッチングの舞台がブリッジ構造であることから、ReRAM 実用化の上で、ブリッジ構造のサイズや形成位置の制御が重要となる。最近では、突起状電極を使用したブリッジ構造のピンングなどが報告されるなど、簡便かつ現象理解に基づいたブリッジ構造の制御が求められつつある^[4]。

2. 目的

本研究では、フォーミング時の酸素の動きに着目し、¹⁸O イオンをトレーサーとした二次イオン質量分析 (SIMS) による酸素拡散追跡から、ブリッジ構造形成機構の解明を行った。さらに、顕微ラマン分光の結果と組み合わせ、ブリッジ構造内部の化学組成の評価も行った。

またブリッジ構造が絶縁破壊類似現象であることに着目し、酸素イオン注入によるリークパス

形成を用いたブリッジ構造ピニング、およびイオン注入法を用いた ReRAM 素子パターンニングという新たなデバイス作製手法の確立を目指した。

3. 実験方法

3-1. 試料作製

熱酸化 SiO_2/Si 基板上に CuO 多結晶薄膜を $3.4 \mu\text{m}$ の厚さで堆積させ、成膜後に Ar-H_2 150°C 下で還元処理を行った。還元処理後も薄膜の組成は CuO のままであった。この CuO 薄膜上に EB 蒸着法にて Pt を 300 nm 堆積させた。これまで planar 型素子は収束イオンビーム(FIB)加工により Pt を除去することでチャンネルを形成してきたが、本研究ではあらかじめ電極間中央部のみ Pt を除去し、 ^{18}O イオン注入を行うことで選択的にトレーサである ^{18}O イオンを配置させた。注入条件は加速電圧 100 kV 、注入量 $5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ とした。イオン注入後、さらに FIB 加工を施すことで図 1(a) のような素子中心部のみ ^{18}O イオンが注入された planer 型素子を作製した。図 1(b)に示すように ^{18}O イオン濃度は表面近傍が最大となっている。この素子にフォーミング操作を行ったところ図 1(c)のような幅約 $3 \mu\text{m}$ のブリッジ構造が形成され、素子には明確な抵抗スイッチングが付与された。

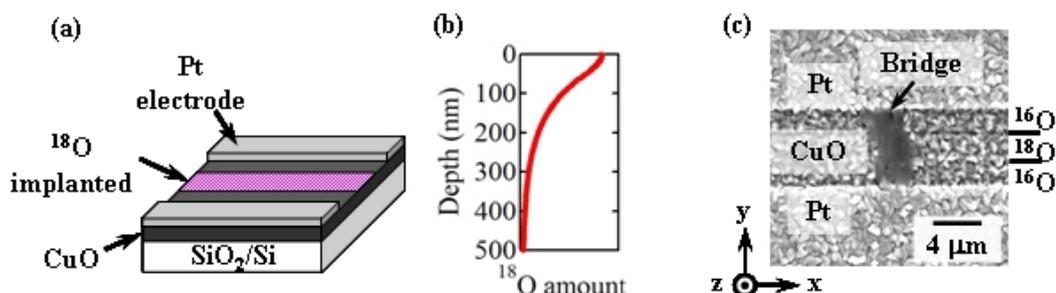


図 1. (a) 作製した素子の模式図. (b) 素子中 ^{18}O の深さ方向分布. (c) 素子の SEM 像.

3-2. ブリッジ形成時の酸素拡散追跡および化学組成変化

素子中央表面部分に注入された ^{18}O イオンのフォーミング操作後の拡散の様子を、SIMS によるマッピング分析から調べた。測定には空間分解能に優れた飛行時間 SIMS (TOF-SIMS) および感度に優れた Dynamic-SIMS (D-SIMS) の両者を用い、ブリッジ構造の化学組成分析については、顕微ラマン分光を用いた。

3-3. 酸素イオン注入によるブリッジ構造のピニング

CuO は金属欠損型 p 型半導体であるため、酸素イオン注入により人為的に金属欠損を生成させ、リークパスを形成することで、ブリッジ構造のピニングが可能であると考えた。そこで ^{18}O イオン注入と同様の手法にて素子の一部に ^{16}O イオンを注入した素子を作製し、このアイデアの実証を試みた。

4. 結果および考察

4-1. TOF-SIMS

ブリッジ構造形成時の酸素拡散・輸送は、ブリッジ構造以外の部分をイニシャル部とし、ブリッジ部の酸素分布と比較することで解析を行った。ブリッジ構造形成は数 μm の微小領域の現象であるため、まずは空間分解能が高い TOF-SIMS により表面数原子層の二次イオン分布を評価した。イニシャル部分の ^{18}O イオンは注入部を中心とした Gaussian 分布をしており、ブリッジ部分

