

# 研究報告書

## 「ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 組頭 広志

### 1. 研究のねらい

本研究では、不動態を形成する金属と酸化物との界面における酸化還元反応により自然形成されるナノキャパシタ構造を利用して、高性能と低環境負荷を両立した抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)を開発することを目的とした。具体的には、酸化物エピタキシー技術と放射光界面解析技術との高いレベルでの融合により、高クラーク数元素群(O, Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn; 上位 12 内)のみから構成される ReRAM の開発を行った。そのために、金属/酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造の電子・化学状態の深さ分布を、放射光電子分光法と最大エントロピー(MEM)法の組み合わせにより原子レベル精度で解析する技術を開発し、得られた知見に基づいた適切な界面構造を設計した。これにより、ReRAM 素子の特性制御法・作製プロセス法を確立し、高い性能指数をもちながらも、レアメタルや環境基準指定元素などを全く用いない環境負荷の低い不揮発性メモリの実現を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

金属/酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造を利用して、高性能と低環境負荷を両立させたReRAM素子の開発を行った。この素子開発速度を向上させるために、放射光界面解析という「みる」技術と酸化物エピタキシーという「つくる」技術とを高いレベルで融合したReRAM素子開発スキームを確立した。具体的には、ReRAM素子作製過程における界面化学反応をその場で追跡することのできる計測装置の建設・改良、および放射光電子分光法と最大エントロピー(MEM)法の組み合わせにより界面における電子・化学状態の深さ分布を可視化する技術を開発した。この手法を駆使することにより、Al/ペロブスカイト酸化物型ReRAMの動作原理が、界面不動態( $Al_2O_3$ )中に拡散した遷移金属イオンが形成するトラップ準位によるトラップ制御空間電荷制限電流によるものであることを明らかにした。さらに、これらの知見に基づいてクラーク数上位4元素(O, Al, Fe)からなるAl/ $Fe_3O_4$ 型ReRAMを開発し、適切な界面構造設計指針を提案した。

#### (2) 詳細

##### A) 界面化学状態の放射光解析技術の構築とReRAM動作原理の解明

次世代メモリとして期待されながらもReRAM素子開発はまだまだ基礎研究段階にある。ReRAMの実用化を阻んでいる最大の要因は、その動作原理が明らかになっていないことにつきて。そのため、研究の第一段階としてこれまで良好なバイポーラー型ReRAM特性が再現性よく報告されているAl金属/ペロブスカイト酸化物界面[1,2]に注目し、その素子特性と界面化学状態の放射光解析を行った(発表論文 1)。また、放射光電子分光スペクトルの角度依存

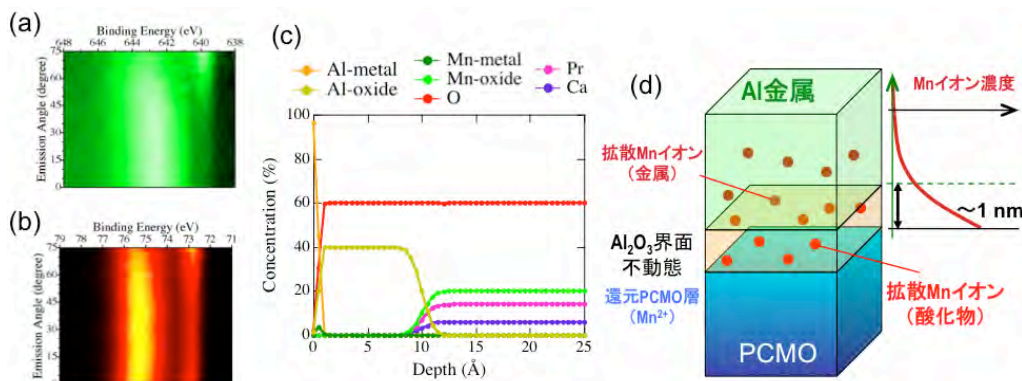


図 1. Al/PCMO ReRAM 素子の放射光解析結果： Al (0.8 nm)/PCMO 素子の (a) Mn 2p および (b) Al 2p 内殻スペクトルの角度依存性、(c) MEM 解析から得られた構成元素および化学状態の深さプロファイル。(d) Al/PCMO 素子の界面状態の模式図。

