



Title	アルミ酸化膜の酸素空孔を利用した抵抗変化型メモリに関する研究
Author(s)	児子, 精祐
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50511
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

アルミ酸化膜の酸素空孔を利用した
抵抗変化型メモリに関する研究

児子 精祐

2014年 6月

大阪大学大学院工学研究科

目 次

第1章 緒言

1.1 研究の背景	4
1.1.1 次世代メモリの開発状況	4
1.1.3 アルミ酸化物を用いた ReRAM	7
1.2 研究の目的と本論文の構成	8
参考文献	

第2章 アルミ陽極酸化膜の作製法と特性

2.1 緒言	11
2.2 アルミ陽極酸化膜の作製法	11
2.3 アルミ陽極酸化膜のナノ構造	13
2.4 アルミ陽極酸化膜の膜物性	
2.4.1 EELS による酸素欠損の測定	13
2.4.2 質量分析による酸素欠損の測定	14
2.4.3 酸素欠損を有するアルミ酸化膜の電子状態	15
2.4.4 EELS の酸素 K-edge サテライトピークの起源	17
2.4.5 電流経路の観測	18
2.4.6 ナノ空孔のサイズ分布計測	19
2.4.7 アルミ陽極酸化膜の近距離規則性	22
2.4.8 酸素欠損の生成機構	23
2.4.9 アルミ陽極酸化膜のセル構造の規則化	26
2.4.9.1 セル構造の生成メカニズムの模擬実験	26
2.4.9.2 グリッド構造をしたアルミ陽極酸化膜の作製	27
2.5 考察	29
2.6 結言	30
参考文献	

第3章 アモルファス・アルミナの電子状態

3.1 緒言	32
3.2 アモルファス・アルミナの原子構造モデルとバンド構造	32
3.3 アルミナ単結晶のバンド構造シミュレーション	35
3.4 酸素空孔生成エネルギーと必要な酸素空孔濃度の推定	36
3.5 酸素空孔の電荷によるレベル変化と高速応答性の起源	38
3.6 考察	42
3.7 結言	43
参考文献	

第4章 AlO_x-ReRAM の動作原理

4.1 緒言	45
4.2 UPS, TEM-EELS 及び XPS による電子状態の観測	45
4.3 放射光による非占有電子状態の観測	48
4.3.1 放射光スペクトル分析のサンプル作製	48
4.3.2 放射光スペクトル分析の有効性	49
4.4 热刺激電流によるギャップ内電子状態の測定	49
4.5 メモリ動作に必要な電荷量の推定	55
4.6 電荷保持性能の評価	56
4.7 考察	57
4.8 結言	59
参考文献	

第5章 AlO_x-ReRAM 素子の新型基本構造

5.1 緒言	60
5.2 MIM型 AlO _x -ReRAM 素子	60
5.3 MIS型 AlO _x -ReRAM 素子	61
5.4 3電極型 AlO _x -ReRAM 素子	62
5.4.1 3電極型 AlO _x -ReRAM の開発方針	63
5.4.2 酸素空孔型 AlO _x のスパッタ成膜	65
5.4.3 3電極型 AlO _x -ReRAM の基本回路	66
5.4.4 3電極型 AlO _x -ReRAM の特徴	68
5.4.4.1 MOS-FETとの比較	69
5.4.4.2 ショットキーダイオードとの比較	70
5.5 考察	72
5.6 結言	74
参考文献	

第6章 ReRAM の動作モデル

6.1 緒言	75
6.2 競合技術に対する優位性	75
6.2.1 抵抗変化膜の絶縁性	75
6.2.2 3電極型 AlO _x -ReRAM の優位性	76
6.3 動作モデルの比較	76
6.3.1 V _o バンドモデルと Redox 反応モデルの比較	76
6.3.2 V _o バンドモデル以外の電子系モデル	78
6.3.3 動作機構の整理	79

第1章 緒言

1.1 研究の背景

半導体誕生から 60 有余年を経てシリコン半導体は素晴らしい発展を遂げた。特にフラッシュメモリは高集積化によるビットコストの低下と共に用途が拡大し、その市場は拡大し続けている。例えば、フラッシュメモリをカード型にパッケージしたメモリカードやユニバーサルコネクタ(Universal Serial Bus:USB)を付けた USB メモリは、フロッピーディスクに代わるデータ交換メディアとして普及し、デジタルカメラや携帯音楽プレーヤーなどデジタル機器の記憶媒体の主流になった。しかし、フラッシュメモリにはメモリ書換え可能回数が少ないという弱点がある。その対策として、メモリ書換えが特定ブロックに集中しないように平均化して使用するウェアレベリングとエラーの発生したメモリブロックを自動的に使わないようとするソフト処理が行われている。

近年、メモリの高集積化が進みフラッシュメモリを微細化するとメモリ書換え可能回数が更に低下し、ウェアレベリングでは対応しきれない事態が懸念されるようになった。数年毎にメモリ容量の大きなパソコンに買い替えた時代は、メモリ書換え可能回数の少ない問題は顕在化しなかった。しかし、画像処理などが増えて大量データを高頻度にファイル更新するようになると状況が変わり、上記の懸念が現実問題になってくる。

意外なことに、フラッシュメモリはスーパコンピューターには使われてない。必要なメモリ書換え可能回数をフラッシュメモリが満たさないことが主な理由であり、現在でもスーパコンピューターの外部メモリにはハードディスクが使われ、そのバックアップには磁気テープが使われている。計算科学の更なるニーズに応えるためにスーパコンピューター“京”的 100 倍の計算速度のエクサ級スパコン開発が計画されており、既存の技術で対応すると発電所 1 基分に相当する数十万キロワットの電力を消費する。その対策として、ワーキングメモリのディーラム(Dynamic Random Access Memory:DRAM)を不揮発化することが有効であるが、そのためには DRAM 並みの書換え可能回数の不揮発メモリが必要になる。その要求にフラッシュメモリは対応できないため、フラッシュメモリに代わる次世代メモリの開発ニーズが益々高まっている。

1.1.1 次世代メモリの開発状況

フラッシュメモリに代わる次世代メモリとして、表 1.1 に示す既存メモリとは全く異なる動作原理の不揮発メモリの実用化が進んできた。例えば、強誘電体の分極を利用した誘電体メモリ(Ferroelectric Random Access Memory:FeRAM)は、メモリを読出すると記憶がリセットされ、読出す度に書き込みが必要であるが、その欠点をセキュリティーを高くすることに利用し、Suica 等のキャッシュカードに広く使用されている。同様に、磁気抵抗変化を利用した磁気抵抗メモリ(Magnetoresistive Random Access Memory:MRAM)は、セルサイズがフラッシュメモリより大きい欠点があるが、書換え可能回数が 10^{15} 以上である特長を活かして通信用ルータに使用され、インターネットの発展に大いに寄与している。相変化メモリ(Phase Change Random Access Memory:PRAM)は、コストの高いことが問題であるが、信頼性の高い外部メモリとして実用化が進められている。

本研究対象の抵抗変化メモリ(Resistive Random Access Memory:ReRAM)は、既存メモリのエスラム(Static Random Access Memory:SRAM)とDRAM及びフラッシュメモリの全ての機能を一つで代替する“夢のメモリ”のユニバーサル・メモリになる可能性があると言われてきた。しかし、ReRAMの現象が発見されて18年が経過した現在でも実用化されず、実用化の必要条件とされる動作原理も確定されていない。その一因として、その現象が遷移金属の酸化膜で次々と発見され、動作機構が確定しないことが挙げられる。例えばTiO等を用いたReRAMでは、電流経路が形成・消滅するフィラメントモデルの他に電極と酸化膜の間を酸素イオンが移動する界面モデルが提唱されている^{1), 2), 3)}。このように混沌とした開発状況が続いたが、2011年にパナソニックがTaOを用いたReRAMの生産開始予定を発表し、漸く実用化段階に入った。しかしながら、パナソニックのTaO系ReRAMのメモリ書換え可能回数は 10^6 程度であり、次世代メモリに要求されるDRAM並みの書換え可能回数(10^{15} 以上)を達成していない⁴⁾。

本研究では、酸素欠損(Oxygen Vacancy:本論文ではV_o)を高密度に含む酸素欠損型アルミニ酸化膜を用い、酸素欠損に電子を注入・抽出することによって起きる抵抗変化を利用し、次世代メモリに要求されるDRAM並みのメモリ書換え可能回数を有し、高速で低消費電力のReRAMを開発することを目指にする。

表 1.1 各種メモリの比較

	既存メモリ			次世代メモリ			
	SRAM	DRAM	フラッシュメモリ	FeRAM	MRAM	PRAM	ReRAM
セルサイズ	140 F^2	$4\sim 8\text{ F}^2$	4 F^2	$20\sim 30\text{ F}^2$	20 F^2	4 F^2	$4\sim 6\text{ F}^2$
書き込み速度	5ns	○	○	150ns	10ns	$50\sim 500\text{ ns}$	<50ns
不揮発性	-	-	○	○	○	○	○
回数制限	$>10^{15}$	$>10^{15}$	10^6	10^{11}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$\sim 10^6$
メモリ機構	トランジスタ回路のインターロック	キャパシタの電荷・有無	フローティングゲートの電荷・有無	強誘電体膜の分極破壊型読出	スピニ向きによる抵抗変化	結晶・非結晶の相転移による抵抗変化	電圧による抵抗変化

1.1.2 遷移金属酸化物を用いたReRAM

金属酸化膜が電圧印加によって抵抗変化する現象は、1960年代にAl₂O₃やNiO等の2元系酸化物で発見されて盛んに研究された^{5), 6), 7), 8)}。しかし、再現性が乏しく、1986年に高温超伝導が発見されると抵抗変化の機構が解明されないまま研究者の関心は高温超伝導に移った。その後に強相関電子系材料のMn酸化物Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(PCMO)が低温で抵抗変化することが発見され^{9), 10)}、その研究がフォローされてスパッタ成膜したPCMOを用いた室温で動

作するメモリ素子が開発された¹¹⁾。その成果に基づいた 6 Kbit の PCMO 系 ReRAM メモリが 2002 年の国際電子デバイス会議 (International Electron Devices Meeting: IEDM) で発表され¹²⁾、その発表を契機に ReRAM は次世代メモリとして注目されるようになった。

主な ReRAM の開発例を表 1.2 にまとめた。①PCMO 系 ReRAM は既に述べたように ReRAM 開発の契機になったが、その後、PCMO 以外の遷移金属酸化物で同様な現象が見つかり、電圧による抵抗変化は強相関電子系材料に限らないことが判明した。表 1.2 の中で具体的に実用化を目指した例として、②NiO 系 ReRAM は、サムスン電子が携帯電話に用いる計画を 2006 年に発表した¹³⁾。しかし、リーク電流が大きいために実用化計画が頓挫した。③CuO 系 ReRAM は、ソニーが 2011 年の国際固体素子回路会議 (International Solid-State Circuits Conference: ISSCC) で発表し、21 世紀発明協会賞を受賞したが、その後の開発状況は不明である。④CoO 系 ReRAM は、2012 年にエルピーダが産業総合技術研究所と協力して 64 Mbit メモリを試作し、 10^6 回程度のメモリ書換え可能回数を実現したが、エルピーダが経営破綻して実用化の目処は立っていない。

表 1.2 主な ReRAM の開発例

金属酸化物種類	代表的組成・基本構造	主な研究機関	開発状況	実用性
遷移金属	① PCMO系 Pt/Pr _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ /Pt	ヒューストン大+米国シャープ、等々	強相関電子系ペロブスカイト型 Mn酸化物はReRAM開発の契機になった	×
	② NiO系 Pt/NiO/Pt Li-doped NiO Pt/IrO/NiO/IrO/Pt	サムスン、産総研、鳥取大 等	サムスンが実用化を図ったが、リーク電流が大きいため、開発が頓挫	○ → ×
	③ CuO系 Ag/TiN/Cu ₂ O _x /Cu 銅の特殊化合物と酸化膜	Spansion 等 ソニー	ソニーがISSCC2011で発表したがその後の開発経緯は不明	△?
	TiO _x 系 TiN/TiO _x /TiN Pt/TiO ₂ /Pt Metal/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Metal	シャープ+産総研、IBM 等 富士通研 ハイニックス	抵抗変化率が小さく、TiO _x の絶縁性が悪いことが基本的弱点	△ → ×
	FeO系 FeOx FeO·Fe ₂ O ₃ 、Zn _x Fe _{3-x} O _x (電気メッキ超格子成膜)	富士通研 IMEC(ベルギー)	・FeO系が5nsで高速応答する研究成果を発表 ・IMECがハイテクでトライ中	△?
	④ CoO系 VO ₂ , HfO _x , SrZrO 等	Pt/CoO/Pt Ti/V ₂ O ₅ /Ti 他各種・多数	実用化計画が発表されたが、エルピーダ倒産により中断	△?
	⑤ TaO系 Pt/Ta ₂ O ₅ /TaO _x /Pt Pt/Ta ₂ O _{5-x} /TaO _{2-x} /Pt Ru/TiO ₂ /Ta ₂ O ₅ /TiO ₂ /W	パナソニック+東大 サムスン ルネサス	・パナソニックが実用化低消費電力が特長、 ・サムスンが複層化	◎
典型金属	⑥ AlO _x 系 Al/AlO _x /Al、Al/AlO _x /p-Si	物材研 本研究対象	汎用元素を用い希少元素を使わないことが評価され、文科省の元素戦略プロジェクトに採択	○

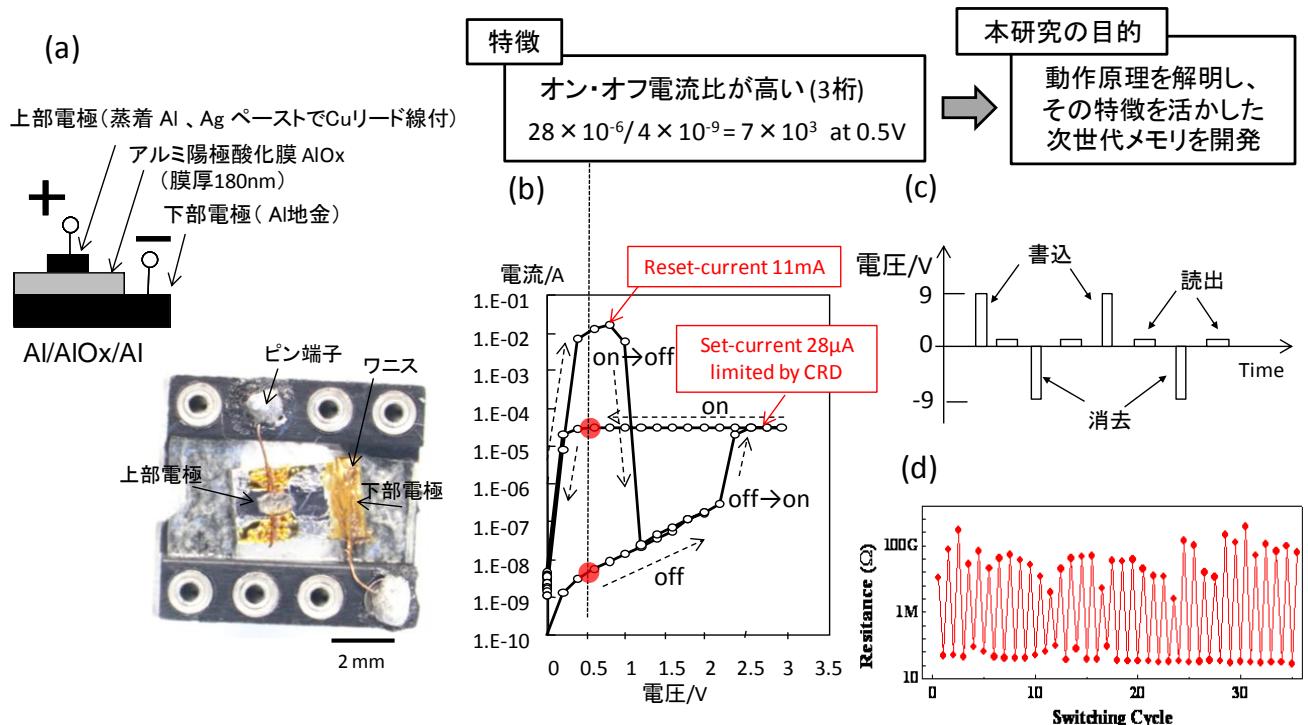
(赤字: 希少元素)

上記のように多くの ReRAM 実用化計画が頓挫又は停滞する状況にあって、2011 年に⑤TaO 系 ReRAM の実用化計画を発表したパナソニックは、自社のマイコンに TaO 系 ReRAM を用いることを独自に進め、自社のマイコン比で動作電流を 50% 低減し、0.9V の低電圧で動作する低消費電力の特長を活かした用途拡大を開始した。しかし、前節で述べたように、そのメモ

リ書換え可能回数はフラッシュメモリ並みの 10^6 に過ぎない。2013 年 ISSCC で東芝と San Disc 社が共同発表した 32Gbit のクロスポイント型 ReRAM は¹⁴⁾、抵抗変化膜の組成が不明なため表 1.2 には記載していないが、集積化によってビットコストをフラッシュメモリ以下にすることを目標にしており、メモリ書換え可能回数をフラッシュメモリ以上にすることは目標にしていない。上記のように現在までに公表された ReRAM には、メモリ書換え可能回数を DRAM 並みにすることを目標にする計画は見当たらない。

1.1.3 アルミ酸化物を用いた ReRAM

本研究で開発する ReRAM は、表 1.2 ⑥に示す Al₁₀x 系 ReRAM である。他の遷移金属酸化物の ReRAM では表 1.2 に赤字で示すように、Pt や Ru 等の高価な希少元素を用いるのに対し、汎用元素のアルミ陽極酸化膜を用いることが評価され、2007 年に希少元素を使用しない技術開発を推進する文科省の元素戦略プロジェクトに採択された。プロジェクトのスタート時点における Al₁₀x-ReRAM 素子の概要を図 1.1 に示す。本研究によってメモリ特性を実用レベルに高め、メモリ書換え可能回数を DRAM 並みに増やすと同時に低消費電力で動作する不揮発メモリを開発することを目指したオンリーワン技術である。



(a) 素子の断面構造と外観、(b) I-V 特性、(c) 印加電圧パターン、(d) 抵抗のサイクル変化

図 1.1 研究開発スタート時点における Al₁₀x-ReRAM 素子の概要

図 1.1(a)に示す開発スタート時点の Al₁₀x-ReRAM 素子は、Al 板を陽極酸化した表面に上部電極として Al を蒸着し、Al 地金を下部電極にした 3 層構造の素子である¹⁵⁾。図 1.1(b)の測定例では、上部電極を正極として電圧印加すると 2.5V でオン状態になる。オン電流は電流制限ダイオード (Current Regulative Diode:CRD) によって $28 \mu A$ に制限されている。オフ動

作は、CRD をバイパスして電圧印加すると 0.7V で 11mA のオフ電流が流れた直後にオフ状態になる。オン・オフ動作を同じ極性で行うユニポーラ型と逆の極性で行うバイポーラ型があり、この例はユニポーラ型の動作である。メモリ読出はオン動作電圧より低い電圧、例えば 0.5V における電流値でオン・オフ状態を判定する。図 1.1(c) に示すパルス電圧を印加して書込・読出・消去・読出を繰返すと、図 1.1(d) に示すように $1M\Omega$ 以上の高抵抗状態と 100Ω 以下の低抵抗状態が切替わる不揮発メモリとして動作する。

A_{10x} 系 ReRAM の先駆けは、1962 年に Hickmott が報告したアルミ陽極酸化膜表面に Au を蒸着した Al/A_{10x}/Au 構造の負性抵抗である¹⁶⁾。当初、Hickmott はアルミ陽極酸化膜のスイッチング現象を発見したが、その後、研究対象を再現性のよい負性抵抗現象に絞り、Al/A_{10x}/Au 構造の素子が負性抵抗と共にエレクトロルミネッセンスを起こすことを報告している^{17), 18)}。本技術の A_{10x}-ReRAM との違いは、Hickmott の用いたアルミ陽極酸化膜は膜厚が 21nm と薄く、セル境界のないバリア層型アルミ陽極酸化膜である。次章で述べるように、V_o はセル境界に形成され、バリア層型アルミ陽極酸化膜には V_o が少ない。そのために電子を V_o に注入してもホッピング伝導が増加するが金属伝導状態には切り替わらない。その状態で電圧を上げるとホッピング電子がホットエレクトロン化し、励起されて電極に抽出され、一旦増加した V_o 電子が減少する。そのためにホッピング伝導が低下して負性抵抗になる。つまり、電圧印加によって抵抗が変化する場合、金属伝導状態に切り替わるか負性抵抗で終わるかの違いは、V_o 密度で決まる。後述するように金属伝導状態に変化するためには、V_o が $10^{21}/cm^3$ 以上の高密度に存在する必要がある。

Hickmott のアルミ陽極酸化膜に関する先駆的研究は、特異な物理現象としてフォローされている^{19), 20), 21)}。本研究は、Hickmott の研究を参考にしてアルミ陽極酸化膜に高密度に存在する V_o を利用した A_{10x}-ReRAM を開発した。その後、実用化に適したドライプロセスにするために、アルミ陽極酸化膜のセル境界と同様に高密度の酸素欠損を有するスパッタ A_{10x} 膜を開発し、オンリーワン技術として A_{10x}-ReRAM を開発してきた。

1.2 研究の目的と本論文の構成

本研究の目的は、アルミ酸化膜を用いた A_{10x}-ReRAM の動作原理を明らかにし、その知見に基づき、メモリ特性を実用レベルに高め、DRAM 並みのメモリ書換え可能回数と SRAM 並みの高速応答性を有する低消費電力の不揮発メモリを開発することである。