ではアノード側に偏って分布していた。これはフォーミング時に、アニオンである酸素が電場により輸送された結果であると考えられる。また、ブリッジ部分における ^{18}O イオンの積算強度はイニシャル部に比べ減少しており、電場垂直方向(Z方向)への ^{18}O イオンの拡散が示唆された。 ^{16}O イオンについても同様の分析を行ったところ、ブリッジ部の酸素量はイニシャル部とほぼ同等であり、ブリッジ構造表面の組成が CuO であることが分かった。

4-2. Dynamic-SIMS

次に、TOF-SIMS に比べ空間分解能ではわずかに劣るものの感度に優れた D-SIMS を用い、 ^{18}O イオン拡散・輸送の解析を行った。図 2 にブリッジ構造周辺の D-SIMS による ^{16}O , ^{18}O の二次イオンマッピング像および線分析結果を示す。D-SIMS では TOF-SIMS の結果と比べ、高感度かつほぼ同等の分解能が得られた。この像は表面から 300 nm 程度の積算分析の結果であり、各イオンの深さ方向積算平均情報である。イニシャル部の ^{18}O イオンは注入部を中心とした Gaussian 分布をしていた。一方、ブリッジ部は注入した ^{18}O イオン強度が劇的に減少していた。TOF-SIMS の結果とあわせて考えると、表面近傍に存在した ^{18}O イオンはブリッジ内側に拡散するのではなく、大気へと放出されたと結論づけることができる。また D-SIMS においても ^{18}O イオンのアノード方向への輸送が観測された。

ブリッジ部の ^{16}O イオン強度は大幅に減少しており、イニシャル部分を $\text{CuO}_{1.0}$ とした場合、強度比からアノード側が $\text{CuO}_{0.6}$ 、カソード側は $\text{CuO}_{0.5}$ 程度と見積もることができる。このことはブリッジ構造形成時の還元、および拡散によるアノード方向への酸素分布の偏りを意味している。

4-3. 顕微ラマン分光

顕微ラマン分光により、ブリッジ部とイニシャル部の化学組成の差異を評価した結果、図 3 に示したように、イニシャル部では CuO のピークのみが観測され、ブリッジ部分では CuO のピークに加え Cu_2O ピークが観測された。このことは、ブリッジ構造が形成される際に、一部の CuO が Cu_2O に還元され、両相が混在している状態にあることを示唆しており、還元の駆動力としてジュール熱が考えられる。

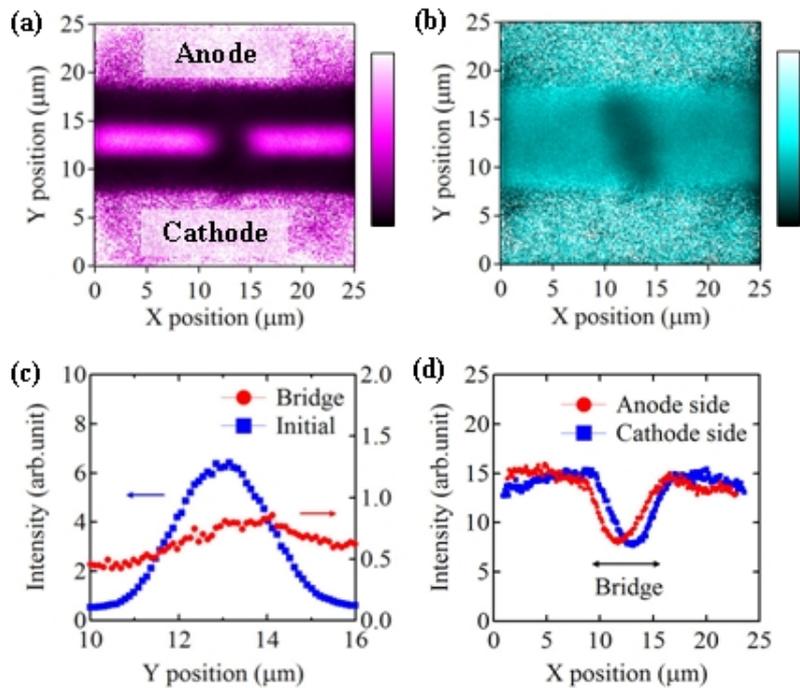


図 2 (a) ^{18}O の二次イオン像. (b) ^{16}O の二次イオン像.

(c) ^{18}O の Y 方向線分析結果. (d) ^{16}O の X 方向線分析結果.