性から、MEM法を用いて深さプロファイリングを得る解析装置の開発を行った(発表論文 4、5)。図 1 に典型的なReRAM素子であるAl/Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(PCMO)の放射光解析結果を示す。図 1(a)のMn 2p内殻スペクトルの角度依存性において光電子の放出角度(表面敏感性)を大きくすると、結合エネルギー640 eVに存在するMn金属のピーク強度が増大していることが見て取れる。これはMn金属が表面もしくはAl/PCMO界面に析出していることを示している(発表論文 4)。これらの内殻スペクトルを元素とその化学状態(Al金属、Al酸化物、Mn金属、Mn酸化物、および酸素、Pr、Ca)に分離し、MEM解析により深さ分布に変換した結果を図 1(c)に示す。Al/PCMO界面において、厚さ 1 nm程度のAlO<sub>x</sub>不動態が形成されていることが見て取れる。このAlO<sub>x</sub>不動態は、化学シフトによる解析からほぼAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると同定された。また同時に、Mn金属が僅かにAl金属電極側に個溶していること、そのMnイオンが界面近傍に偏在していることがわかる。この結果を基にAl/PCMO素子における化学状態の深さプロファイルを模式的に表したものが図 1(d)である。

これらの放射光解析の結果とReRAM素子の特性評価(発表論文 1、4)から、Al/PCMOのReRAMでは、1)酸化物へのAl電極堆積時にAl金属と遷移金属酸化物の間に数nmの界面酸化層(界面不動態層)が自然形成されること、2)その際に酸化物薄膜内の遷移金属がAl電極中へと拡散し、それらのイオンが界面不動態(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物層)中でトラップ準位を作ること、3)そのトラップ準位による空間電荷制限電流(TC-SCLC)がReRAMの動作原理であること、を明らかにした。さらに同様の実験を他の遷移金属酸化物に拡張し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層内にホールトラップ準位[3]を形成する遷移金属イオンとしてMn、Feが最適であると結論づけた。

#### B) TC-SCLC現象を用いた多値化ReRAM素子開発

TC-SCLCを基本原理とする抵抗変化現象は、1. 上部電極に負電圧を印加するとホールが界面層のトラップ準位に逐次捕獲されていくため高抵抗状態(HRS)を示す、2. ホールトラップ準位がホールにより満たされると電流が流れ易くなり低抵抗状態(LRS)と変化する、3. 上部電極に正電圧を印加するとホールトラップ準位に捕獲されたホールが放出されるため再びHRSになる(図 2(a))、と理解できる[1,2]。そのため、LRSからHRS状態に移行させ

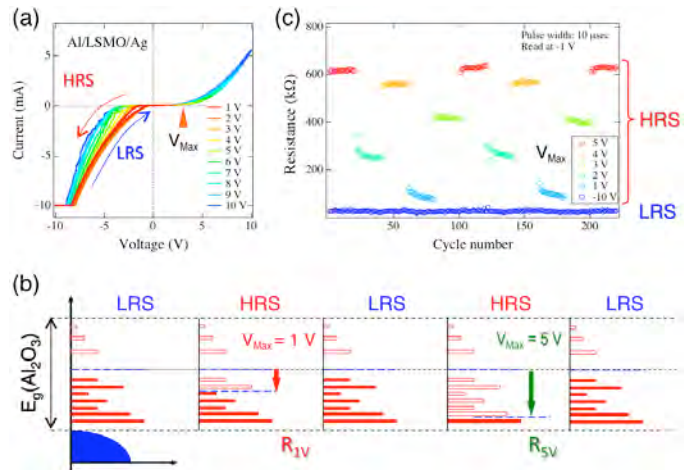
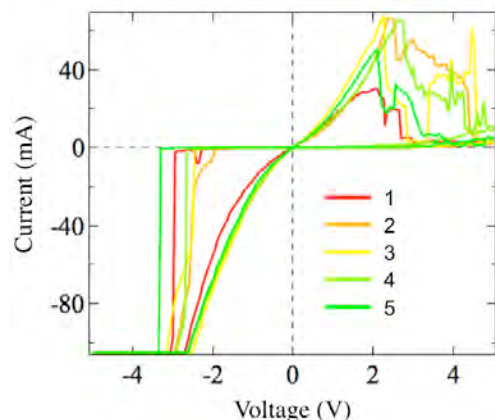