本論文の構成を以下に述べる。第 1 章では、研究の背景と本研究がアルミ陽極酸化膜の抵抗変化が大きいことに着目し、希少元素を使わないことを特徴としてスタートした研究概要に関して述べる。第 2 章では、アルミ陽極酸化膜の作製方法、及び本技術の中核になる酸素欠損 (V_o) の特異な特性に関して述べ、アルミ陽極酸化膜のセル境界に V_o が存在し、セル境界に電流経路が形成・消滅することを観察で明らかにする。セル境界に V_o が形成される理由として、セル境界は強電場の形成する陽極酸化反応領域の縁部に相当するため、陽極酸化時間が実質的に短くなることを明らかにする。

第 3 章では、存在の明らかになった V_o をシミュレーション計算の原子構造モデルに導入し、A_{10x} のバンド構造と V_o 電子の増減による電子状態を解析し、スイッチング現象が V_o 電子の増減によって起きることを明らかにする。更に V_o 電子の増減に連動して V_o 近傍の Al イオン

が変位して構造緩和することを明らかにし、その効果によって高速応答することを実証する。従来、 V_o は半導体では利用されなかつたが、 V_o の電子的機能を利用する本技術によって、元素ドーピングによる半導体の常識を超えた未踏分野が拓けることに言及する。

第4章では、電子状態の測定によって V_o バンドモデルを検証し、それを根拠にした動作モデルを提示する。第5章では、動作モデルの知見に基づいてメモリ素子の基本構造を見直し、省電力化に必要なオフ電流低下を達成したことを述べる。加えて、ReRAM に用いる Al₁₀x 膜はアルミ陽極酸化膜に限定されず、高密度の V_o が存在するアモルファス・アルミナ膜に代替え可能なことを示す。実際にスパッタ成膜した Al₁₀x 膜を用いた Al₁₀x-ReRAM を試作し、アルミ陽極酸化膜を用いた場合と同様にメモリ動作することを示す。スパッタ Al₁₀x 膜に変更することによって可能になった3電極型 Al₁₀x-ReRAM は、フラッシュメモリの開発原点に戻った温故知新の技術であることを述べ、2電極型が ReRAM の基本構造とされてきたが、3電極型に変更することによって、抵抗変化膜を貫通する電流によるダメージが解消することに加え、フラッシュメモリ等で確立された3電極型の技術基盤を利用できるメリットのあることを述べる。

第6章では、本技術の3電極型 Al₁₀x-ReRAM をパナソニック社の Ta₀ 系 ReRAM と比較し、本技術は DRAM 並みのメモリ書換え可能回数が期待できることを述べる。ReRAM の動作モデルを統一する共通課題を考察し、本技術の V_o バンドモデルは広義の還元・酸化反応モデルに統合できることを示す。一方、本技術の ReRAM が物理変化による抵抗変化であるのに対し、Ta₀ 系等の遷移金属酸化物の ReRAM は化学変化による抵抗変化であり、物理変化の方がメモリ書換え回数に有利であることを述べる。

第7章の結言では、本研究で得られた V_o に関する知見を総括する。 V_o はサブナノ空間であり、その量子サイズ効果による電子準位を利用して“固体に電子を注入・抽出してダイレクトに伝導度を変化させる”ことが可能になり、Al₁₀x-ReRAM はその最初の具体例になることを述べる。

参考文献

- 1) A. Sawa: Materials Today **11**, 28 (2008).
- 2) H. Akinaga: 応用物理 **81**, 980 (2012).
- 3) A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen and B. Lorenz *et al.*: Appl. Phys. Lett. **83**, 957 (2003).
- 4) M. J. Lee *et al.*: Nature Mater. **10**, 625 (2011).
- 5) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **34**, 1569 (1963).
- 6) J. F. Gibbons *et al.*: Solid-State Electronics **7**, 785 (1964).
- 7) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **35**, 2679 (1964).
- 8) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **36**, 1885 (1965).
- 9) Y. Tomioka, A. Asamitsum, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. B **53**, 1689 (1996).
- 10) A. Asamitsum, Y. Tomioka, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura: Nature **288**, 50 (1997).
- 11) S. Q. Liu, N.J. Wu, and A. Ignatiev: Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000).
- 12) W. W. Zhuang *et al.*: IEDM. San Francisco, 193 (2002).

- 13) I. G. Baek, D.C. Kim and J.T. Moon *et al.*: IEDM Tech. Dig. 587 (2004).
- 14) T. Y. Liu *et al.*: ISSCC. Londn, lecture number 12.1 (2013).
- 15) S. Kato, S. Nigo, J. Lee, M. Mihalik, H. Kitazawa and G. Kido: Journal of Phys.: Conference Series **109**, 012017 (2008).
- 16) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **33**, 2669 (1962).
- 17) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **106**, 103719 (2009).
- 18) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **108**, 093703 (2010).
- 19) M. Tomizawa, S. Kuriki and G. Matsumoto: Japan J. Appl. Phys. **14**, 1615 (1975).
- 20) M. Okada, Y. Sadaoka and Y. Sakai: 電気化学 **47**, 8 (1979).
- 21) M. Okada, T. Fukuj, Y. Sadaoka, Y. Sakai: 電気化学 **48**, 9 (1980).

第2章 アルミ陽極酸化膜の作製法と特性

2.1 緒言

他のReRAMでは遷移金属酸化膜とPt等の希少金属が電極に使われるのに対し、本技術では典型金属のAlの酸化膜とAl電極を用いることが特徴である。そのことを可能にする理由を明らかにする前準備として、本章では、アルミ陽極酸化膜の作製方法と膜中に存在する酸素欠損(V_o)の分布状態や電子状態などの膜物性、及び V_o の実体と生成機構を明らかにする。

2.2 アルミ陽極酸化膜の作製

アルミ陽極酸化膜を2段階(2Step)陽極酸化法^{1),2)}によって作製した。作製手順は先ず、過塩素酸とエタノールの1:1混合液を用いてAl板(純度99.99% 厚さ0.5mm)を表面粗さ10nm以下に電解研磨し、20°Cの恒温槽を用いて0.3Mの謬酸液中で40Vの定電圧で陽極酸化を3時間行う。断面変化のイメージを図2.1①~⑤に示す。生成した陽極酸化膜を⑥リン酸(6wt%)・クローム酸(1.8wt%)の60°C混合液に1時間浸漬して全て溶解除去し、凹が規則配列した表面のAl板を作製する。その後、⑦1回目と同じ条件で陽極酸化を64秒間行い、(a)(b)に示すように、ナノホールが規則配列したAlOx膜を作製した^{3),4)}。

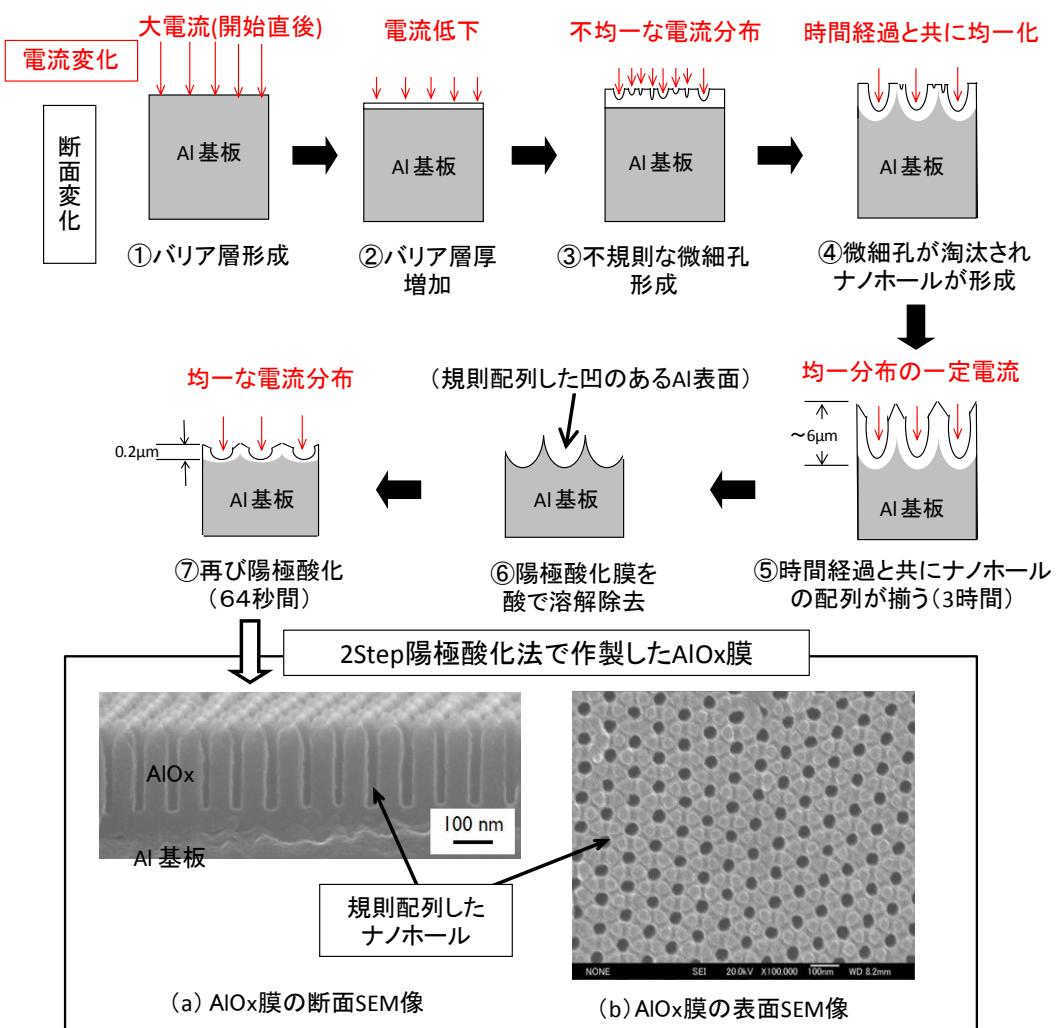


図2.1 2段階陽極酸化法によるAlOx膜作製プロセスと断面変化

40V の一定電圧で陽極酸化した電流変化の標準的パターンを図 2.2 に示す。電流パターンを 5 分割した図 2.2 の①～⑤は、図 2.1 の陽極酸化プロセス番号の①～⑤に対応する。この番号に沿って陽極酸化の進行過程を以下に述べる。①の陽極酸化を開始した直後の約 1 秒間は、アルミ表面が酸化されていないため表面に均一に大電流が流れる。続いて、アルミ表面が陽極酸化され、バリア層と呼ばれる緻密なアルミ酸化膜が表面に形成されて抵抗が増加し、電流が急低下する②の状態になる。約 8 秒後にバリア層厚が最大に達し、電流が最低になった後、再び増加する③の状態になる。この状態では、バリア層の不特定な部分に電流が集中し、陽極酸化が局所的に進む。同時にその部分がジュール熱によって温度が上昇し、酸化アルミが蔥酸で溶解される。酸化アルミが溶解された部分では、酸化膜厚が減少して抵抗が減少するため、その部分の電流が増加し、不均一な電流分布になり、不規則な微細孔が形成される。④の状態では時間経過と共に強電場の分布が次第に揃うことにより微細孔が淘汰される。⑤の状態では電圧に対応した間隔のナノホールが形成され、均一な電流分布になって安定した電流になる。⑤の状態を 1 時間以上続けると、酸化膜表面の不規則な微細孔は蔥酸で溶解されて消滅し、間隔の揃ったナノホールを有する数 μm 厚のアルミ陽極酸化膜になる。ReRAM の抵抗変化膜として利用する場合は、膜厚を薄くする必要があるため、図 2.1 ⑥の工程でリン酸とクローム酸の混合液でアルミ陽極酸化膜の全てを溶解除去し、表面に規則的な凹みを有するアルミ地金の状態にする。2 Step 目の陽極酸化では、規則的な凹みの形状効果によって、最初から強電場が揃った状態で陽極酸化され、64 秒間の陽極酸化によって規則的構造を有する 180nm 厚さのアルミ陽極酸化膜になる。

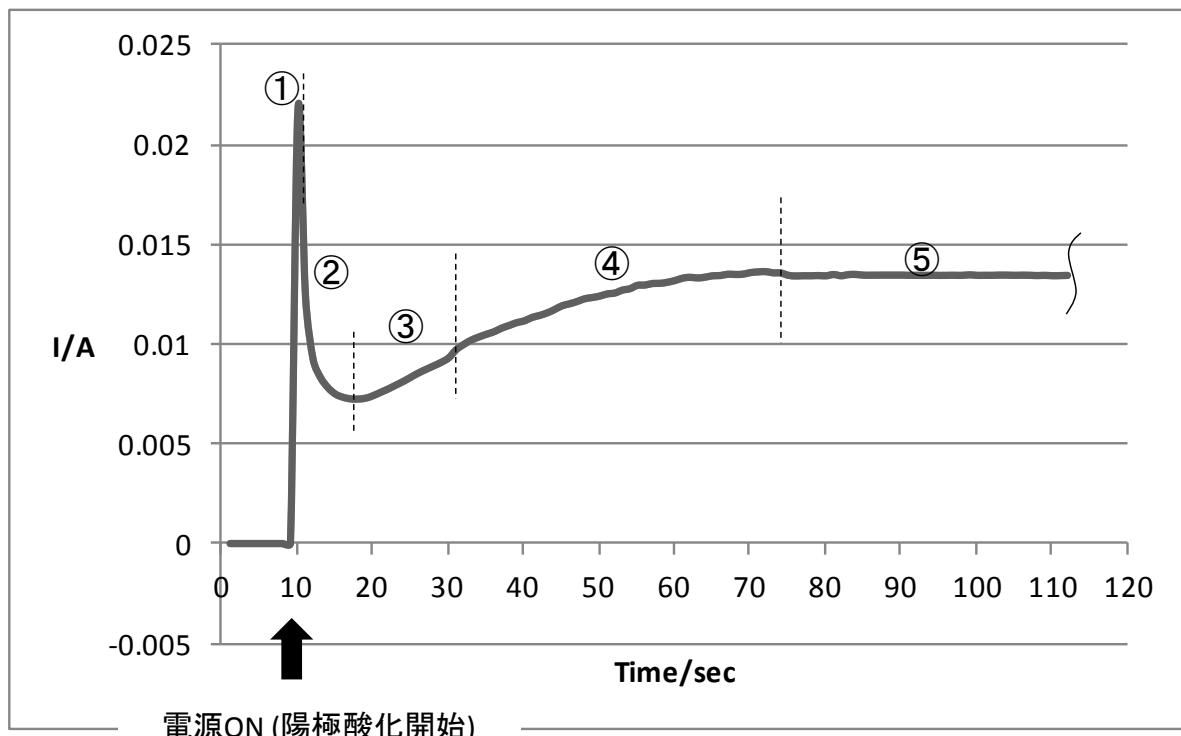
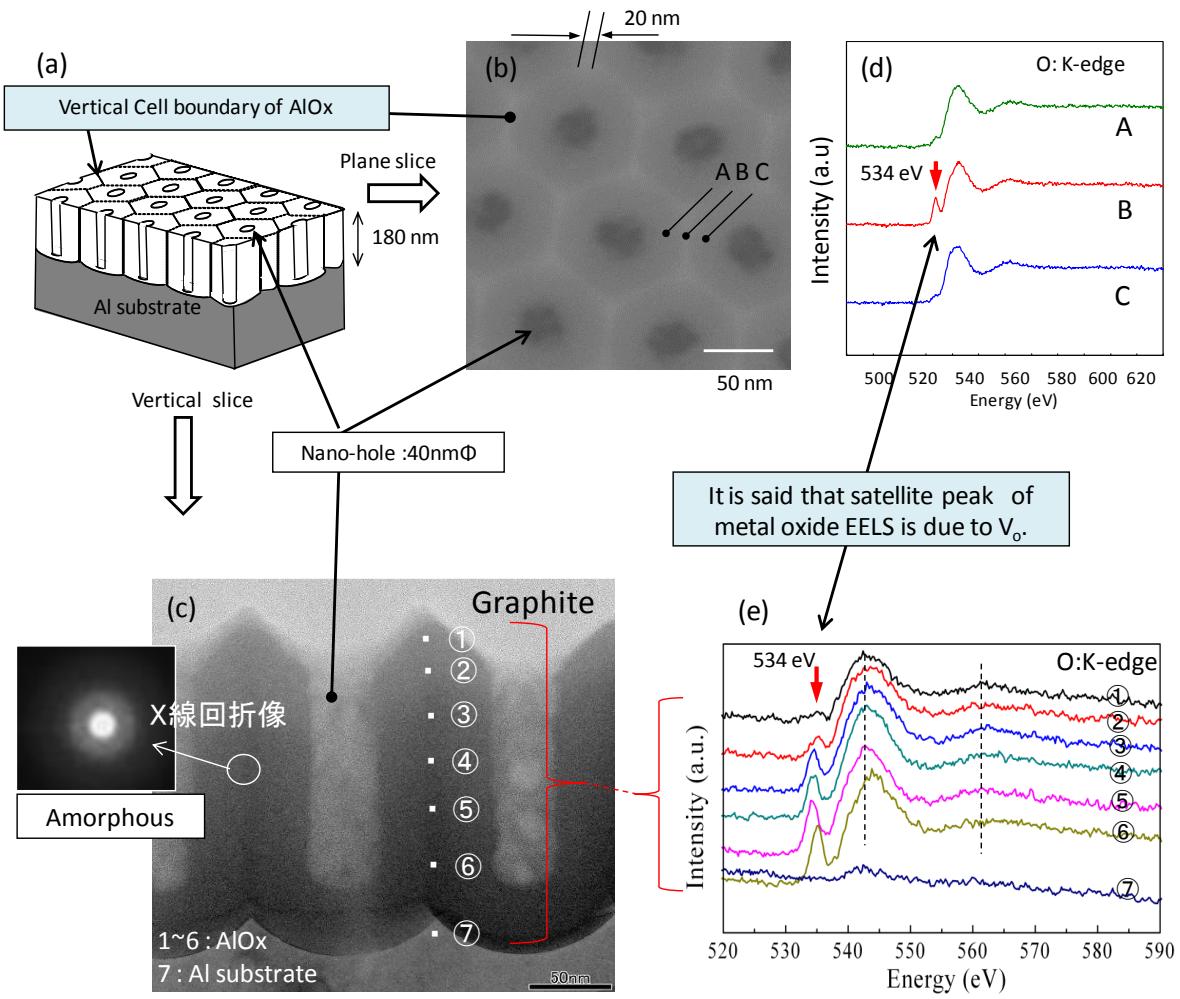


図 2.2 アルミ陽極酸化の標準的電流パターン

2.3 アルミ陽極酸化膜のナノ構造

2段階陽極酸化法で作製したアルミ陽極酸化膜は、図 2.3(a)に示すように、 $40\text{nm}\Phi$ のナノホールが 100nm 間隔で規則配列した厚さ 180nm のナノ構造のハニカム型 AlOx 膜になる⁵⁾。



(a) AlOx 模式図 (b) 平面 TEM (c) 断面 TEM 插入：電子線回折像 (d) 平面 TEM:A, B, C 点の EELS (e) 断面 TEM: 1 ~ 7 の EELS、7 : Al 地金部、赤矢印 : 酸素の K 核吸収端のサテライトピーク

図 2.3 アルミ陽極酸化膜(AlOx)のセル境界に局在する酸素欠損(V_o)

2.4 アルミ陽極酸化膜の特性

2.4.1 EELS による酸素欠損の測定

作製した AlOx 膜に存在する酸素欠損の分布状態を調べるために AlOx 膜の電子エネルギー損失分光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy:EELS) を行った。透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy:TEM) に用いたサンプルは、アルミ陽極酸化膜表面を保護するグラファイトをコーティングし、集束イオンビーム (Focused Ion Beam:FIB) を用いたマイクロサンプリングにより断面観察用と平面観察用の試料小片を摘出し、集束イオンビー

ム加工装置(日立製 FB-2000A)を用いて 70nm 厚さの薄片試料を作製した。TEM 観察と EELS 測定には、電界放射型透過電子顕微鏡(日本電子製 JEM-2100F)とエネルギー分散型X線分析装置(Gatan 製 JED-2300T 777STEM)を用い、電子ビームを 1nm ϕ に絞ってナノ領域を観察した。

観察した平面 TEM 像と断面 TEM 像を図 2.3(b) と図 2.3(c) に示す。図 2.3(b) の平面 TEM 像に白く見える亀甲状のハニカム構造はセル境界である。図 2.3(c) の挿入図の X 線回折像はセル境界がアモルファス構造であることを示す。図 2.3(d) に示すように、セル境界の B 点における EELS の 0 K-edge にサテライトピークがあり、その両脇の A, C 点にはサテライトピークがない。図 2.3(e) の断面 TEM 像の巾 20nm 程度の垂直なセル境界に沿った 7 個所の TEM-EELS では、図 2.3(e) に示すように、アルミ地金⑦と酸化膜最表面①以外の測定個所の酸素-k殻吸収端に急峻なサテライトピークが存在する。金属酸化物に酸素欠損が存在すると EELS の 0 K-edge にサテライトピークが現れると言われてきた^{6), 7)}。サテライトピークの起源が酸素欠損に存在することに関する議論については § 2.4.4 で明らかにする。