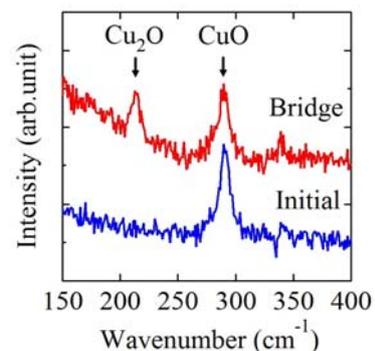


図 3. イニシャル部およびブリッジ部のラマンスペクトル.

4.4. ブリッジ構造の形成機構および内部の組成分布

実験結果を総合すると、ブリッジ構造内部は図 4 のように金属フィラメントを中心とした酸素量のグラデーションが生じている状態であると理解できる。ブリッジ構造形成機構は、まず絶縁破壊的に金属導電性のフィラメントが生成し、フィラメント周囲に生じたジュール熱により CuO の還元が生じる。フィラメントおよびその周囲の還元により生じた余剰酸素は表面方向に拡散し、表面部分では大気へ放出される。またこれらの電場垂直方向の拡散に加え、酸素イオンが陰イオンであることを反映したアノード側への酸素イオンの輸送も存在していると考えられる。

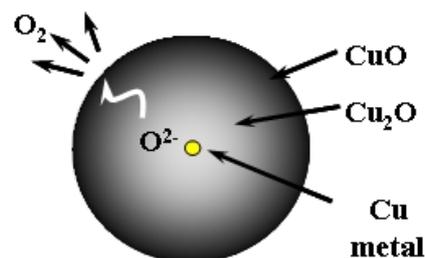


図 4. ブリッジ構造形成機構の模式図.

4.5. ブリッジ構造のピニング

^{16}O イオン注入量 1.0×10^{16} ions/cm 2 とし、図 5(a) に示すような素子を作製したところ、図 5(b) の SEM 像のように、イオン注入部に選択的にブリッジ構造が形成され、素子には明確な抵抗スイッチング特性が付与された。この結果はイオン注入法によるブリッジ構造のピニングが可能であり、素子の微細化が可能であることを意味している。また、リソグラフィと組み合わせ、電極までもイオン注入で作製すれば、貴金属フリーな素子作製が可能となる。

5. 総括

本研究は、 ^{18}O イオンをトレーサーとした SIMS による酸素拡散追跡、および顕微ラマン分光を利用した化学組成分析から、ブリッジ構造の形成機構および内部の組成分布を明らかにしたものである。このブリッジ構造形成機構理解のもとに、酸素拡散を制御することにより、ReRAM の動作特性の向上や微細化が可能となる。フォーミング時の酸素拡散の様子を明らかにしたが、Set も微小領域で起こるフォーミング同様の還元現象であると捉えると、同様の酸素拡散が生じていると予想することができる。

またイオン注入法を用いたピニング手法を開発し、イオン注入とリソグラフィを利用した新たなデバイス作製手法の提案を行った。この成果は、素子の高集積化を可能にし、ReRAM 実用化へ大きく近づけるものである。

【参考文献】

- [1] I. G. Beak *et al.*, *Tech. Dig. – Int. Electron Device Meet.* **2004**, 587.
- [2] R. Waser *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, 2632 (2009)
- [3] K. Fujiwara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6266 (2008).
- [4] K. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Express* **2**, 081401 (2009).

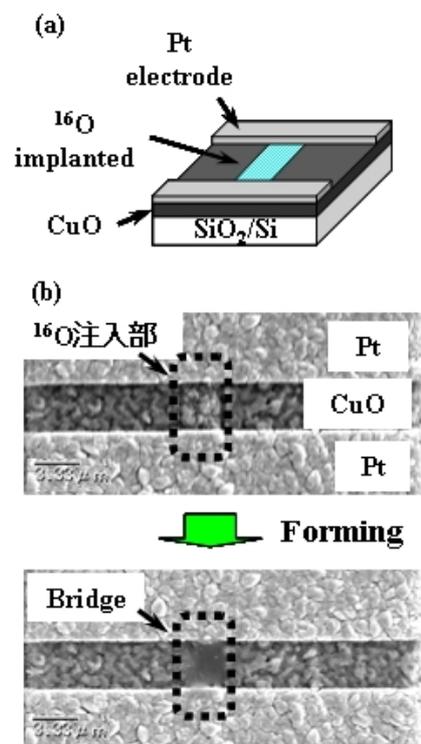


図 5 (a) 素子の模式図.

(b) イオン注入によるピニング結果.