図 2. TC-SCLC を利用した Al/ペロブスカイト Mn 酸化物 ReRAM の多値化：(a) 電流-電圧特性の  $V_{Max}$  依存性、(b) TC-SCLC による多値化動作のモデル図、(c) Al/ペロブスカイト Mn 酸化物型 ReRAM の多値化動作特性(読み取り電圧-1 V)。

るときの最大電圧( $V_{Max}$ )を変化させると、図 2(b)に示すようにホールトラップ準位が上から空になっていく(トラップ準位の占有状態を制御できる)と考えられる。これを利用すると、HRSにおける抵抗状態が段階的に変化する、つまり、ReRAM素子の多値化動作が期待できる。このTC-SCLCによる多値化の可能性を検証するために、Al/ペロブスカイトMn酸化物の素子を作製し、その電流-電圧(I-V)特性を評価した結果をFig.2(a)に示す。 $V_{Max}$ を変化させることによりHRSの状態が変化していることが見て取れる。また、HRS状態の変化は大体 6 V程度で飽和する傾向が見て取れるが、これは、Al/ペロブスカイトMn,Fe酸化物界面に形成される $Al_2O_3$ のバンドギャップ( $E_g$ )が 8.8 eV程度であることを反映していると考えられる。図 2(c)に $V_{Max}$ を1~5 Vの間で変化させた場合の読み取り値-1 VでのHRSとLRSでの抵抗値を示す。このReRAMが制御可能な5段階の値をもつメモリとして動作している。さらに、LRSの値が $V_{Max}$ の値にかかわらず一定値を保つということは、図 2(b)に模式的に示したホールトラップ準位によるTC-SCLCを利用した多値化動作に成功したことを示していると考えられる。

### C) ありふれた材料のみから構成されるReRAM素子の開発

これらの知見に基づき、ありふれた材料で構成されるReRAM素子の材料として、導電性鉄酸化物である $Fe_3O_4$ が適切と考え、Al/ $Fe_3O_4$ 素子の作製および特性評価を行った。 $Fe_3O_4$ は伝導性が高く、下部電極としてそのまま用いることが可能で、さらに、FeをZn等で置換することにより伝導特性が広い範囲で調整できるという特徴を持つ。これにより、「Al電極(上部)/ $AlO_x$ 層(自然形成)/伝導性酸化物電極 $Fe_3O_4$ (下部)」という素子を作製し、その特性評価を行った。その結果、図 3 に示すように本素子においてもReRAM動作が発現することが確かめられた。しかしながら、予想に反してAl/ $Fe_3O_4$ 素子ではAl/ペロブスカイト酸化物に見られるような整流特性的振る舞い[1,2]が



506 図 3. 作製した Al/ $Fe_3O_4$  型 ReRAM 素子の電流-電圧特性





観測されていない。そのため、Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>素子界面の放射光解析、および詳細な電気特性評価を行ったところ、このReRAM動作が「界面フィラメント型」[4]であることが明らかになった。界面フィラメント型においては、界面における局所的な還元・酸化反応により伝導性フィラメントと金属電極が接続・断線することで抵抗変化が起こると考えられている。このことは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>という組成においてのみ伝導性が高くなるFe酸化物においては根本的にReRAM動作が不安定になることを示している。そのため、Fe酸化物を用いた高クラーク数元素からなる低環境負荷メモリ実現のためには、伝導特性を任意に制御できる(Fe,Zn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層の等により界面TC-SCLCによるReRAM素子を実現することが重要であるとの設計指針を得た。

参考文献：

- [1] K. Tsubouchi *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 1711 (2007).
- [2] T. Harada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222113 (2008).
- [3] F. A. Kröger, *Solid State Ionics* **12**, 189 (1984).
- [4] M.-J. Lee *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 625 (2011).