2.4.2 質量分析による酸素欠損の測定

酸素欠損があると、酸素欠損に相当した化学量論組成からのズレが発生するはずである。一般的な組成ズレは X 線分析で検出できるが、酸素欠損の存在領域がナノサイズであるために検出精度が悪く、X 線分析では組成ズレを検出することができなかつた。そのため、試料表面をグロー放電しながら深さ方向にスパッタリングし、グロー放電によってイオン化して質量分析するグロー放電発光分光(Glow Discharge Spectroscopy:GDS)によって深さ方向の組成分析を行った⁸⁾。

図 2.4(a) に示すグロー放電発光分光装置(堀場製作 rf-GDOES/JY-5000RF) を用い、50eV で加速した Ar イオンによって 20mm[□] の試料表面をグロー放電スパッタリングしながら、同期させて試料表面から発生した励起原子を質量分析して深さ方向の組成分布を測定した。

測定結果は、図 2.4(b) に示すように、膜の最表面に不純物由来の微量の C が検出され、セル境界の底部ではアルミ地金がスピント形状をしているために Al が漸増する。しかし、中間部では Al:50%、O:46% でほぼ一定しており、O/Al 比は 0.92 (=46/50) であった。当初、アルミ陽極酸化の電解液成分が Al₁₀x 膜に混入することが懸念されたが、蔥酸基の混入量は質量分析の検出限界以下であることが判った。比較のために行ったアルミナ単結晶(サファイア)の O/A 比は 1.50 であり、化学量論組成比に一致した。一方、アルミ陽極酸化膜の O/A 比(0.92)は、§ 3.4 で述べる第 1 原理計算で推定した 2% の V_O を有する場合の O/Al 比(1.47)に比べてかなり小さい。予想される誤差として、アルミ陽極酸化膜は緻密なサファイアの場合とは異なり、ポーラスであるためにその一部がクラスタ状の塊になってイオン化することが考えられる。クラスタ状のイオンは質量分析に係らないため誤差になる。グロー放電電圧を 50eV より低くしてクラスタ状の塊でイオン化することを防ぐ必要があったと考えられる。要約すると、図 2.3(b) の TEM 像で白く見えるセル境界では、化学量論比の 1.50 に対し、2% 以上の酸素が欠損していると考えられる。

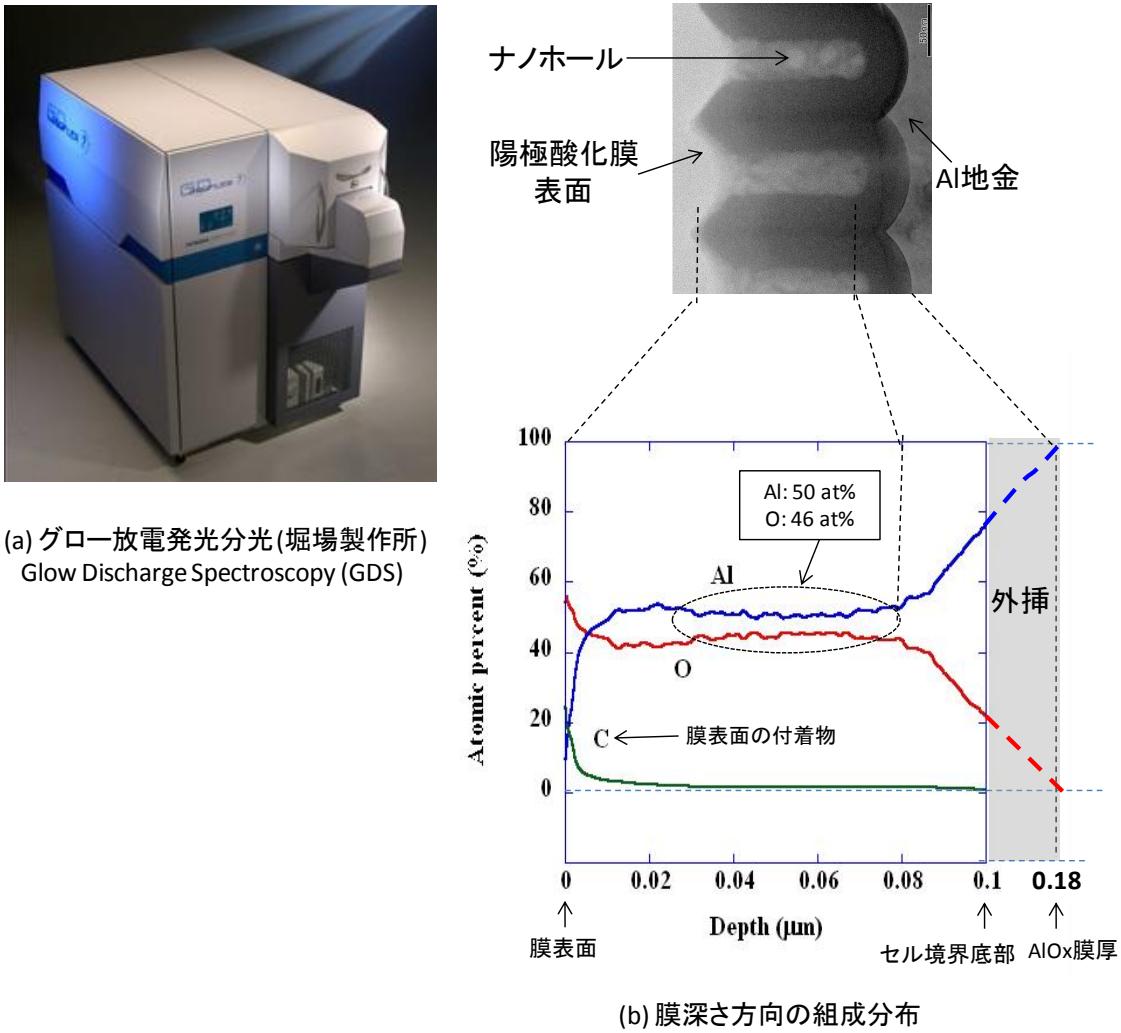


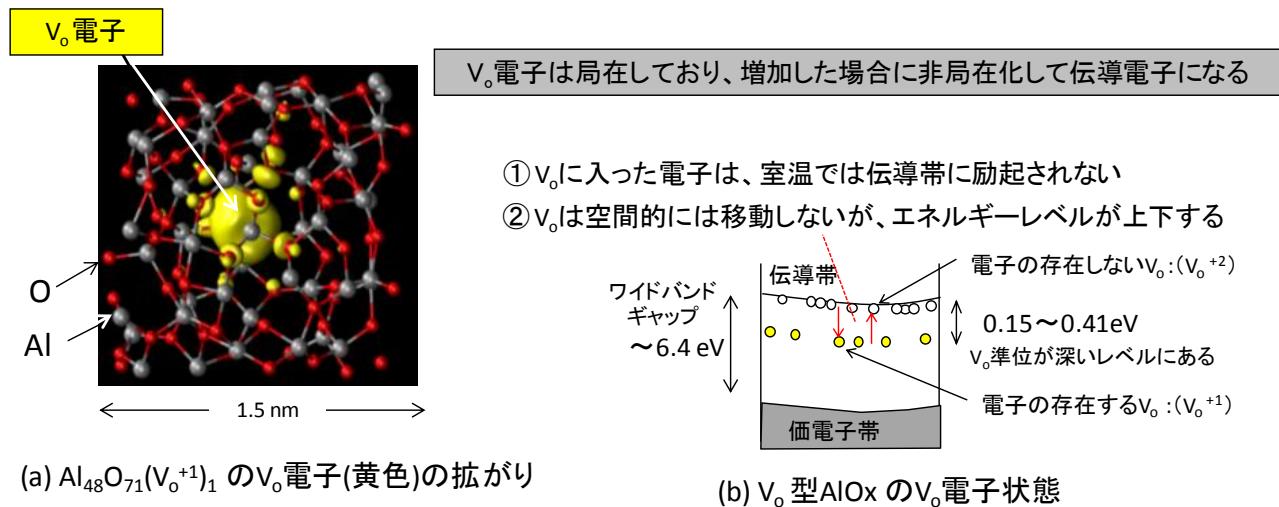
図 2.4 (a) グロー放電発光分光装置と (b) Al₁₀x 膜の深さ方向の組成分布

2.4.3 酸素欠損を有するアルミ酸化膜の電子状態

アルミ酸化膜に存在する酸素欠損(V_o)の電子状態の概略を理解するために、衆知のn型Siのドナー電子の電子状態と比較する。 Al_2O_3 は、Al原子が電子3個を放出して Al^{+3} になり、酸素原子がその電子を取込んで O^{-2} になってイオン結合した絶縁体である。しかし、酸素が欠損すると、Alから放出される電子が酸素欠損分だけ余剰になって、n型半導体のように振舞う。後述する第1原理計算によれば、 V_o にトラップされた V_o 電子は、図2.5(a)に黄色で示すようにAlとイオン結合している酸素イオンに浸み出して分布し、L殻が閉殻になっている酸素イオンの余剰電子になる。その理由は、 V_o には電子を束縛する原子核がないため、 V_o にトラップされた電子は、 V_o サイトに局在することなく、 V_o 近傍のAlイオン3個に結合した12個の酸素イオンに拡がって分布することによって内部エネルギーが低下して安定化する。

n型Siのドナー電子は、原子核に束縛されるエネルギーが小さいため、図2.5(c)に黄色で示すように、Si結晶の格子間に拡がる。しかし、共有結合しているSi原子の電子状態はドナー電子に影響されない。図2.5(a)に示す V_o 電子の拡がりがドナー電子の1/3程度と小さい理由は、図2.5(d)に示すドナー電子が室温で伝導帯に励起されて伝導電子になるのに対し、図2.5(b)に示す V_o 電子は、深いレベルにあるために室温では伝導帯に励起されなく、 V_o 近傍

の Al イオン 3 個と酸素イオン 12 個の形成するクラスタ内に局在する。 V_{\circ} 電子とドナー電子の決定的で重要な違いは、 V_{\circ} が $10^{21}/cm^3$ 程度存在し、且つ電子が V_{\circ} に注入されて増加して V_{\circ} 電子の波動関数が空間的に重なると V_{\circ} 電子が非局在化して伝導状態になり、 V_{\circ} 電子が抽出されると V_{\circ} のエネルギーレベルが伝導帯下端に上昇し、ギャップ内の V_{\circ} 電子が減少し、局在化して絶縁状態になることである。Al イオンと酸素イオンに囲まれた V_{\circ} にトラップされた電子は、 V_{\circ} サイトから浸み出して V_{\circ} 近傍の酸素イオンに拡がって局在化し、 V_{\circ} 電子が増加した場合にのみ非局在化して伝導電子になる。つまり、 V_{\circ} 電子は増減することによって非局在化・局在化し、その領域が金属絶縁体転移する。このように V_{\circ} 電子は n 型半導体のドナー電子とは異なり、 V_{\circ} はあたかも“電子核のない電子的な機能元素”のように振舞うと考えられる。 V_{\circ} の電子状態に関するシミュレーション結果は第 3 章で詳細に述べる。



V_{\circ} 電子とドナー電子は、原子核による束縛力が弱く、原子間に拡がることは同じ。しかし、電子準位のレベルが大きく異なるため、キャリアになる機構が全く異なる。

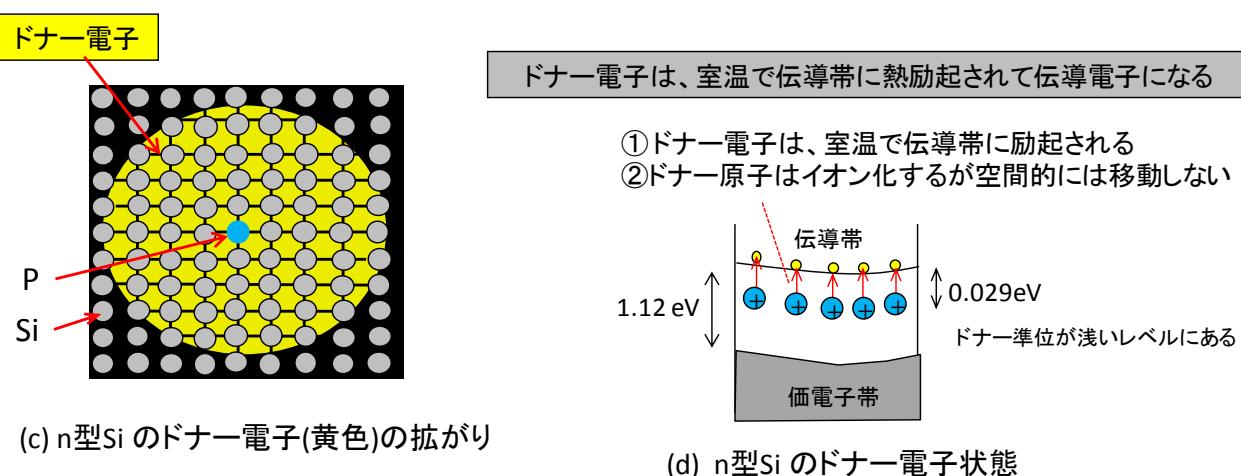


図 2.5 AlOx の V_{\circ} 電子と n 型 Si のドナー電子の挙動比較

n型 Si より浅い不純物準位を形成する例として TiO_2 が知られており、その電子準位は伝導帯下 0.01~0.02eV と 0.005eV 付近に存在することが報告されている^{9), 10)}。 TiO_2 では、不純物による電子準位が浅いレベルにあるため、室温で励起された電子の活性が高く、触媒などの多彩な機能を発揮する。

一方、 $Al_{10}x$ の V_o による電子準位は、図 2.5(b) に示すように、伝導帯下 0.15~0.41eV のやや深いレベルにあって、室温では、電子は伝導帯に励起されない。価数変化する遷移金属の Ti イオン等とは異なり、典型金属の Al イオンは価数が変化しないため V_o と電荷授受することなく、 V_o 近傍の Al^{+3} イオンが V_o の電荷量に応じて変位して構造緩和することによって安定化する。上記のことが理論的に導かれ、本技術の電子系モデルの理論的根拠になった。以上のこととは第 3 章と第 4 章でより詳しく述べる。

2.4.4 EELS の酸素 K-edge サテライトピークの起源

金属酸化物に酸素欠損が存在すると、EELS の酸素 K-edge の低エネルギー側にサテライトピークが現れる理由を明らかにするため、第 1 原理計算から求めた V_o 電子の存在状態を解析した。アルミ酸化物の酸素は、Al を酸化して Al 原子から電子 2 個を受け取り、その電子配置は図 2.6(c) に示す閉殻状態になる。一方、第 1 原理計算によれば、アモルファス・アルミニナに V_o が存在し、その V_o サイトに電子が存在する場合には、図 2.6(a) に黄色で示すように、 V_o 近傍の酸素原子(白丸囲い)に V_o 電子が浸み出して分布することが判った。

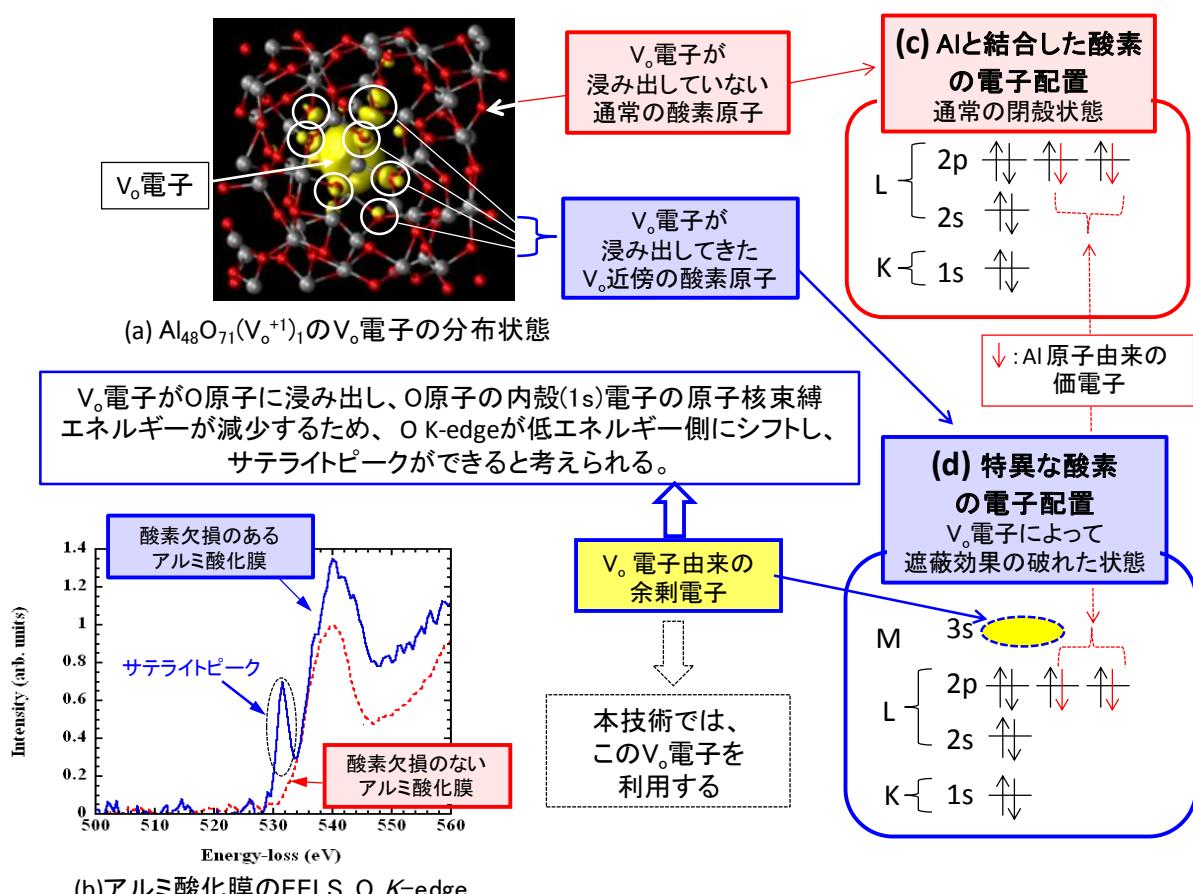


図 2.6 酸素原子の電子配置による EELS の O K-edge の変化

V_{∞} 電子の浸み出してきた酸素原子は、余剰な V_{∞} 電子が閉殻状態に付加され、図 2.6(d)に示す電子配置になる。この状態では閉殻の遮蔽効果が破れ、 V_{∞} 電子が原子核束縛エネルギーの一部を担うためにK殻電子の原子核束縛エネルギーが減少する。そのため、EELS のK殻電子のエネルギー吸収端が低エネルギー側にシフトし、図 2.6(b)の青色の実線で示すようにEELS の酸素の K -edge にサテライトピークが現れる。 V_{∞} の存在しないアルミナでは、図 2.6(b)の赤色の点線で示すサテライトピークのない通常の酸素のK殻電子の吸収スペクトルになる。

要約すると、0 K -edge のサテライトピークは、 V_{∞} にトラップされた V_{∞} 電子が V_{∞} 近傍の酸素原子に浸み出すことによって、酸素原子のK殻電子の原子核束縛エネルギーが減少して起きると考えられる。

上記の知見をより確実にするためには、 V_{∞} に電子が存在する場合のEELS 0 K -edge のシミュレーションを行ってサテライトピークを再現する必要がある。 V_{∞} が存在する図 2.6(a)の原子構造モデルを用いて、 V_{∞} に電子が存在しない条件で行ったEELS 0 K -edge のシミュレーション(計算ソフト FFFF8.20)では、サテライトピークが現れなかった。このことから、 V_{∞} が存在しても V_{∞} に電子が存在しない場合には、K殻電子の原子核束縛エネルギーが減少しないためサテライトピークが現れないことは当然と考えられる。正確を期すために、 V_{∞} が存在する図 2.6(a)の原子構造モデルを用いて、 V_{∞} に電子が存在する条件でEELS 0 K -edge をシミュレートし、サテライトピークが現れるかを確認する必要がある。このことは今後の興味深い研究テーマである。

2.4.5 電流経路の観測

低抵抗状態の Al₁₀x-ReRAM では、 V_{∞} の局在するセル境界を電流が流れることが予想された。そのことを実証するためには、低抵抗状態に変化する部位(電流経路)を可視化する必要があった。電流経路を可視化する方法として、図 2.7 に示す原子間力顕微鏡(セイコーアンスツルメント製 Atomic Force Microscope:AFM)の導電性探針をアルミ陽極酸化膜表面に接触させて上部電極とし、アルミ地金の下部電極間に電圧印加した状態で探針を掃引し、探針から微小電流計を経由してアースに流れる電流を測定する方法(AFM の電流モード、C-AFM)によって、アルミ陽極酸化膜表面の低抵抗に変化する微小部分を画像として求めた¹¹⁾。