### 3. 今後の展開

ありふれた材料で構成された高性能のReRAM実現のためには、電極にAl金属、酸化物層にFe酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)が最適な材料であると考えられる。今後は、Al電極と鉄酸化物(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の間の最適な界面層を導入した「Al金属(上部電極)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面不動態/界面層/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(下部電極)」というReRAM素子構造で、すでに動作原理についての知見を得ているTC-SCLC型のReRAM動作が発現するかどうか、および高性能化が実現できるかを検証する必要がある。

また、本研究課題で確立した「電子・化学状態の深さ分布を放射光光電子分光法と最大エントロピー (MEM) 法の組み合わせにより原子レベル精度で解析する技術」は、ReRAMのみならず動作原理が不明である新規デバイスの開発等に広く応用出来ると考えられる。

### 4. 自己評価

放射光界面解析技術と酸化物エピタキシー技術との高いレベルでの融合によるReRAM素子開発という開発スキーム確立という観点からは、角度分解光電子分光とMEM法の組み合わせによる化学状態深さ分布を決定する技術が有用な手法であることを示せた。特に、Al/ペロブスカイト酸化物ReRAMのような界面酸化還元反応により、均一な不動態が形成される系においては、その成長過程のみならずReRAMの動作原理についても理解が得られたことから、当初の目標を達成できたと考えている。この酸化物ヘテロ構造のその場放射光解析による電子・化学状態の可視化技術は、このさきがけ研究で確立したユニークな方法であり、今後他の革新的デバイス開発に応用するなどの発展が期待できる。一方で、Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>型ReRAMのように面内に不均一な化学状態が本質であるReRAMにおいてはナノレベルの空間分解能をもつ分析技術が必要不可欠であり、これは今後の放射光解析技術の開発テーマとして位置づけることができた。

もう一つの「高クラーク数元素群(上位内)のみから構成されるReRAMの開発」という観点では、クラーク数上位4元素のみからなるAl/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>界面がReRAM動作することを見出した。し

かしながら、歩留まり、耐久性に問題があり、当初の目標性能に全く達成していない。しかしながら、本研究課題で得られた知見に基づいて適切な界面構造の設計指針を立てることが出来ているので、今後、上記の開発スキームにより「適切な界面層を導入したキャパシタ型 ReRAM」のデバイス構造を探索することで、開発目標も実現可能になると考えている。

## 5. 研究総括の見解

組頭研究者は、フotonファクトリーにおける放射光を用いた光電子放出の専門家です。現在、世界中で、環境低負荷材料を用いた高性能の抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM)の開発が行われていますが、その動作メカニズムは十分解明されていません。従って、ReRAM の高性能化のためには、動作原理を明らかにするところから取り組む必要があります。

組頭研究者は、金属/ 酸化物界面に自己形成されるナノキャパシタ構造の電子・化学状態に着目し、その深さ分布をin-situで原子レベル精度で観測することによってこれを明らかにしようと取り組みました。彼は、放射光光電子分光法で得られるデータを最大エントロピー(MEM)法によって解析する技術を開発し、Al/PCMOにおけるReRAMの動作メカニズムを明らかにしました。すなわち、1)酸化物へのAl電極堆積時にAl金属と遷移金属酸化物の間に数nmの界面酸化層(界面不動態層)が自然形成されること、2)その際に酸化物薄膜内の遷移金属がAl電極中へと拡散し、それらのイオンが界面不動態( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 酸化物層)中でトラップ準位を作ること、3)そのトラップ準位による空間電荷制限電流(TC-SCLC)がReRAMの動作原理であることです。組頭研究者は、TC-SCLCを基本原理とする抵抗変化現象の解明を通じて、トラップ準位の占有状態を電圧で制御できることを見だし、ReRAM素子の多値化動作を実現しました。さらに、PCMOに代えてありふれた元素であるFeを用いたAl/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 構造のReRAMにも取り組んでいますが、フィラメント構造が形成され、動作が不安定になることを見だしました。組頭研究者の仕事は、光電子分光という基礎的な手段を使って、ReRAMの動作メカニズムの解明に一定の貢献をしたという点において、評価できます。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. R. Yasuhara, T. Yamamoto, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Interfacial chemical states of resistance-switching metal/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  interfaces", Appl. Phys. Lett. **97**, 132111[1-3] (2010).
2. M. Minohara, R. Yasuhara, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Termination layer dependence of Schottky barrier height for  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$  heterojunctions", Phys. Rev. B **81**, 235322[1-6] (2010).
3. K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Yoshida, A. Fujimori, and M. Oshima: "Metallic Quantum Well States in Artificial Structures of Strongly Correlated Oxide", Science **333**, 319-322 (2011).
4. T. Yamamoto, R. Yasuhara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima: "Formation of transition layers at metal/perovskite oxide interfaces showing resistive switching behaviors", J. Appl. Phys. **110**, 053707[1-7] (2011).

5. M. Minohara, K. Horiba, H. Kumigashira, E. Ikenaga, and M. Oshima: “Depth profiling the Potential in perovskite oxide heterojunctions using photoemission spectroscopy”, Phys. Rev. B **85**, 165108[1–6] (2012).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

**1. Direct observation of redox reactions in resistance random access memory**

Hiroshi KUMIGASHIRA

2010 International Technology Roadmap for Semiconductors, Memory Materials Workshop  
Nov. 30 (2010), Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan (招待講演)

**2. Metallic Quantum Well States in Artificial Structures based on Strongly-Correlated Oxide**

Hiroshi KUMIGASHIRA

18th International Workshop on Oxide Electronics  
Sep. 26 (Sep. 26–28), 2011, Napa Valley Marriott Hotel&Spa, CA, US. (招待講演)

**3. 「酸化物の新機能と先端計測・分析技術」**

組頭広志

応用物理学会(2012年春季)、早稲田大学、2012年3月15日(招待講演)

**4. Creation and Control of Metallic Quantum Well States in Artificial Structures of Strongly-Correlated Oxide**

Hiroshi KUMIGASHIRA

International Workshop on Correlated Electrons at Surfaces and Interfaces  
October 1 (October 1–4) 2012, Würzburg, Germany (招待講演)

**5. Direct Observation of Redox Reactions during Resistance Switching by using Synchrotron Radiation Spectroscopy**

Hiroshi KUMIGASHIRA

222nd Meeting of ECS Prime2012 (Symposium E11: Non-Volatile Memories  
October 11 (October 10–1) 2012, Honolulu, Hawaii, US (招待講演)

著作物等

1. 「光電子分光」

組頭 広志



「薄膜の評価技術ハンドブック」、第4章 先端的薄膜評価技術、第3節 放射光を用いた分析、第6項、(株)テクノシステム、印刷中

2. 「酸化物量子井戸構造を用いた強相関電子の2次元閉じこめ」

組頭広志

「高温超伝導現象と用途開発最前線」

第三編 新しい高温超伝導現象の研究最前線、第三章 その他新しい発現機構、三節 (株)エヌ・ティー・エス、印刷中

プレスリリース

「世界で初めて強相関電子を2次元空間に閉じ込めることに成功 一新たな高温超伝導物質の実現や、電子素子作りに道を開くー」

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110715/index.html>