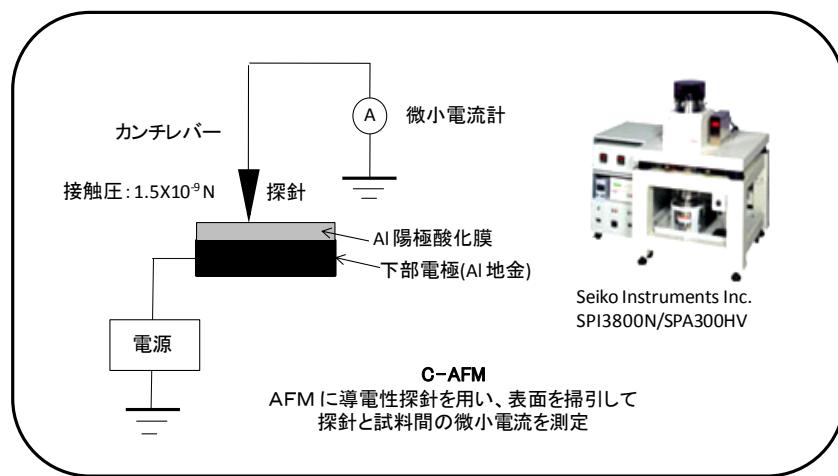


図 2.7 原子間力顕微鏡(AFM)の電流測定モード

原子間力顕微鏡(AFM)の電流測定モード(C-AFM)によって電流経路を可視化した表面像を図2.8に示す。AFMの表面形状像の上に、探針の印加電圧を増減して測定したC-AFMの低抵抗部(緑・白色部)を重ねて表示すると、①の±0.4Vでは電流像は観察されないが、電圧を+2.75Vに増加すると、②のセル境界の重なる部分に多数の電流経路の上端(緑と白色部)が現れた。電圧を+0.4Vに低下した③では電流経路(緑色)が縮小し、0.4Vを逆方向に印加した④では電流経路が消失した。再び、⑤+3Vを印加すると、②に比べて大幅に少ない個数に電流経路(緑色)が再現した。電流経路の再現性が悪い理由として、ナノホールがあるため、探針を掃引すると膜表面にダメージが発生し、測定の度に探針の接触状態が変化することが避けられない。ダメージを防ぐために探針の接触圧力を微小圧力(1.5×10^{-9} N)に設定したが再現性の悪いことは改善できなかった。

観察結果を要約すると、電圧印加によって形成される電流経路は、 V_o の存在するセル境界に限定され、30nm程度の大きさでセル毎に分離していることが判った。

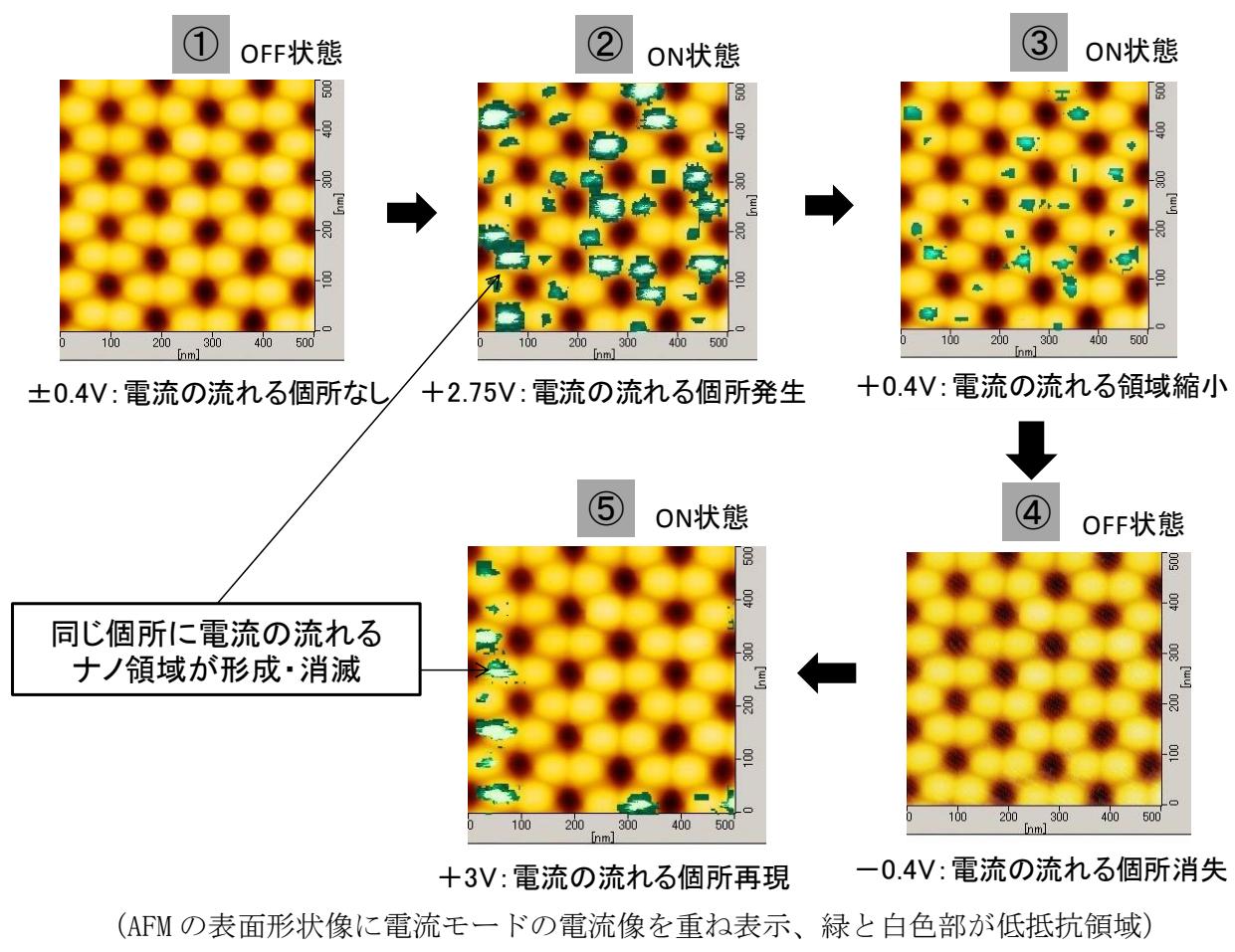


図2.8 原子間力顕微鏡の電流測定モードによる電流経路の可視化

2.4.6 ナノ空孔のサイズ分布計測

ウエットプロセスをドライプロセスに代えることは工業的メリットが大きい。そのためにはアルミ陽極酸化膜のセル境界に似た高密度の V_o を有するスパッタ膜を成膜する必要があり、 V_o の実体を知るために陽電子消滅法によるナノ空孔分布を計測した。計測に用いた装置は

(独)産業総合技術研究所が開発した図 2.9(a)に示す陽電子寿命測定装置の開発 2号機であり、金属・半導体・絶縁体・高分子材料の深さ数 mm までに存在する 1 原子空孔 (0.1nm^3) から数 10nm^3 サイズのナノ空孔を検出することができる。

V_0 を中核技術として用いる本技術では、実空間の V_0 の大きさを知ることは特に重要である。近年のナノテクではナノサイズの空孔制御が重要なことが指摘され、ナノ空孔を精密定量する陽電子消滅法の開発が進んだ。陽電子寿命の測定原理は、一般に、図 2.9 に示すように、 $^{22}\text{NaCl}$ の β 崩壊により陽電子が生成し、同時に 1.275 MeV の γ 線が放出される。この γ 線を陽電子の生まれた基準時刻としてシンチレーションカウンタで検出する。陽電子が試料内部で電子と衝突して対消滅すると、 0.511 MeV の 2 本の γ 線が反対方向に放出される。その一方を陽電子が消滅した時刻として検出し、基準時刻との差から陽電子の寿命を求める。本研究では、試料表面付近の陽電子寿命を測定するため、図 2.9(a)に示す陽電子寿命測定装置 PALS-2 を用いた。PALS-2 装置では、単色化したエネルギー可変の低速陽電子ビームを用いることにより、陽電子の打ち込み深さをコントロールし、分析深さを表面から数 μm の範囲で自由に設定することができる。これにより、基板上に成膜したアルミ酸化被膜中の陽電子寿命計測が可能になる。また、陽電子ビームは短パルス化されており、時間分解能 250 ピコ秒以下で陽電子寿命を測定することができる。若し試料内部にナノサイズの空隙があると、陽電子と電子の衝突確率が減少するため、陽電子の寿命が延びる。この現象を利用してナノ空孔のサイズ分布を計測することができる。

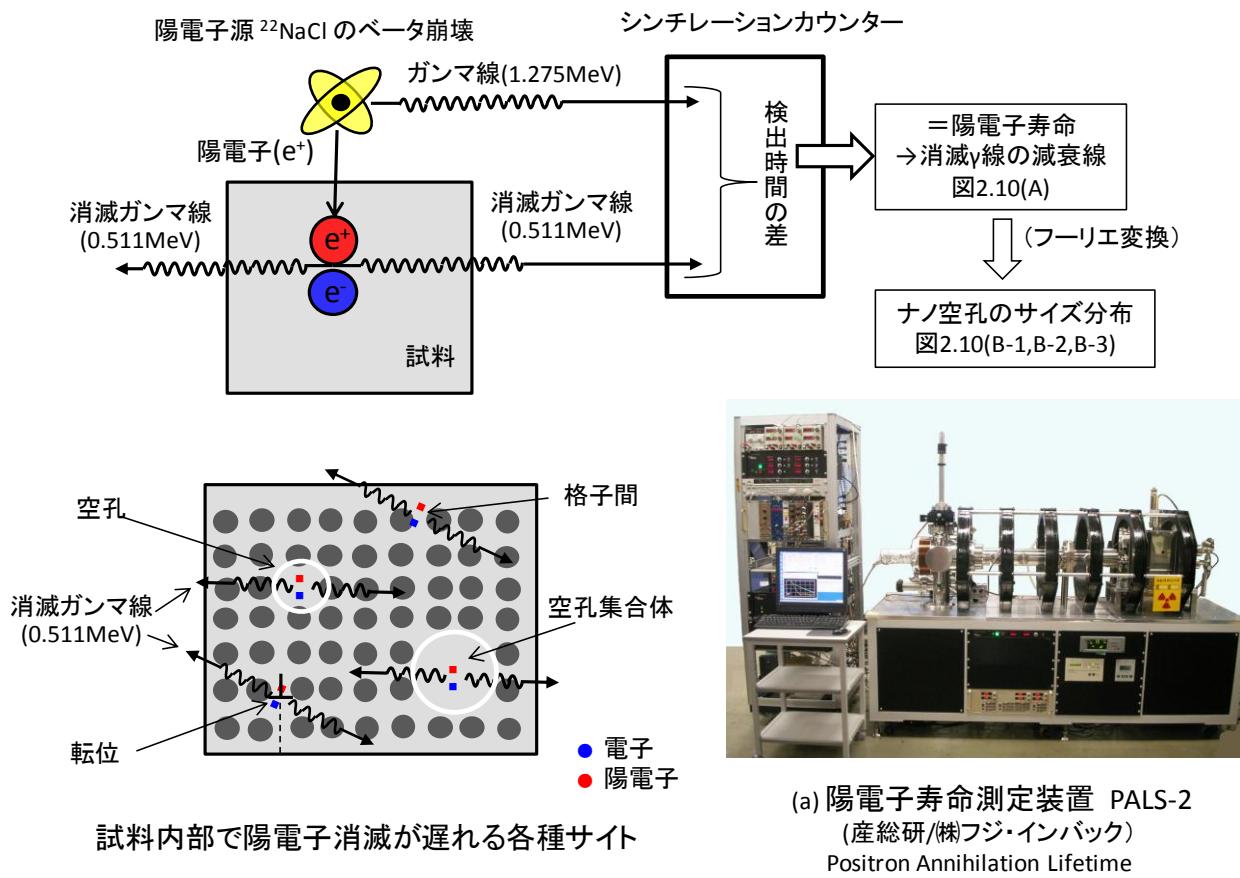


図 2.9 陽電子消滅法によるナノ空孔のサイズ分布の測定原理

図 2.10(A)の減衰線は、シンチレーションカウンタで計測した消滅 γ 線カウントを規格化して求める。その減衰線をフーリエ変換した確率分布曲線(図 2.10(B-1), (B-2), (B-3))が空孔サイズ分布に対応する。校正に用いたアルミナ単結晶(信光社製サファイア)の測定では、図 2.10(B-1)に示すように 1 原子空孔(1 原子サイズの空孔)が観測された。この陽電子寿命(Life time)は、アルミナ単結晶の酸素空孔として報告されている値の 158 psec とほぼ等しい 152 psec である¹²⁾。一方のアルミ陽極酸化膜では、図 2.10(B-2)に示すように、上記の 1 原子空孔④の他に、0.4ns(約 0.3nm³)の空孔②と 2.2ns(約 0.6nm³)の空孔①の 3 種類の空孔が観測された。電子の存在しない V_o は②約 0.3nm³のサブナノサイズの空孔と考えられ、原子構造モデルの V_o 周囲の空間サイズにほぼ等しい。(B-2) のアルミ陽極酸化膜の 1 原子空孔④のピークは、(B-1) のアルミナ単結晶に比べて非常に小さい。その原因として、電子の存在する空孔は測定原理的に空孔として検出されないので、アルミ陽極酸化膜には 1 原子空孔が少ないか、存在してもその空孔に電子が存在すると考えられる。図 2.10(B-3)に示す原子堆積層法(Atomic Layer Deposition:ALD)で成膜したアルミ酸化膜の空孔サイズ分布は、アルミ陽極酸化膜に比べてブロードで、陽電子入射エネルギーを 2~4 KeV に変えると空孔パターンが変化する不安定な空孔であった。

要約すると、アルミ陽極酸化膜には下記 4 種類の空孔が存在すると考えられる。

- ①複数の V_o が合体した約 0.6nm³の電子の存在しない複合空孔
- ②電子の存在しない約 0.3nm³の空孔 : V_o^{+2} に該当するサブナノ空間
- ③電子の存在する空孔(陽電子消滅法では空孔として検出されない)
- ④電子の存在しない 1 原子空孔 (同様な 1 原子空孔がアルミナ単結晶に存在する¹²⁾)

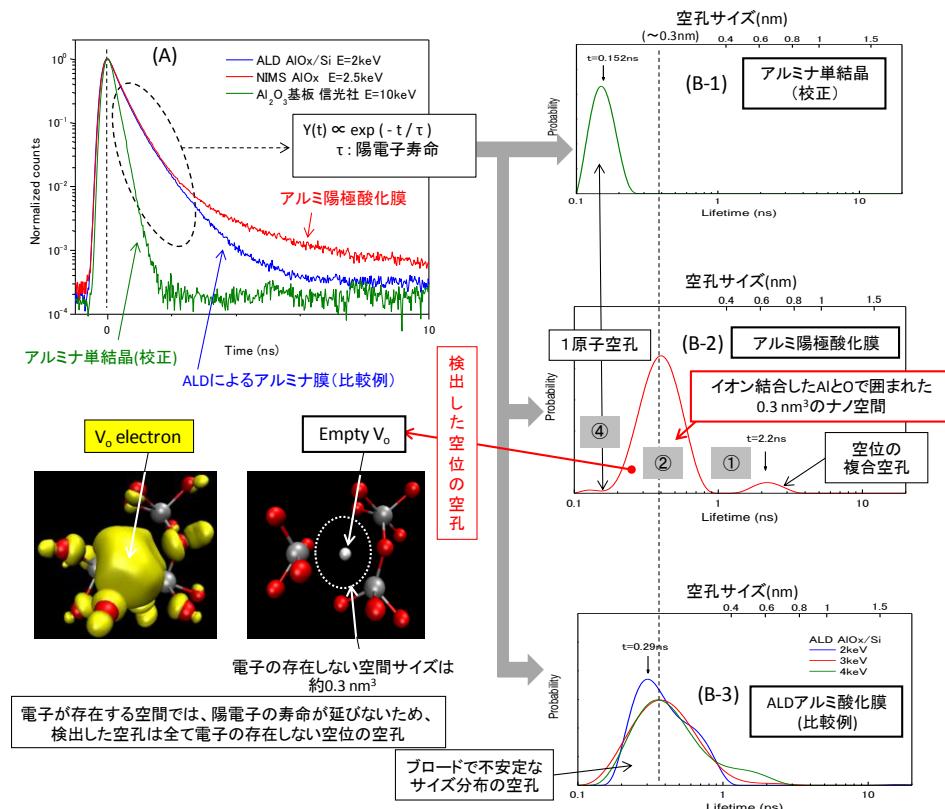


図 2.10 各種アルミ酸化膜のナノ空孔のサイズ分布

電子の存在しない V_o はプラスに帯電しているため、陽電子を散乱すると考えられるが、+3価の Al イオンに囲まれているため、陽電子は Al イオンに散乱され、Al イオンに比べて相対的に低いポテンシャルの V_o サイトに浸入すると考えられる。

重要な知見は、アルミ陽極酸化膜の V_o が 0.3nm^3 程度のサブナノ空間として検出されたことである。絶縁体に囲まれたサブナノ空間のポテンシャル場は、量子サイズ効果によって電子のトラップ準位を形成する。このことは、Al₁₀x に V_o が存在すると電子準位が形成される第4章の第1原理計算結果と符合する。

2.4.7 アルミ陽極酸化膜の近距離規則性

ReRAM の動作原理を電子レベルで解明するために、その電子状態を第1原理計算によってシミュレーションすることが欠かせない。そのためには第1原理計算に用いるアモルファス・アルミナの原子構造モデルが必要である。その原子構造モデルは、それが3次元的に繰り返して存在することが計算前提である。しかし、アモルファス・アルミナの1,000個の原子構造モデルから120原子を切り出した原子構造モデルを内部エネルギーが最小になるように収束計算させても、切り出す個所によって後述する model-A(図3.1(b)) と model-G(図3.2(a)) のように、原子配列が微妙に異なる。この違いはアモルファスの本質であり、計算によって解決できる問題ではない。しかしながら、今回のように電子構造解析に用いる原子構造モデルは、実際のアモルファス構造を代表していることが重要である。

1,000個の原子で構成した原子構造モデルを用いてシミュレーションを繰り返すことは、計算機負荷が大き過ぎる。シミュレーションに用いる原子構造モデルの必要最小限の大きさを知るためにアルミ陽極酸化膜のアモルファス構造の規則性を調べた。

図2.11にアルミ陽極酸化膜とグラファイト膜の電子線回析像とそれをフーリエ変換した動径分布関数を示す。参考として求めた Si 単結晶の動径分布関数は、図2.11(d-2)のように単結晶の結晶格子の様子を如実に表現しており、電子線回析像をフーリエ変換すると実空間のイメージ像が得られることを再確認した。図2.11(a-1), (b-1)のアルミ陽極酸化膜と図2.11(c-1)のグラファイトの電子線回析像は、何れもリング状であり、通常のアモルファス構造に見られる電子線回析像である。一方、電子線回析像をフーリエ変換した動径分布関数では、図2.11(a-2), (b-2)のアルミ陽極酸化膜には図2.11(c-2)のグラファイトとは異なる同心リングがある。このことはアルミ陽極酸化膜に近距離規則性があることを意味する。この同心リングは、 V_o の存在するセル境界の Point1 と V_o の存在しないセル境界脇の Point2 の両方に存在する。つまり、近距離規則性は、 V_o の有無に関係なく、アルミ陽極酸化膜本来の特徴と考えられる。同心リングの間隔は約 1nm であり、計算に用いた原子構造モデルの大きさにはほぼ合致する。このことから、幸運なことに結果的に120原子の原子構造モデルが3次元的に並んでいるとして実質上問題がなく、model-G はアルミ陽極酸化膜のアモルファス構造を十分に反映していることが判った。

上記の解析により、アモルファス構造をシミュレートする際に必要なスーパーセルサイズを合理的に決める一般的な方法として、TEMの電子線回折像から求めた動径分布関数に明確な近距離規則性が認められる場合は、その規則性の周期(同心リングの間隔寸法)をスーパーセルサイズに採用すれば良いことが判った。グラファイトのように動径分布関数に同心リン

グがない場合は、規則性がないため、原子構造モデルを作成すること自体に無理があるが、アルミ陽極酸化膜のように明確な同心リングのある場合は、そのリング間隔に等しいスーパーセルサイズを採用すれば、実体に則した原子構造モデルになる知見が得られた。

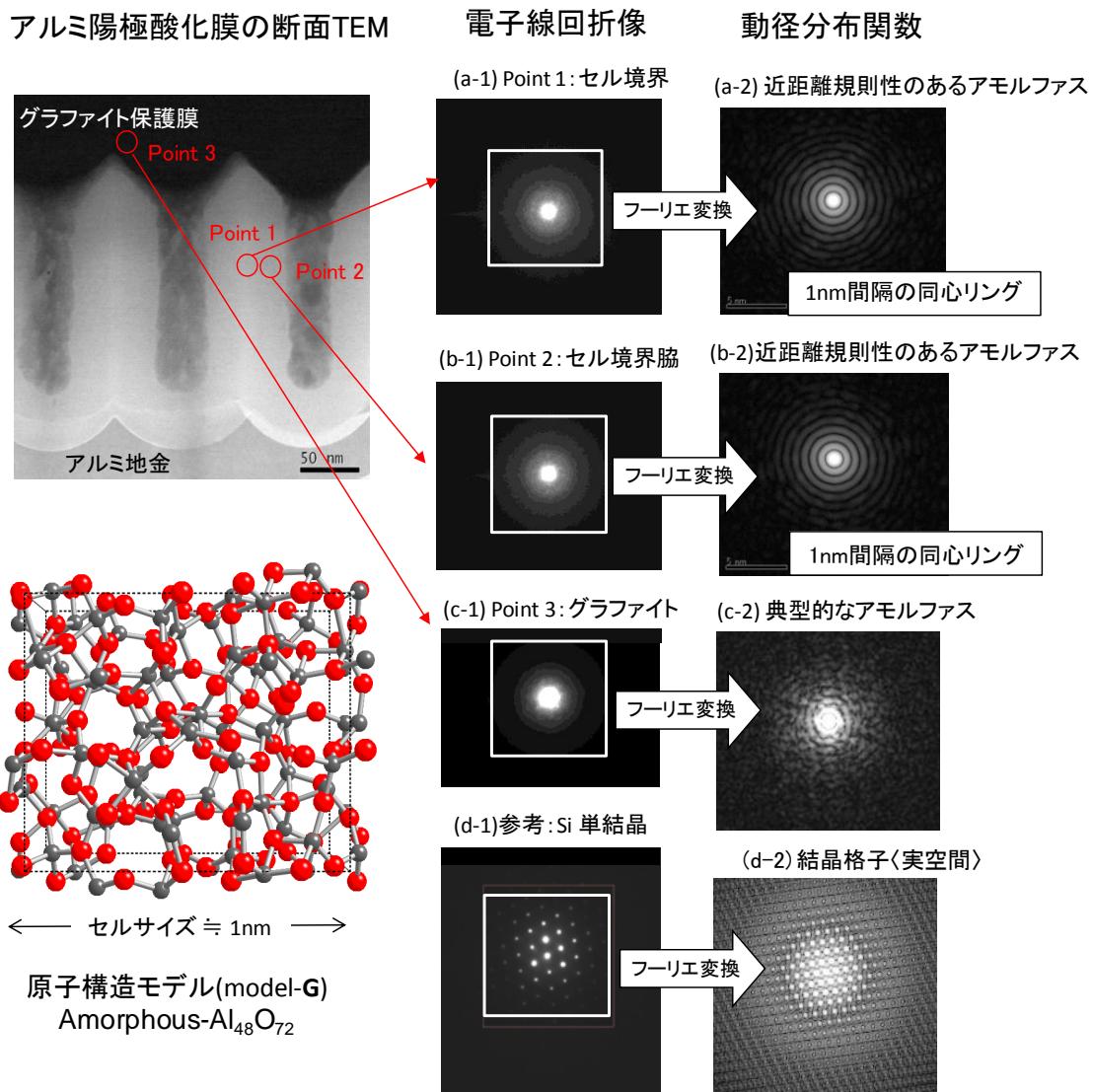


図 2.11 アモルファス構造の動径分布関数

2.4.8 酸素欠損の生成機構

アルミ陽極酸化膜のセル境界に酸素欠損が局在し、酸素欠損がメモリ動作に必要な電子的機能を担うことを明らかにしたが、効率的に酸素欠損を形成するためには、酸素欠損が生成されるメカニズムを明らかにしておく必要がある。

アルミ陽極酸化の生成機構に関しては、多くの研究がなされており、例えば、図 2.12 に示す電気化学的な生成機構が報告されている¹³⁾。その生成機構によれば、陽極のアルミ地金と Al_2O_3 の界面で、 Al イオンが電界に沿って移動し、電解液から供給される O^{2-} によって酸化されて Al_2O_3 になる。同時に Al_2O_3 表面と電解液の界面では Al_2O_3 が H^+ と反応し、 Al イオン

になって Al_2O_3 が溶解する。上記の Al_2O_3 生成と Al_2O_3 溶解は同時進行し、図 2.12 の Barrier Layer 厚さは、ナノホール底部で Al_2O_3 の生成速度と溶解速度がバランスして一定になる。陽極酸化の進行と共にナノホールが深くなり、それに応じてナノホールの隔壁が厚くなる。しかし、電解液に接するナノホールの隔壁上端(酸化膜表面)は、電解液の温度に対応した速度で溶解するため、酸化膜厚の増加速度は低減し、その結果として、陽極酸化時間が長くなると、陽極酸化膜厚は陽極酸化時間に比例しなくなる。

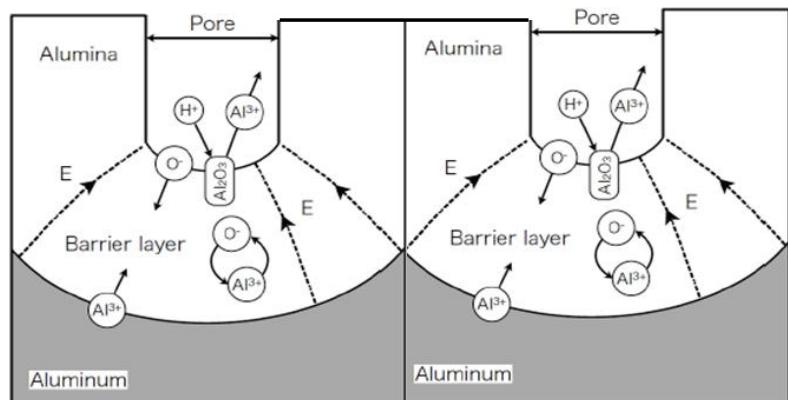


図 2.12 アルミ陽極酸化膜の生成機構(参考文献 13 から引用)

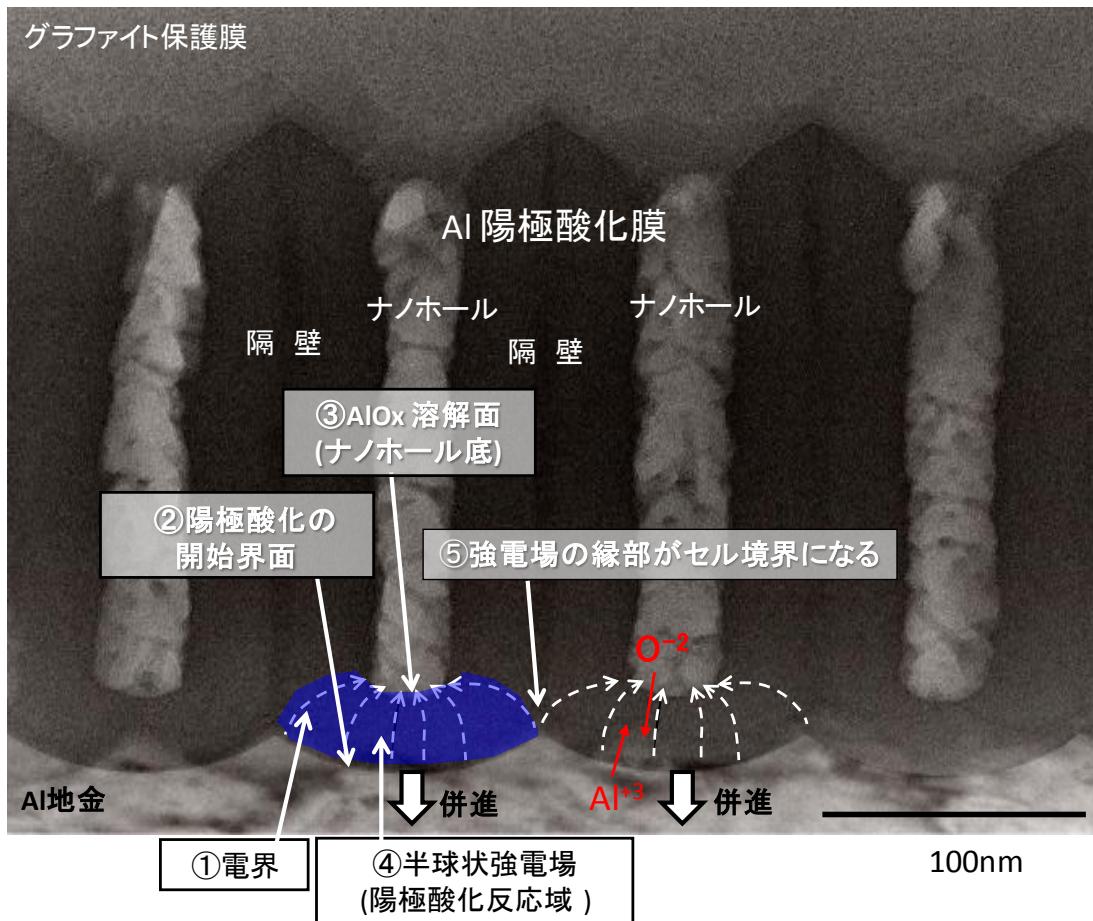


図 2.13 アルミ陽極酸化反応域(Al_{10}x 膜の断面 TEM 像)

上記の生成機構に基づき、セル境界に酸素欠損が局在して形成されるメカニズムを明らかにする。電気化学反応である陽極酸化は、図 2.12 に示す半球状の強電場によって進行し、その範囲を外れると電場が弱くなつて反応速度が遅くなる。半球状の強電場は、図 2.13 の断面 TEM 像に青色で示す④の陽極酸化反応域であり、ナノホール毎に形成される。②陽極酸化反応の開始界面と③Al₁₀x 溶解面(ナノホール底)に挟まれた窪んだ半球状の強電場内では盛んに陽極酸化され、アルミ地金の酸化と同時にナノホール底の酸化膜が溶解する。半球状の強電場の形状は、陽極酸化の電圧と電解液の種類と温度によって決まり、§ 2.2 に記述した製造条件では、半球状の強電場域の最も広がった部分の直径は 100nmΦ、窪んだ部分の厚さは 30nm であることが図 2.13 の TEM 像から読み取れる。図 2.13④の陽極酸化反応域は、2 次元に配列しており、併進してアルミ地金を酸化しながらナノホールを形成し、半球状の強電場の縁部が移動した軌跡が図 2.13⑤のセル境界になる。

上記を説明するため、アルミ陽極酸化膜のバリア層厚さ(L_0)を基準にした強電場域の垂直方向厚さ(L)の比(L/L_0)の分布パターンを図 2.14(a)に示す。図 2.14(b)の平面 TEM 像で白く見えるセル境界は、 L/L_0 の低い部位(図 2.14(c)の①)に対応していることが判る。

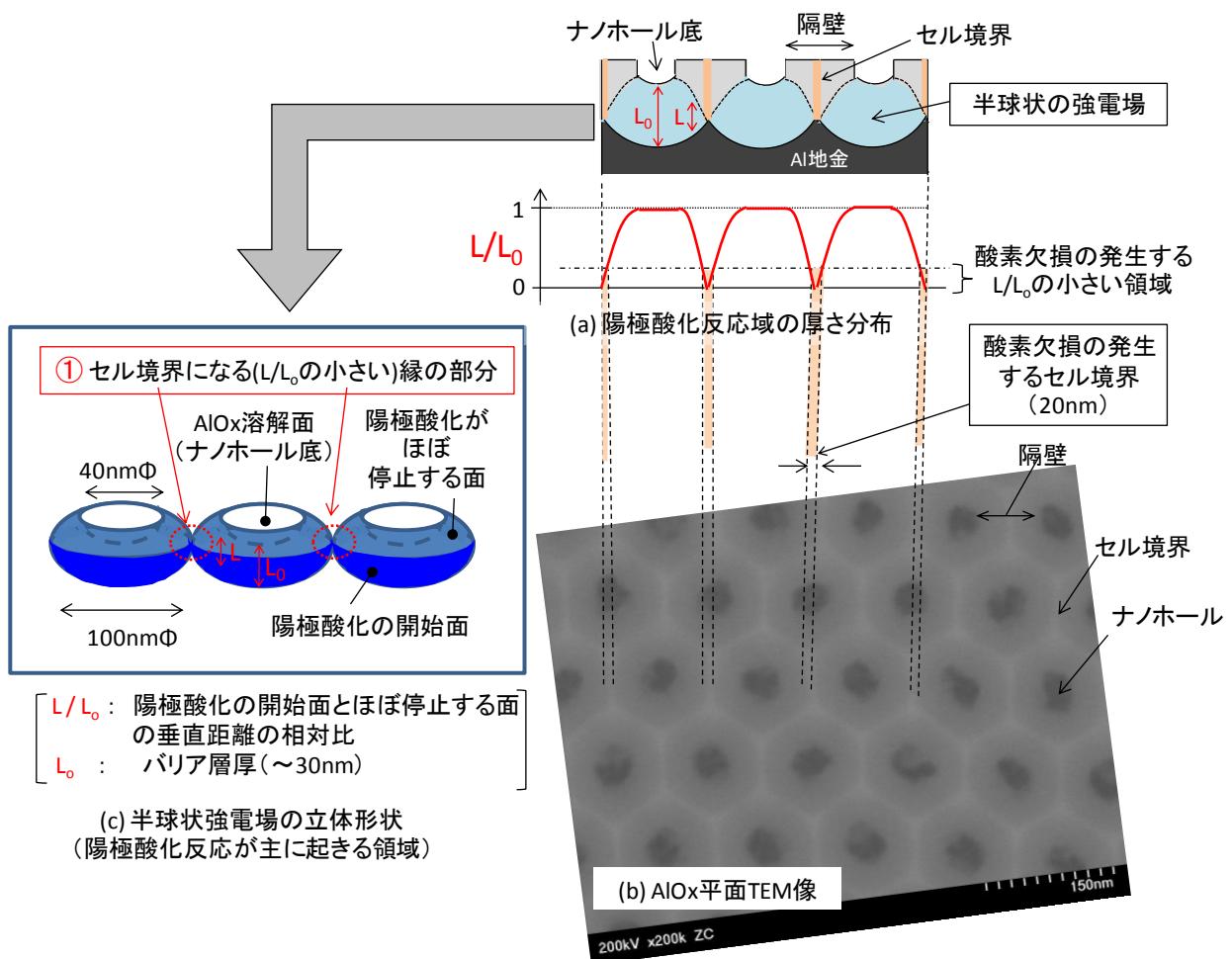


図 2.14 セル境界に V_o が生成されるメカニズム

要約すると、陽極酸化反応は平面的に一様に進行するのではなく、強い電場の形成する立体構造をした個々に分離した陽極酸化反応域内で主に進行し、その領域の境界部(セル境界)では反応時間が極端に短くなる。セル境界の形成は、結晶粒界に欠陥が形成される状況に似ているが、電場によって規制される点が異なる。Al の陽極酸化反応は、図 2.14(c)に青色で示す窪みのある円盤状の陽極酸化反応域の底面で開始し、Al が酸化して体積膨張すると同時にジュール熱によって熱膨張し、その縁部は隣り合った陽極酸化反応域と押し合う状態になる。陽極酸化ではナノホール底部は椀状であるが、隔壁部は陽極酸化の進行と共に上に競り上がって流動化し、隔壁中央部が上方に大きく湾曲することが報告されている¹⁴⁾。その後、隔壁はナノホール内の電解液によって冷却されて凝固収縮する。この一連の反応は、(ア)(酸化反応と発熱)→(イ)(酸化による体積膨張と熱による膨張)→(ウ)(流動化による変形と最密充填化)→(エ)(酸化反応の停止と冷却による収縮)のシーケンスによって、反応域が下方にシフトしながらナノホール毎に同時進行し、ナノホールを有する微細構造が形成される。

2.4.9 アルミ陽極酸化膜のセル構造の規則化

アルミ陽極酸化膜のセル構造をそのままメモリセル・アレーとして用いる場合には、完全に規則的なセル構造にする必要がある。§2.2 で述べた 2 段階陽極酸化法(2 Step 陽極酸化)によって作製したアルミ陽極酸化膜のセル構造は、ほぼ規則的であるが、完全な規則的ではない。本節では、セル構造を完全に規則化するために模擬実験を行い、その知見に基づいて開発した電子線ビーム加工によるナノホールの生成起点を制御する技術に関して述べる。

2.4.9.1 セル構造の生成メカニズムの模擬実験

規則化したセル構造のアルミ陽極酸化膜を作製するために、ポリエチレン樹脂を用いて、セル構造の生成メカニズムを再現する模擬実験を行った。図 2.15(a-1)は、陽極酸化反応域に見立てた円筒状のポリエチレンビーズを 6 角形に配列した模型を示す。この模型の表面にテフロンシートを載せ、家庭用アイロンで加熱プレスするとビーズが熱変形し、円筒の隙間がなくなり、接合して図 2.15(a-2)に示す状態になる。この状態はアルミ陽極酸化膜のセル構造と同じハニカム構造である。図 2.15(b-1)に示すように、4 角形に並べると図 2.15(b-2)に示すグリッド構造になる。ビーズを円形に並べた図 2.16(a)では、6 角形と 5 角形と 4 角形が混在した不規則な構造になる。実際のアルミ陽極酸化の場合、Al の表面研磨が十分でないと、図 2.16(b)に示すように、不規則なセル構造になる。図 2.16(b)に見える白点は、試料を 30° 傾斜した図 2.16(c) の SEM 像ではドーム状に突起した部分に該当する。除電が不十分な場合、突起部は帶電して二次電子を放出するために白く見える。

上記のポリエチレンビーズを用いた模擬実験によって、アルミ陽極酸化膜のセル構造をグリッド配列にできる可能性のあることが判った。

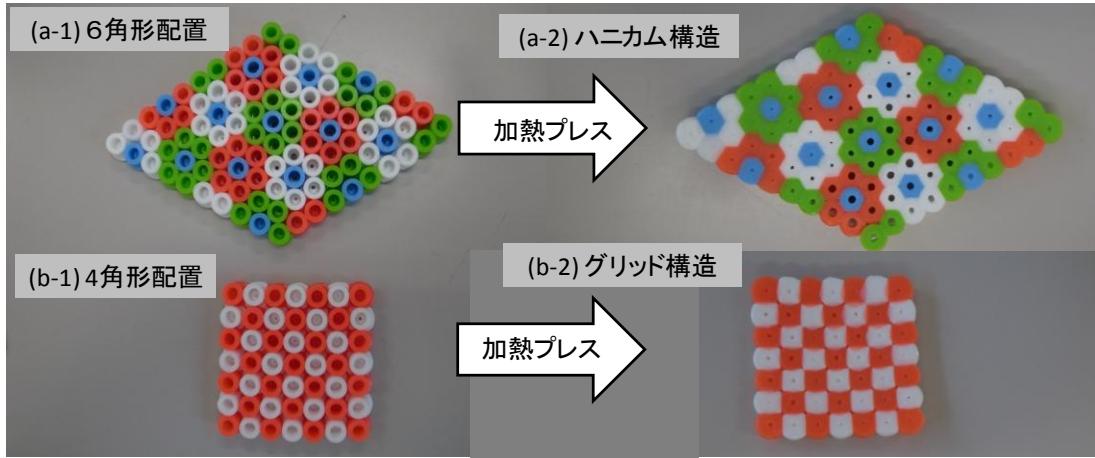


図 2.15 ポリエチレンビーズを用いた模擬実験による規則的セル構造

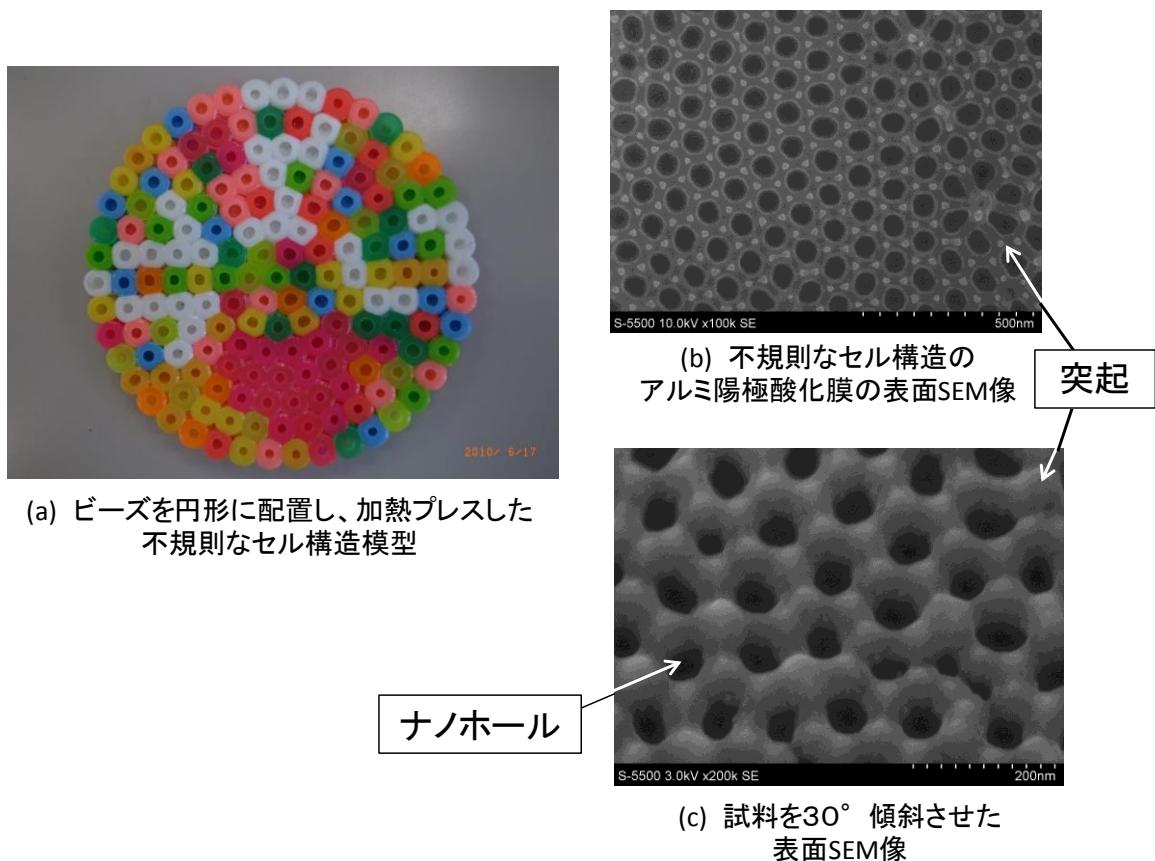


図 2.16 不規則なセル構造模型とアルミ陽極酸化膜の表面 SEM 像

2.4.9.2 グリッド構造をしたアルミ陽極酸化膜の作製

前節の模擬実験結果は、ナノホールの生成起点の配列を変えることによってアルミ陽極酸化膜のセル構造を制御できることを示唆している。アルミ陽極酸化膜を高集積メモリに利用する場合、グリッド構造にすると電極が正方配置されるため、ハニカム構造に比べて配線が格段に容易になる。そのため、アルミ陽極酸化膜を完全な規則性を有するグリッド構造にする方法として、2 Step 陽極酸化法の代わりに電子ビームを用い、図 2.17 の ↓ 部に窪みを人工的に形成した後、陽極酸化する EB(Electron Beam)描画インプリント陽極酸化を開発した。

2 Step 陽極酸化と EB 描画インプリント陽極酸化のプロセス比較を図 2.17 に示す。図中の赤線枠内の処理は、両方法とも同じ条件の陽極酸化である。

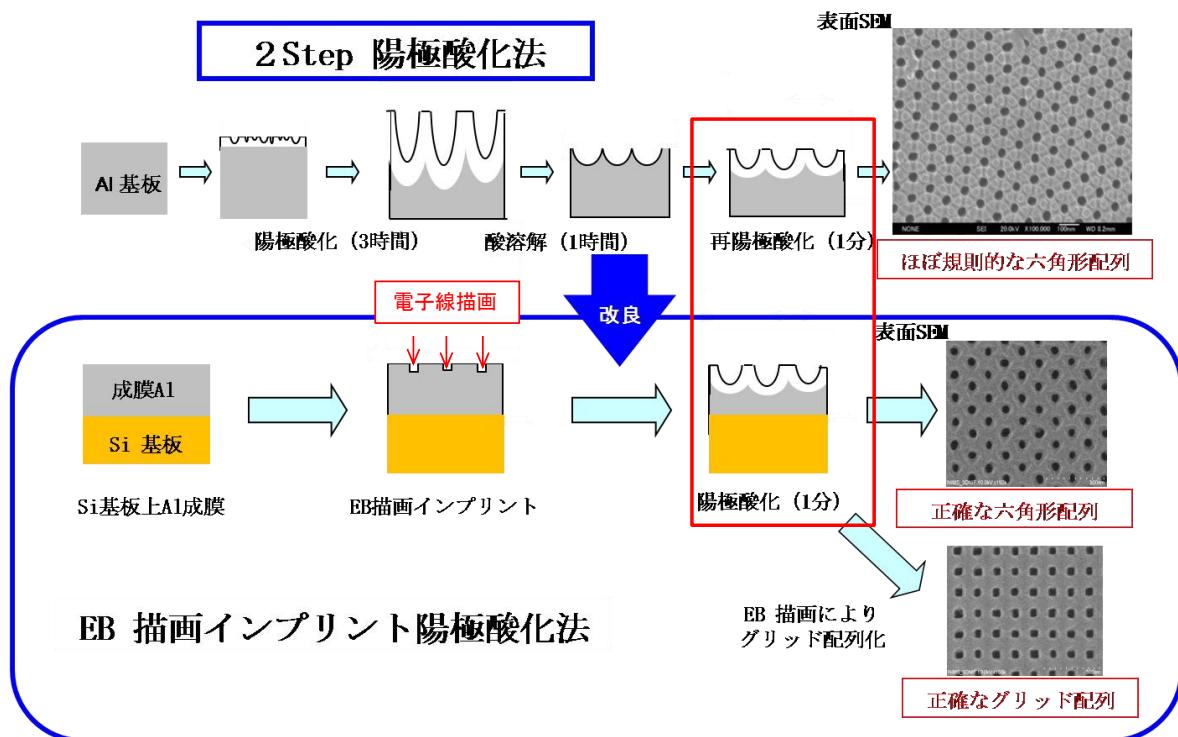


図 2.17 2 Step 陽極酸化法と EB 描画インプリント陽極酸化法の比較

EB 描画インプリントは、図 2.18 に示す電子線描画装置を用いて、Si 基板上にスパッタ成膜した Al 表面に最小ビーム径で 100nm 間隔のグリッド状に 10nm の窪みを形成した。EB 描画インプリントした Si 基板上の成膜 Al を 2 Step 陽極酸化法の 2 Step 目と同じ条件、即ち、20°C に保持した 0.3M 蘿酸液中で 40V の電圧で 64 秒間、陽極酸化した。その結果、ナノホールが 100 nm 間隔でグリッド状に規則配列した Al 陽極酸化膜を作製することができた。



主仕様

- ・電子銃 : ZrO/W 熱電界放出型
- ・最小ビーム径 : 1.8nmΦ
- ・最小線幅 : 8nm @100KV
- ・最大加速電圧 : 100KV
- ・ビーム電流 : pA から nA
- ・重ね合わせ精度 : 40nm

図 2.18 電子線描画装置 : エリオニクス (ELS-7000)

上記の EB 描画インプリント陽極酸化法によって作製したアルミ陽極酸化表面の SEM 像の一部を図 2.19 に示す。図 2.19 の赤丸のグリッド位置に $30\text{nm}\Phi$ の上部電極を蒸着すれば、 $15\text{Gbit}/1\text{インチ}\square$ の集積メモリになる。更に黄色の位置にも上部電極をつければ、 64Gbit の集積メモリになる。アルミ陽極酸化の電圧は 10V まで下げる事ができるので、EB 描画インプリント間隔を 25nm にして 10V で陽極酸化すれば 25nm グリッド配置のセル構造になる。最小の電極寸法は、§2.4.5 の電流経路の観測によって $30\text{nm}\Phi$ 程度であることが確認されているので、計算上は、 25nm グリッド配置のセル構造にすれば、メモリ容量はテラビットになる。但し、上部電極間の寸法が膜厚より小さくなると、隣接するメモリセルの上部電極間にリーク電流が流れる恐れがあるため、酸化膜の上部電極間にスリットを入れて上部電極間を絶縁する等の対策が必要である。これらの課題を解決すれば、ナノ構造のクロスポイント型テラビットメモリを非常に安価に製造できる可能性がある。

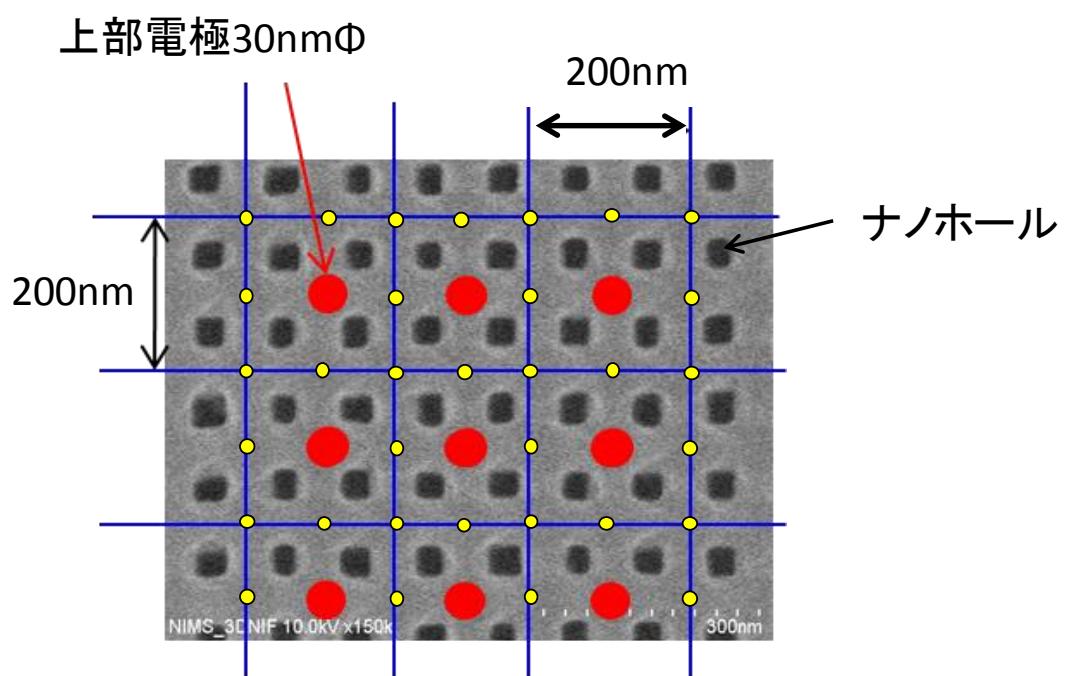


図 2.19 グリッド配列メモリセルの電極配置案

2.5 考察

従来の半導体ではドーピングした不純物の形成する準位が伝導帯や価電子帯に近く、ドーパント原子は室温で熱励起されてキャリアを供給し、ドナーやアクセプタとして機能する。その際、深いレベルにも不純物準位がある場合は、深い準位の電子は室温ではキャリアにならず、温度が上昇すると励起されて無秩序に電子やホールを放出して特性が不安定になる。そのため深いレベルの不純物準位をなくすることが半導体の常識である。

一方、本技術ではやや深い準位を利用する。室温で熱励起されないレベルにある電子は、容易にキャリアにならない反面、有効な記憶電荷になる。通常の半導体では結晶にドーピングした異元素によって生成した電子やホールをキャリアとして利用するが、異元素によって母材の結晶格子が乱れて電子の移動度が低下することが避けられない。そのため、元素をド

一ピングしないで電子のみを固体に注入してキャリアとして利用することは、固体物理を学んだ誰もが抱く素朴な夢である。しかし、その夢は限定的にしか実現されていない。

一般的に固体に電子を注入するためには大きなエネルギーが必要であり、注入された電子は不安定である。リチウムイオン電池は大量の電子を注入して必要時に放出して利用する技術であるが、本技術とは異なる。本技術では電子を注入する時も抽出する時も外部からエネルギーを与える必要がある。そのため2次電池には利用できない。しかし、電子を注入すると金属伝導状態になり、電子を抽出すると絶縁状態に戻る。この金属絶縁体転移はReRAMの抵抗変化膜に利用できる。本技術の特徴は、異元素を添加する代わりにアモルファス構造のアルミ酸化膜に高密度のV_oを生成しておき、V_oの形成する電子準位に電子を注入・抽出して電子の可逆的保持サイトとして利用することである。ナノ空孔計測によってV_oの実体は、0.3nm³程度のシャープなサイズ分布のサブナノ空間であり、量子サイズ効果によって電子準位を形成することが判った。次章で述べるように、V_oの形成する準位に電子が注入・抽出されると連動してV_o近傍のAlイオンが変位して構造緩和し、そのエネルギーレベルが下降・上昇する。この構造緩和によって、V_oは安定した電荷保持サイトになる。このようにV_oの電子的機能を利用する本技術では、V_oを酸素欠損(Oxygen Defect)と呼ぶのではなく、酸素欠損によって形成される酸素空孔(Oxygen Vacancy:V_o)と呼ぶのが相応しい。電子のみを固体に注入・抽出して金属絶縁体転移させる技術は、アモルファス・アルミナに形成した高密度のV_oを利用することによって初めて可能になった。

2.6 結言

V_oを直接検出することは困難であるが、アルミ陽極酸化膜のセル境界にEELS測定で酸素のK-edgeにサテライトピークが検出されることは、セル境界にV_oが存在することの根拠になる。V_oが存在し、そのV_oに電子が捕捉されると、その電子はV_o近傍の酸素原子に浸み出し、V_o電子によって酸素原子のK殻電子の束縛エネルギーが減少するためにサテライトピークが形成される。つまり、酸素のK-edgeのサテライトピークは、正確には、V_oが存在するだけで現れるのではなく、V_oに存在する電子が近傍の酸素原子の周りに浸み出すことによって起きると考えられる。このV_o電子が増加・減少することによって金属絶縁体転移することを次章以降で順次述べる。

原子間力顕微鏡を用いた電流経路の可視化によって、V_oの存在するセル境界に電流経路が形成されることが判った¹¹⁾。

アルミ陽極酸化膜の陽電子消滅法によるナノ空孔測定によって、V_oが電子準位を形成する理由は、V_oがシャープなナノ空孔サイズ分布をしており、量子サイズ効果によって、電子の増減に応じて電子準位を形成することが判った。つまり、アルミ酸化膜のV_oは、酸素欠損によって形成された電子的機能を有する量子サイズ空間であると考えられる。

アルミ陽極酸化膜の電子線回折像の動径分布関数によって、1nm程度の短距離周期性のあることが判った。第1原理計算に用いたアルミ酸化物の120原子の原子構造モデルは、その大きさが1nm程度であることから実際のアルミ陽極酸化膜の原子構造を代表するスーパーセルとして用いることができると考えられる。

セル境界の生成メカニズムを模型実験で再現し、強い電場の形成する立体構造の陽極酸化反応域が移動することによって、陽極酸化反応が完全に完了していないセル境界が形成され、その部分に酸素欠損が高密度に形成されることを明らかにした。同時にナノホールの生成起点の配列を人工的に変えることによってグリッド配列したセル構造にできることが判り、電子線描画でグリッド配列した窪み形成してナノホールの生成起点に利用する方法によって、グリッド型アルミ陽極酸化膜を作製した。グリッド配列セル構造をそのままメモリセルに用いればテラビットメモリにできる可能性のあることを示した。

アルミ陽極酸化膜のセル境界に存在する V_o に関する本章の観測と解析結果に基づき、次章では、 V_o の存在するアモルファス・アルミナの電子構造を第 1 原理計算によってシミュレーションし、 V_o と V_o 電子に起因する電子状態の変化を明らかにする。

参考文献

- 1) H. Masuda and K. Fukuda: Science **268**, 1466 (1995).
- 2) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh *et al.*: Appl. Phys. Lett. **71**, 2770 (1997).
- 3) S. Kato, S. Nigo, Y. Uno, T. Onisi and G. Kido: Journal of Phys. Conference Series **38**, 148 (2006).
- 4) S. Kato, S. Nigo, J. Lee, M. Mihalik, H. Kitazawa and G. Kido: Journal of Phys. Conference Series **109**, 012017 (2008).
- 5) J. Lee, S. Nigo, Y. Nakano, S. Kato, H. Kitazawa and G. Kido: Sci. Technol. Adv. Mater. **11**, 025002 (2010).
- 6) T. Mizoguchi, T. Sasaki, S. Tanaka, K. Matsunaga, T. Yamamoto, M. Kohyama, and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B **74**, 235498 (2006).
- 7) Walid Hetaba, Anna Mogilatenko, Wolfgang Neumann: Micron **41**, 479 (2010).
- 8) Kenichi Shimizu: Journal of Japan Institute of Electronics Packaging **13**, 569 (2010).
- 9) R. R. Hasiguti, K. Minami and H. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Japan **16**, 2223 (1961).
- 10) H. Nozaki, T. Iida: 東大生産研究 **6**, 7 (1964) (<http://hdl.handle.net/2261/31400>).
- 11) K. Ohoshi, S. Nigo, J. Inoue, H. Kitazawa and G. Kido: Applied Surface Science **257**(2010).
- 12) Engineering Sciences Report, Kyushu University Vol. 11, No. 2, 201(1989)
- 13) V. P. Parkhutilk and V. I. Shershulsky: J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 1258 (1992).
- 14) S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thomson, H. Habazaki: Electrochimica Acta **52**, 681 (2006).

第3章 アモルファス・アルミナの電子状態

3.1 緒言

アルミ陽極酸化膜のセル境界に存在する V_o (以降、本論文では酸素欠損を酸素空孔に変更) の実体を明らかにした前章に基づき、本章では、 V_o の電子状態をシミュレートし、抵抗変化の起源を明らかにする。そのシミュレーション結果は、Al_{10x}-ReRAM のオン状態は金属伝導であり、オフ状態はホッピング伝導であること、及びオン動作が 5 ns 程度で高速応答する測定結果を矛盾することなく説明できなければならない。

3.2 アモルファス・アルミナの原子構造モデルとバンド構造

第2章では、アモルファス・アルミナの原子構造モデルに基づき、EELS のサテライトピークのできる理由とナノ空孔サイズを考察した。本節では、第2章で前提としたアモルファス・アルミナの原子構造モデルについて多面的に考察する。

既知のアルミナ結晶の 1,000 原子モデルの構造パラメータを初期値として、計算機上で 6,000 °C の状態から異なる冷却速度で室温まで冷却し 1,000 原子のアモルファス Al₂O₃ の構造モデルを分子動力学シミュレーション (Molecular Dynamics simulation:MDS) によって求めた。その構造モデルから 120 原子のスーパーセルを切り出し、第1原理計算によって内部エネルギーの収束計算を行い、アモルファス・アルミナの構造モデルを求めた¹⁾。計算密度 (3.27 g/cm³) が実測値 (3.05~3.40 g/cm³) の中央値に近い原子構造モデルとして、model-A の原子構造モデルと全状態密度 (Total Density of states:TDOS) を図 3.1(b) に示す。図 3.1(a) は、元データに用いたアルミナ結晶の原子構造とバンド構造を示す。

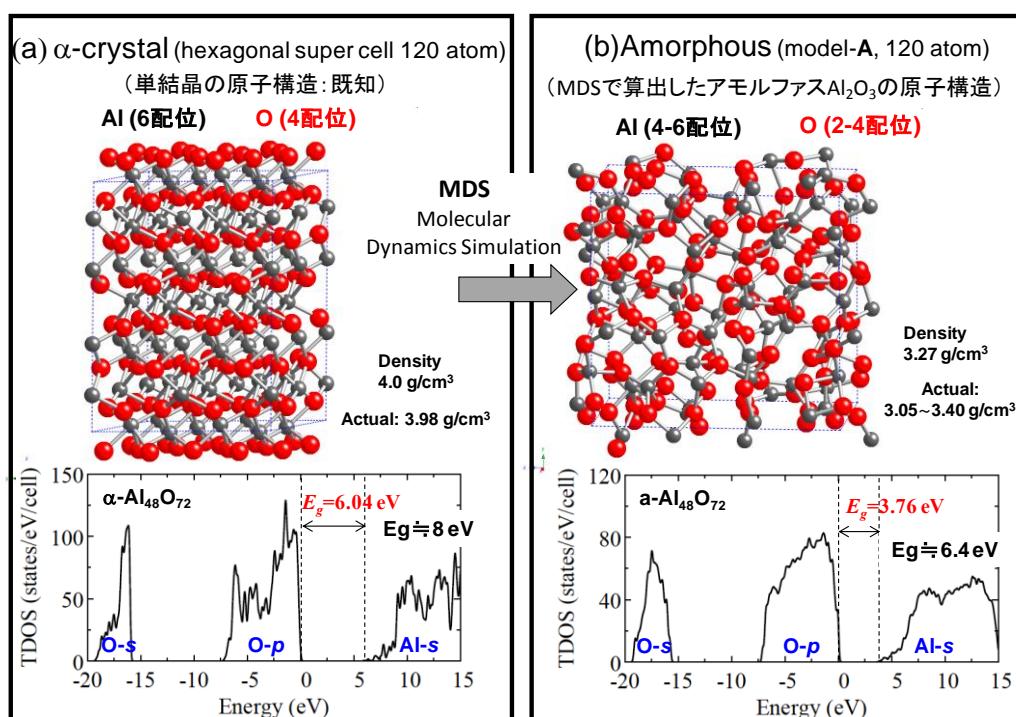


図 3.1 結晶アルミナ構造から求めたアモルファス・アルミナの原子構造モデルと
バンド構造

結晶 Al_2O_3 とアモルファス Al_2O_3 のバンドギャップの計算値は、どちらも実測値に比べて 2 eV 程度小さい。高次の項を計算に入れていないことがその原因と考えられる。計算密度が実測値の範囲内にある model-A, model-E, model-G, model-H のバンドギャップ計算値は、各々、3.76 eV, 3.58 eV, 3.77 eV, 3.56 eV であり、計算密度の最も大きい model-G がアモルファス Al_2O_3 を代表しているとして、その原子構造モデルとバンド構造を図 3.2 に示す。

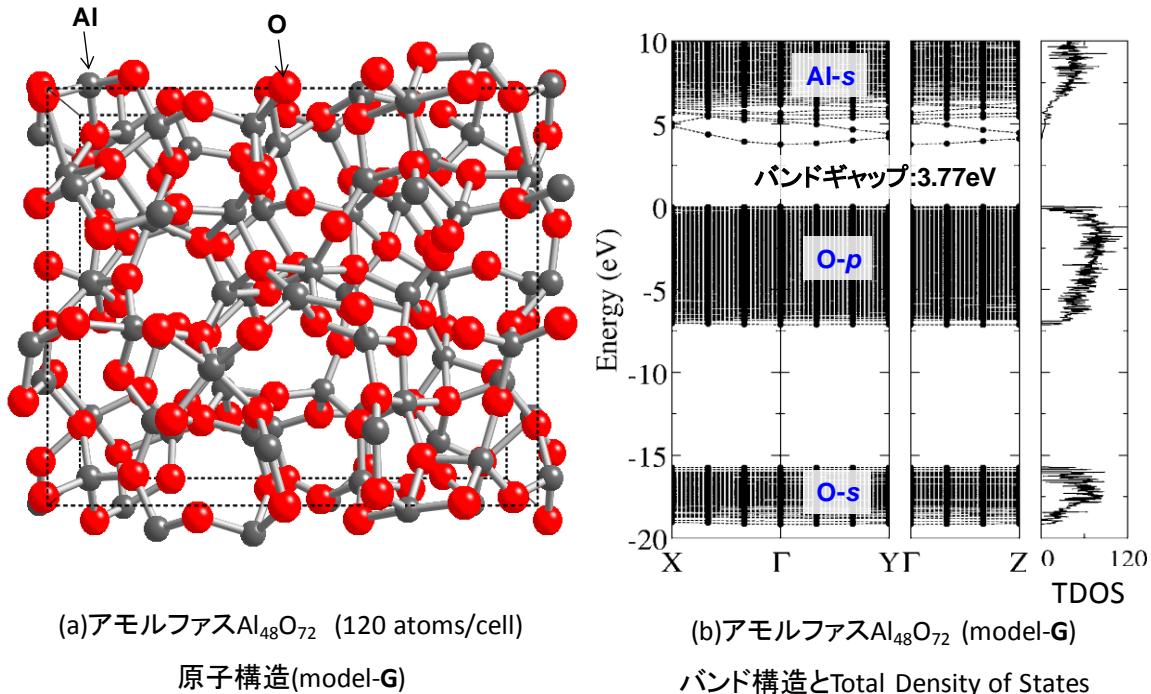


図 3.2 アモルファス・アルミナの代表的な原子構造モデルとバンド構造

Al_2O_3 の結晶では Al 原子の周りに 6 個の O が近接した 6 配位であるが、アモルファス構造の Al_2O_3 では 4 ~ 6 配位になる。代表的な構造モデルの model-G には 6 配位が殆どなく、飯島らが核磁気共鳴分光 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : NMR) によって観測したアルミ陽極酸化膜のセル境界の配位数とよく一致している²⁾。

V_o による電子状態の変化を検討するため、model-G に 1 個の酸素空孔 (V_o) を導入し、その V_o の電子が増減した場合のバンド構造の変化と Al イオンの変位をシミュレーションした結果を図 3.3 にまとめた。図 3.3(a) に示す電子 2 個が存在する V_o の電子は、占有状態になるため伝導に寄与しないが、図 3.3(b) の V_o に電子 1 個が存在する半占有状態が空間的に重なるとバンドを形成して金属伝導するオン状態になる。図 3.3(c) の電子の存在しない空位の V_o によって空間的な重なりが途切れると絶縁体になる。つまり、 V_o 電子の増減によって金属絶縁体転移することがバンド構造から判る。実際の電子状態は、図 3.3(a) (b) (c) のバンド構造が複合的に重なり、第 4 章の図 4.8 ~ 図 4.10 に示すようにギャップ内に多くの電子状態が形成される。図 3.3(c) の V_o に電子が存在しない状態では、 V_o 電荷は +2 になって、クーロン力によって、 V_o と Al イオン間距離は基底状態の図 3.3(a) に比べて 0.24 ~ 0.52 Å 増加する。空位の V_o に電子 1 個が入ると、図 3.3(b) に示すように拡がりは 0.09 ~ 0.25 Å に収縮する。つまり、 V_o 電荷の増減に対応し、 V_o 近傍の Al イオンが変位する構造緩和によってアモルファス・アルミナの原子構造とその電子状態が安定化する。

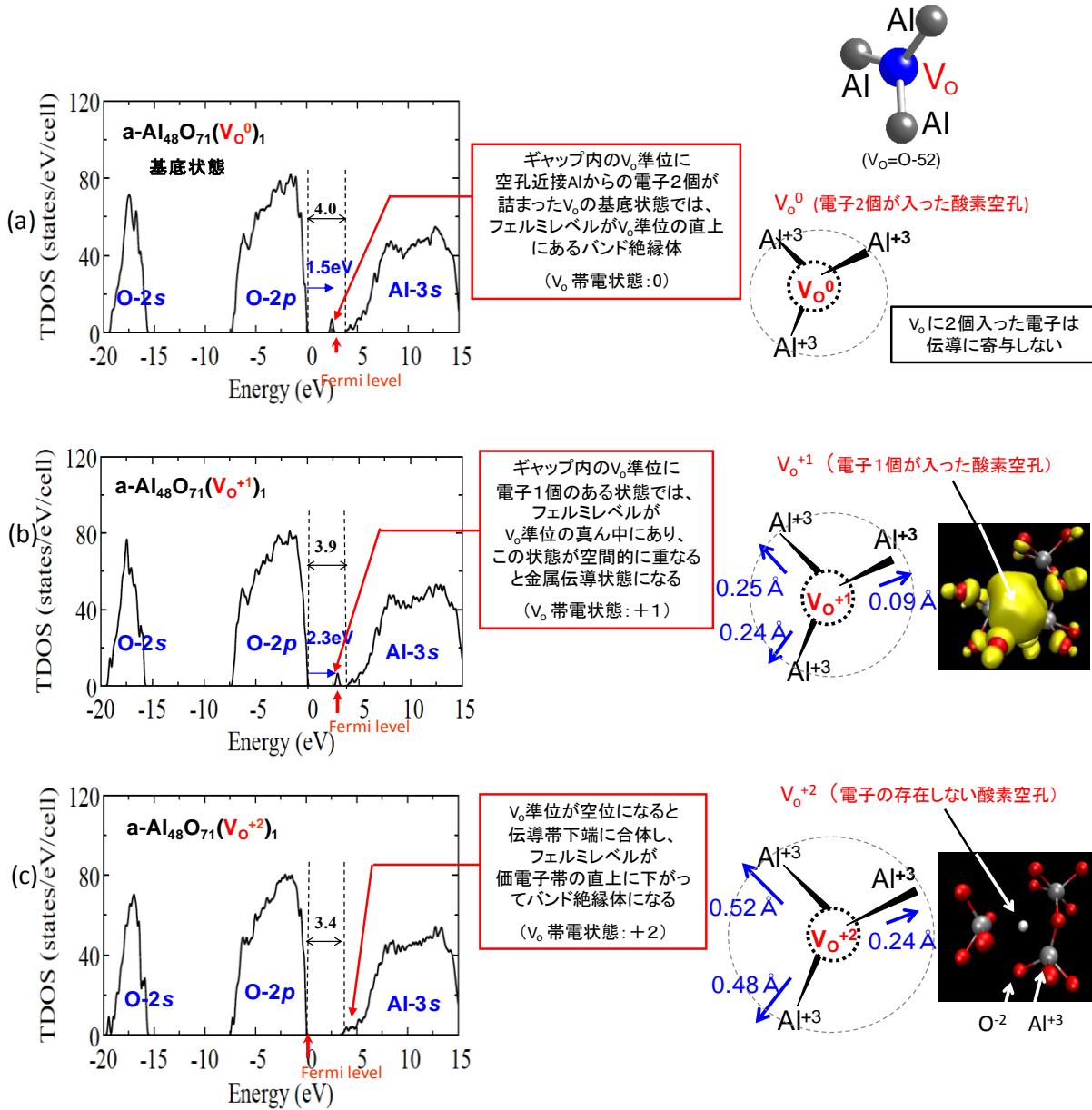


図 3.3 アモルファス・アルミナ構造モデル(model-G)に1個の V_o が存在する場合の V_o 電子によるバンド構造変化と V_o 近傍のAlイオン変位量

Al_{10x} -ReRAM 素子抵抗の温度に対する変化は、図 3.4 に示すように、オフ状態では抵抗が温度上昇と共に指数関数的に減少する絶縁体に特有の変化であり、オン状態では抵抗が温度上昇と共に直線的に増加する金属伝導に特有の変化である。この抵抗の温度依存性によって、オン・オフ状態の変化は金属絶縁体転移であることが判る。

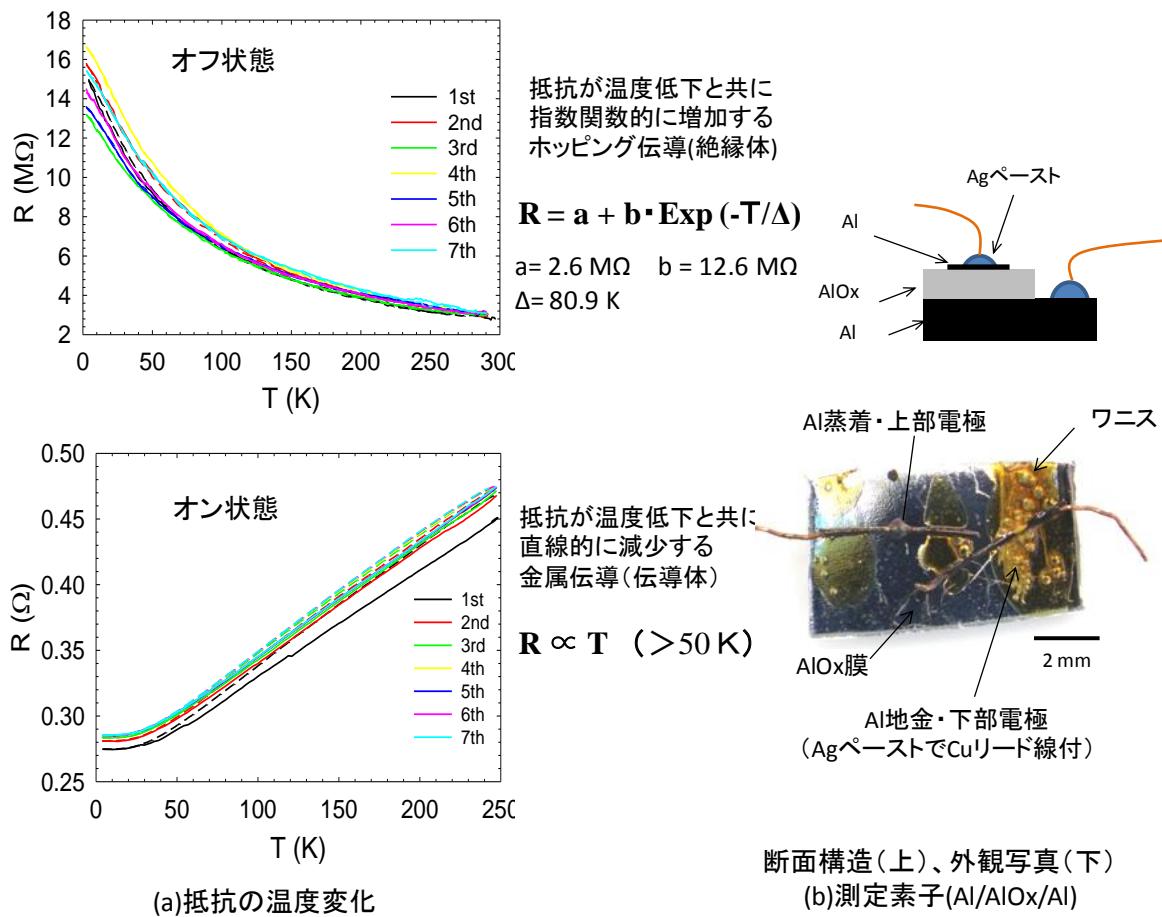


図 3.4 オン・オフ状態における抵抗の温度変化

3.3 アルミナ単結晶のバンド構造シミュレーション

アモルファス・アルミナとアルミナ単結晶の電子状態の違いを比較するため、前節のアモルファス・アルミナと同様、アルミナ結晶の 120 原子モデルに 1 個の V_{\circ} を組み入れ、 V_{\circ} の電子数を変化させたバンド構造と Al イオン変位量のシミュレーション結果を図 3.5 に示す。 Al_2O_3 単結晶のバンド構造の変化はアモルファス・アルミナに類似している。しかし、 Al_2O_3 結晶では V_{\circ} 電子が空の場合の Al^{+3} の変位量は、図 3.5(c) に示すように、0.17~0.36 Å であり、アモルファス・アルミナの変位量が 0.24~0.52 Å であるのに比べて約 3 割小さい。そのため V_{\circ} 準位が空位になってレベルが上昇しても V_{\circ} 準位はギャップ内に留まる。このことは電気特性に重大な差をもたらす。つまり、 Al_2O_3 結晶では、仮に高密度の V_{\circ} を形成して V_{\circ} 電子を増加させても、アモルファス・アルミナのように金属伝導状態にスイッチングしない。このことから、ReRAM に用いる $AlOx$ は単結晶ではなく、アモルファス構造の $AlOx$ でなければならないことが判る。また上記の知見は、 $AlOx$ はアルミ陽極酸化膜に限定する必要がなく、高密度の V_{\circ} を有するアモルファス・アルミナであればよいことを示唆している。このことは $AlOx$ を陽極酸化のようなウエットプロセスではなく、半導体製造ラインと相性の良いスパッタ成膜法に変更できることを意味しており、第 5 章で述べるアルミ陽極酸化膜をスパッタ成膜 $AlOx$ に変更する理論的根拠になった。

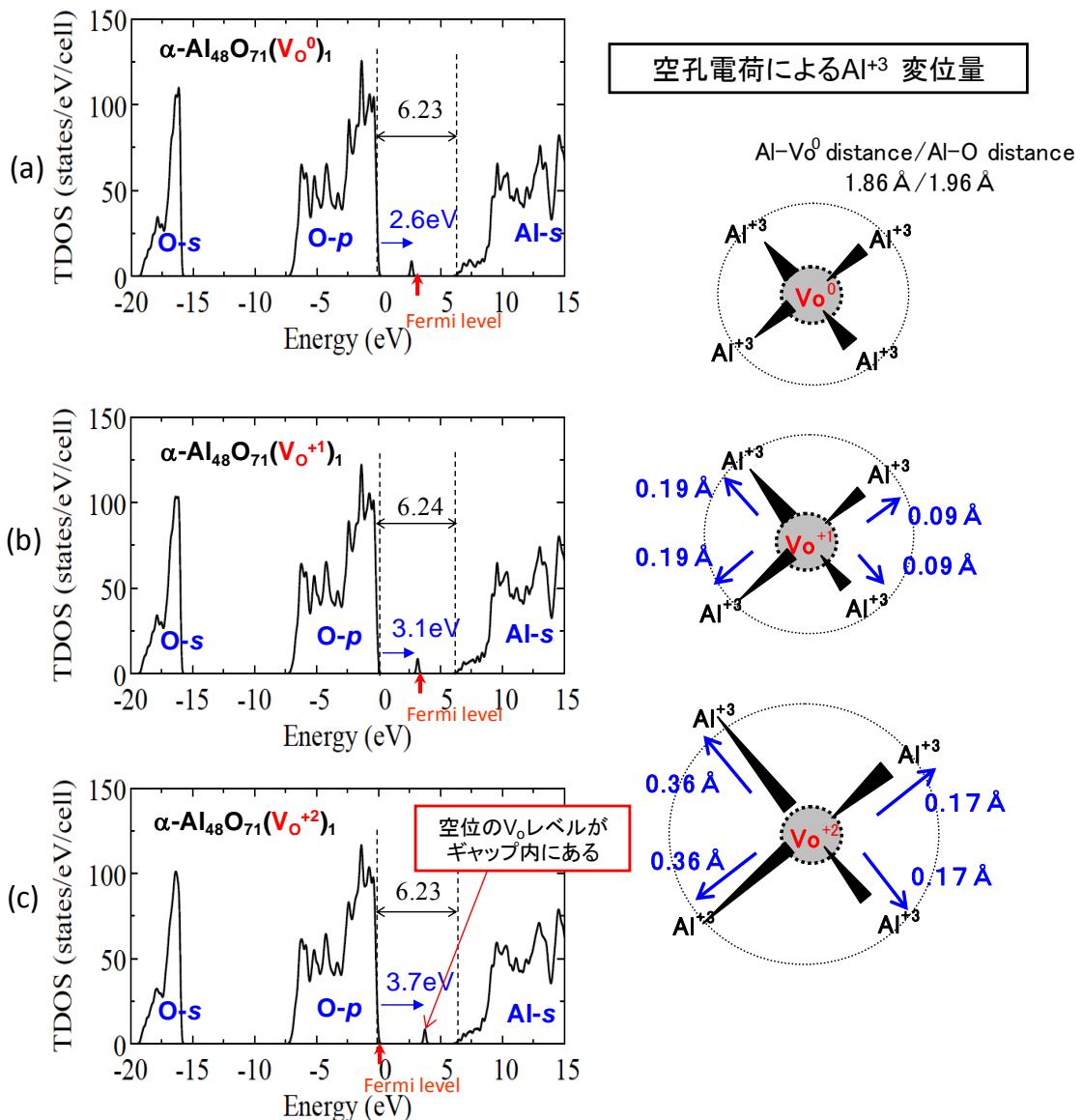


図 3.5 Al_2O_3 結晶の V_\circ 電子によるバンド構造変化(比較シミュレーション)

3.4 酸素空孔生成エネルギーと必要な酸素空孔濃度の推定

V_\circ の挙動に関する理解を深めるため、アモルファス・アルミナ(model-G)の原子構造モデルの酸素原子 72 個全ての V_\circ^0 生成エネルギーを下式から求めた。

$$\text{V}_\circ^0 \text{ 生成エネルギー} = E[\text{Al}_{48}\text{O}_{71}(\text{V}_\circ^0)_1] - E[\text{Al}_{48}\text{O}_{72}] + 1/2 E[\text{O}_2]$$

正確には V_\circ 周辺の原子構造が変化するエネルギーを上式に加える必要があるが、簡便に V_\circ^0 生成エネルギーのサイト毎の違いを知るために、上式を用いて計算した結果を図 3.6 に示す。比較のために求めた結晶アルミナの V_\circ^0 生成エネルギーは、赤線で示すように、酸素の全てのサイトで同じ値になることは妥当な結果である。一方、アモルファスでは V_\circ^0 の生成エネルギーが V_\circ のサイト毎に最大で 1 eV 以上異なり、 V_\circ^0 の生成し易さがサイト毎に大きく異なることが判る。結晶の V_\circ^0 生成エネルギーに比べ、アモルファスの V_\circ^0 生成エネルギーが平均で 1 eV 以上小さいことは、アモルファスに V_\circ^0 が生成され易い理由として妥当な計算結果である。

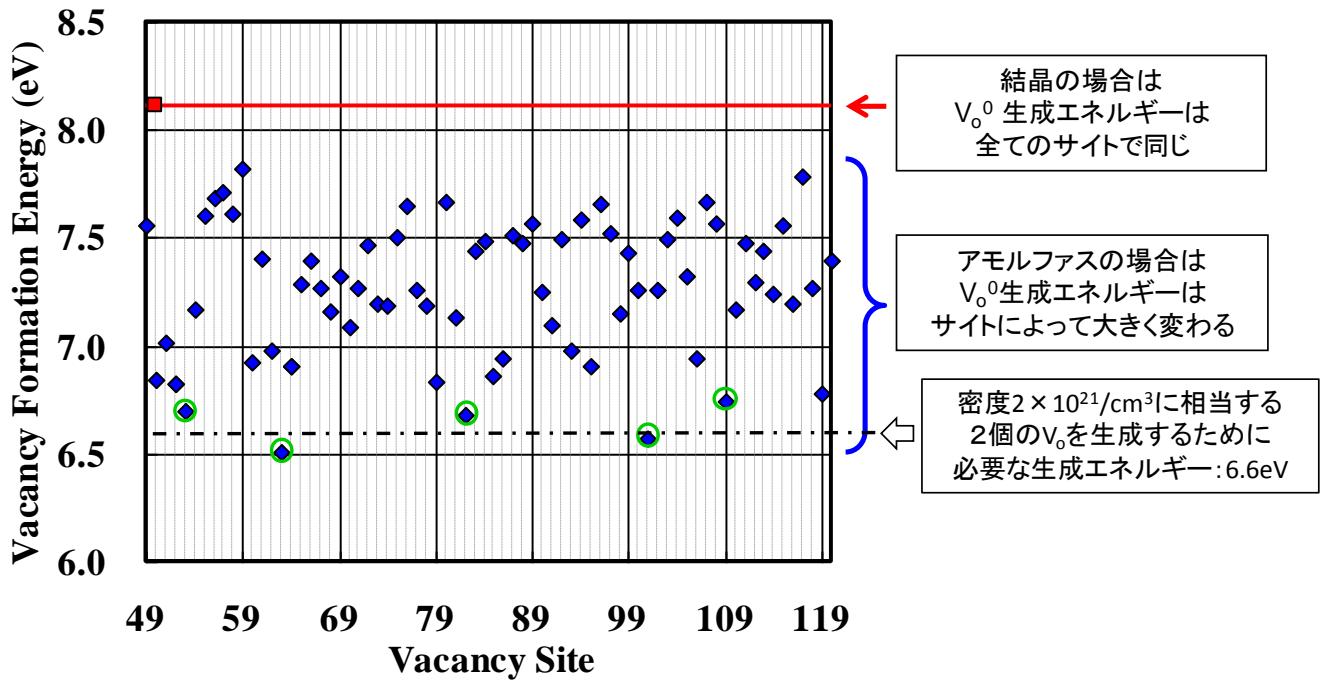


図 3.6 サイト毎の酸素空孔(V_o^0)生成エネルギー計算値(model-G の場合)

V_o は V_o^0 生成エネルギーの小さいサイトに優先して形成されると考えられるため、図 3.6 で緑色の丸枠を付けた生成エネルギーの小さい 5 個のサイトの酸素を欠損させ、それに対応した V_o を図 3.7(a)の model-G のアモルファス・アルミナの原子構造 $Al_{48}O_{67}(V_o^0)_5$ に赤丸で示す。そのバンド構造を図 3.7(b)に示し、電子の分布状態を図 3.7(c)に黄色で示す。 V_o の電子密度(波動関数)が空間的に重なった部分に伝導バンドが形成されるが、電子の重なり具合から、酸素 72 個の 5 個が欠損したと仮定した計算例では、図 3.7(c)に示すように、電子の重なりが過剰であり、酸素 72 個の 2 個の酸素が欠損すれば、 V_o 電子は十分に重なることが読み取れる。2 個の酸素 ($2/72 \times 100 \approx 2\%$) が欠損した場合の V_o 密度は、 $2 \times 10^{21}/cm^3$ になる。結晶に比べてアモルファス構造に V_o が形成され易いことは先に述べたが、バルク全域に $2 \times 10^{21}/cm^3$ の V_o を形成することは困難である。しかし、一般的に粒界や界面に欠陥が形成され易いのと同様に、アルミ陽極酸化膜のセル境界であれば、 $2 \times 10^{21}/cm^3$ 程度の V_o は比較的容易に形成されると考えられる。

動作特性を向上させるためには V_o のエネルギーレベルを制御する必要がある。アモルファス構造では、後述するように、 V_o のエネルギーレベルはサイト毎に異なる。一方、図 3.6 に示すように、 V_o のサイトによって V_o 生成エネルギーが大きく異なる。このことは、 V_o の形成時に与えるエネルギーを制約することによって V_o の形成サイトを規制し、結果的に V_o のエネルギーレベルを制御できることを示唆する。このような制御を陽極酸化で精度よく行うことはできないが、スパッタ成膜であれば、 Al_{10x} 表面に電子ビームを照射して V_o を高密度に形成する際、電子ビームの強度と照射時間によって V_o のエネルギーレベルを制御することができる。従来の不純物半導体の元素ドーピングにおいて、添加元素を選択することによって目的のエネルギーレベルにドナー準位を形成するのと同様な考え方である。

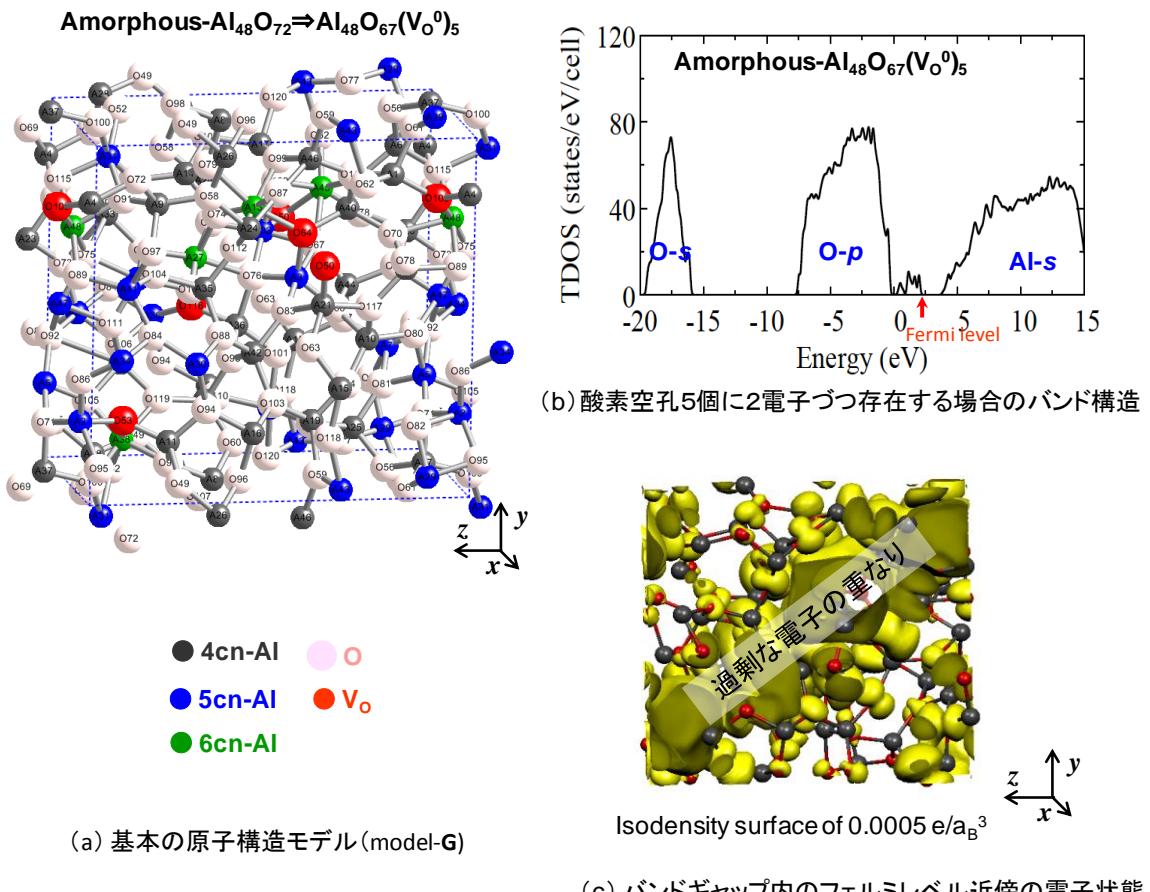


図 3.7 計算生成エネルギーの小さい 5 個の酸素が欠損した場合のバンド構造と電子状態

酸素 72 個の 2 個が欠損するのに必要な生成エネルギーは、図 3.6 から 6.6eV 程度と見積ることができる。陽極酸化膜の Al_{10x} では、陽極酸化電圧を 40V にして亜硫酸の電解液温度を 20°C に保つことによって、結果的に $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 以上の V_o を有する Al_{10x} 膜を作製できたが、スパッタ成膜で Al_{10x} 膜を作製する場合は、改めて必要な V_o の生成エネルギー (6.6eV) に対応したスパッタ条件を見つける必要がある。実験的に求めたスパッタ条件を § 5.4.2 で述べる。

3.5 酸素空準位の電荷による変化と高速応答性の起源

酸素空準位の電子が増減することによる電子状態の変化を知るために、仮想的に model-G の 72 個の酸素を個別に欠損させ、その V_o の電子数を 0→1→2 に変化させた場合、V_o 準位のエネルギーレベルがギャップ内で変化する状況をシミュレートした。

図 3.8 に示すように、V_o のエネルギーレベルが V_o のサイト毎に大きく異なることは、アモルファス構造であることを考慮すれば妥当と考えられる。重要なことは、V_o に電子を注入すると、全てのサイトで V_o のエネルギーレベルが一様に低下し、V_o が空位になると上昇して伝導帯下端に合体する。この現象は、外部から V_o にエネルギーを与えると V_o のエネルギーレベルが減少する Negative-U と呼ばれる。Negative-U は、V_o 電子が増えると Al イオンが V_o に近づく方向に変位し、その構造緩和によって得られるクーロンエネルギーの利得が電子間反発力の Charging Energy を上回る場合に発生する現象である。

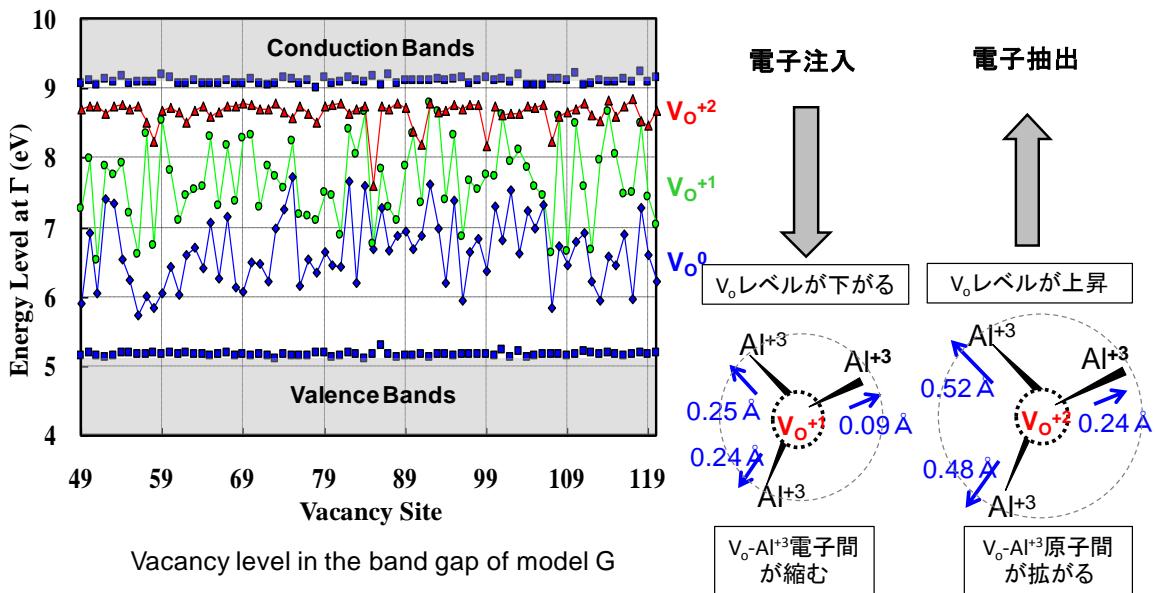


図 3.8 V_o 電子によるギャップ内 V_o 準位のレベル変化 (model-G)

HfO_2 を高誘電体(High-K膜)材料として用いる場合、酸素欠損に起因するNegative-Uによって絶縁破壊することが製造上の問題になり、N雰囲気中でアニール処理することによって酸素欠損の影響を減少させて解決した報告例がある⁵⁾。同様に $Al_{10}x$ -ReRAMの開発初期に、オン動作時にNegative-Uによって過大電流が流れ $Al_{10}x$ 膜が絶縁破壊に至ることが発生した。このようなNegative-Uによるオン動作時の過大電流を防止するため、電流制限ダイオード(Current Regulative Diode:CRD)をオン動作回路に入れてオン電流を制御したI-V特性を図3.9(b)に示す。開発当初のオン電流は図3.9(a)に示す22mAであったが、CRDを用いることによって、図3.9(b)に示すように、 $160\mu A$ に2桁低下し、オン動作によって $Al_{10}x$ 膜が絶縁破壊するトラブルを解消することができた。

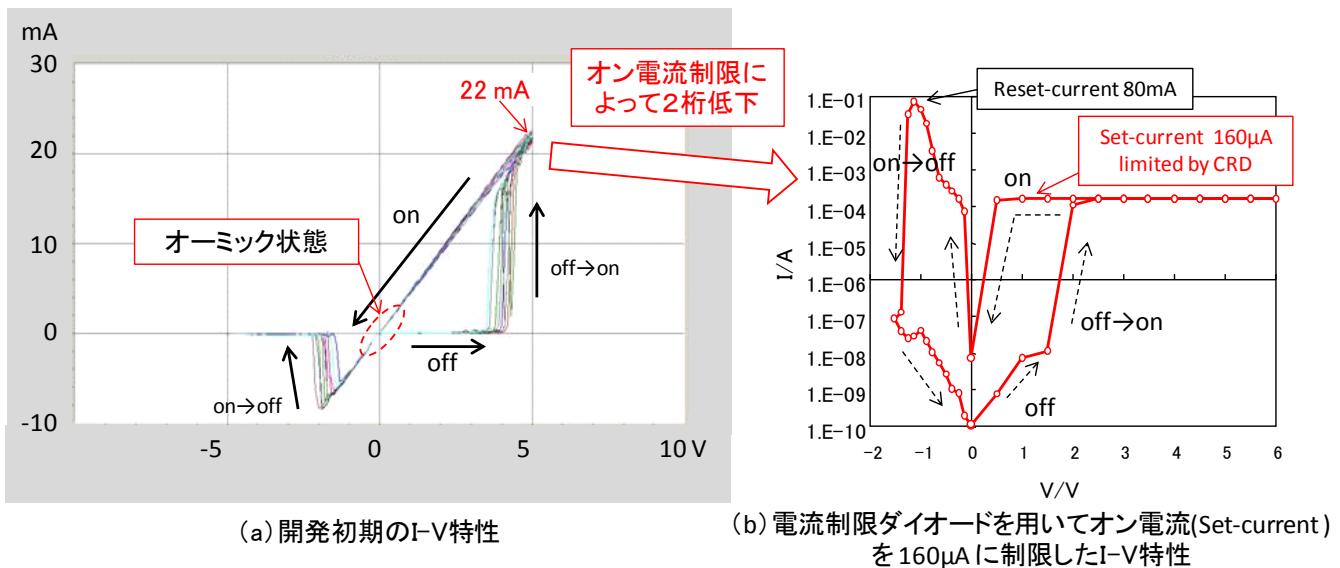


図 3.9 オン電流制限による I-V 特性の変化

(右グラフの縦軸：電流の絶対値を対数表示)

一方、Negative-U による効果として期待されるメモリの高速応答性を確認するために、Al0x-ReRAM 素子にパルス電圧を 50~500ns 印加して素子が高抵抗から低抵抗に変化して素子の電極間の電圧が低下する時間をナノ秒単位で計測するシステムを作製した。パルス電圧は高速パルスゼネレータ (Tektronix 製 AFG3102) を用いて発生させ、図 3.10 に示すモニター画面 (Tektronix 製 Digital Phosphor Oscilloscope) から応答速度を読み取った。図 3.10 のモニター画面に見られるように、5V の矩形パルス電圧を印加すると、素子の電極間の電圧が 5V に上昇した 29.1ns 後に急低下してオン動作することを確認した。

予想外な現象として、矩形パルス電圧の印加後に電圧が一時的に低下する現象(図中↑印)が見られる。この現象が Hicmott の研究対象としたアルミ陽極酸化膜の負性抵抗⁶⁾である。パルス電圧印加後、約 12ns 後に抵抗が低下し始め、オン動作の完了していない↑印のタイミングで一旦高抵抗状態に戻ったのち、再び 29.1ns 後に抵抗が急激に低下してオン状態になる。最初の一時的な電圧低下が負性抵抗と呼ばれる現象であり、2 回目の電圧低下が金属・絶縁体転移によるスイッチングと考えられる。



図 3.10 アルミ陽極酸化による Al0x 膜を用いた Al0x-ReRAM の応答速度

スパッタ成膜した Al0x 膜を用いた Al0x-ReRAM の応答速度は、図 3.11 のように、9.08ns に向上するが、図 3.10 の場合と同様、オン動作する直前の↑印部に負性抵抗が現れる。負性抵抗が発生すると、その時間だけスイッチング動作が遅れ、オン動作の高速応答性が阻害される。更なる高速化のためには、負性抵抗現象の起きないようにする必要がある。

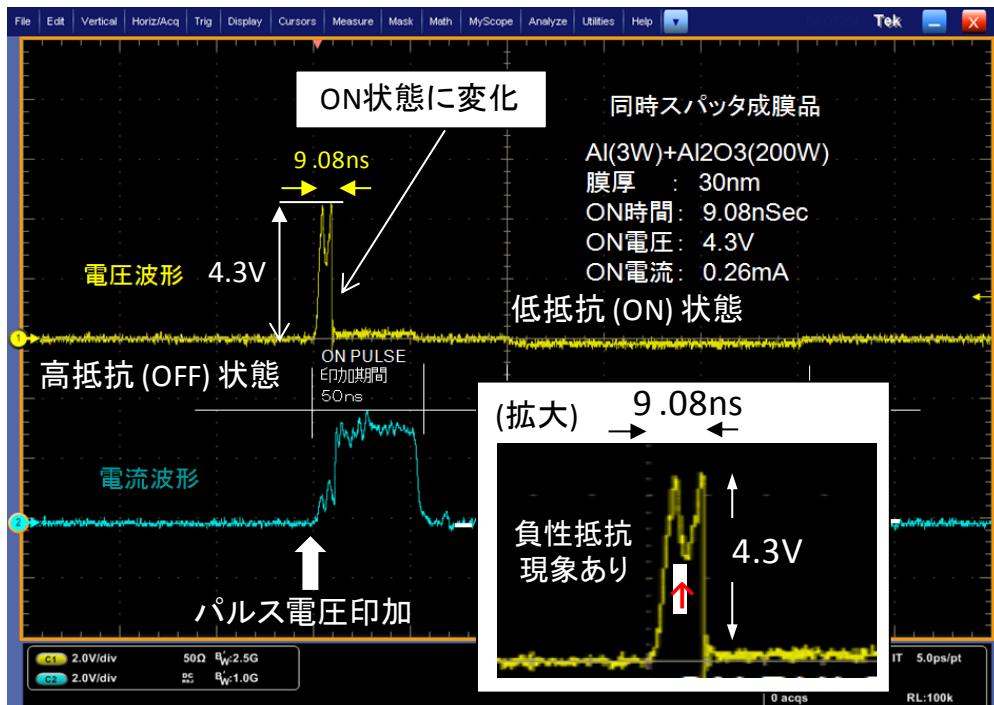


図 3.11 スパッタ成膜した Al₁₀x 膜を用いた Al₁₀x-ReRAM の応答速度

負性抵抗現象の起きる原因として、電圧印加すると電子が V_o に注入されて V_o 電子が増加するが、金属伝導状態に変化しない段階で電流が増加した場合には、 V_o 電子がホットエレクトロン化され、その一部が電極に放出され、増加した V_o 電子が減少し、低下傾向にあった抵抗が元の高抵抗状態に一旦逆戻りする。つまり、オン動作中にオフ機構が働く交絡状態になると負性抵抗現象が起きると考えられる。その防止策として、オン動作中に負性抵抗現象が起きないようにすれば、本来の高速応答性が得られると考えられる。このような負性抵抗現象を回避するために、図 3.12 に示す三角波形のパルス電圧を印加すると、負性抵抗現象が発生しなくなり、5ns でオン状態に変化し、本来の Negative-U 特性による高速応答性が発揮されることが判った。

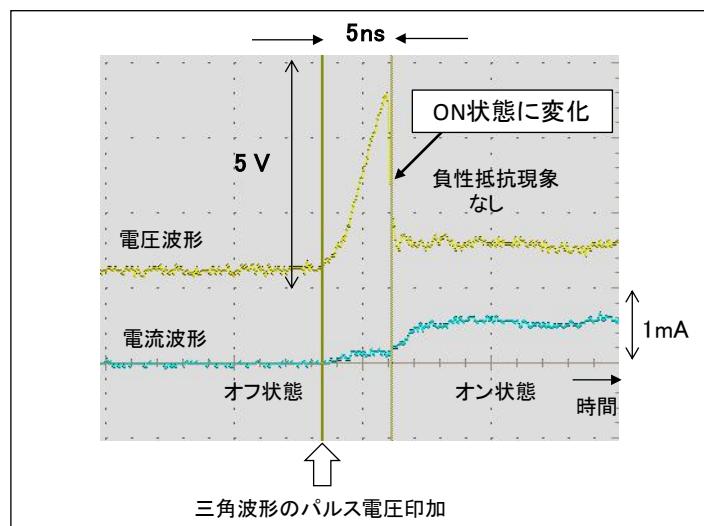


図 3.12 三角波形パルス電圧による Al₁₀x-ReRAM の応答速度 (5ns)

3.6 考察

Al_{10x} -ReRAM の Negative-U 特性は、オン動作時に正のフィードバック機構として機能する。第 1 原理計算によれば、電子が V_o に注入されると、 V_o 近傍の Al イオンに作用するクーロン反発力が減少し、Al イオンが近づく方向に変位して構造緩和する。 Al_{10x} の V_o 準位は空位の状態では伝導帯下端に合体しているが、 V_o に電子が注入されると、レベルが下がってギャップ内準位になる¹⁾。この変化は Negative-U によって加速されて V_o 電子が急増し、 V_o 電子が空間的に重なるとバンドを形成して金属伝導状態(オン状態)になる。金属伝導状態にある電子のエネルギーレベルはギャップ内の深い準位にあるため準安定である。この状態で電流密度が増加すると電子温度が上昇してホットエレクトロンになり、電子が伝導帯に励起されて電位の低い電極に放出され、 V_o 準位が空位になる。空位になった V_o 準位は上昇して伝導帯下端に合体し、ギャップ内の V_o 準位が減少して局在化すると絶縁体(オフ状態)に戻る。空位の V_o 準位は伝導帯下端にあるため、伝導帯を経由したエネルギーの高い電子しか空位の V_o 準位に注入されない。そのためオン動作させるためには、電圧をショットキー障壁以上に増加させて電極から電子を伝導帯にトンネル(電界強化型トンネル) させる必要がある。上記のメカニズムを第 4 章の電子状態の測定によって明らかにする。

従来の半導体では、発光素子等を除き、 V_o のような欠陥はその名前の示すように不具合の原因になるため、可能な限り少なくすることが常識である。結晶では欠陥を高密度に形成しようとしても結晶格子が壊れてしまうが、アモルファス構造のナノ領域であれば 10^{21} 程度の V_o を存在させることができ、 Al_{10x} -ReRAM 電子が出入りすると V_o のエネルギーレベルが上下して V_o が優れた電荷保持サイトになることが判った。フラッシュメモリでは浮遊ゲートに記憶電荷を溜めるが、 Al_{10x} -ReRAM では V_o 電子が記憶電荷になると同時にチャネルを形成し、 V_o 電子の増減によってチャネルが形成・消滅する。 $\S 5.4$ で述べる 3 電極型 Al_{10x} -ReRAM は、フラッシュメモリの浮遊ゲートをなくした素子構造に似ており、 Al_{10x} の抵抗変化膜は記憶電荷保持とチャネル形成の 2 つの機能を担っている。

Al_{10x} -ReRAM は電子の波動関数の重なりの有無によってオン・オフ動作するため、従来の“電子デバイス”と区別して“電子波デバイス”と呼ぶことができる。20 世紀は“電子デバイス”的時代であったが、21 世紀はナノテクによって量子効果が顕在化した“電子波デバイス”的時代が始まるという大局的視点がある。

ReRAM のオン状態の抵抗は電極面積に依存しないことが特徴であり、そのことを根拠にしてフィラメントモデルが提唱されている⁷⁾。同様に、アルミ陽極酸化膜を用いた ReRAM のオン抵抗は電極の大きさを $0.3\text{mm}^2 \sim 25\mu\text{m}^2$ の範囲で変化させても有意差はなかった。その理由は、電流経路を可視化した図 2.8 に示したように、導通する部分は 30nm^2 程度であり、その他の部分は高抵抗の状態で残る。そのために電極サイズが 30nm^2 より大きい場合の抵抗は電極面積に依存しないと考えられる。本研究で用いた設備では 30nm^2 より小さい電極作製ができないため、本論文では電流密度 (A/cm^2) を算出することなく、 $0.3\text{mm}^2 \sim 25\mu\text{m}^2$ の電極の ReRAM 素子の電流値と抵抗値をそのまま用いた。

従来の電子デバイスには類を見ない Al_{10x} -ReRAM の特徴を明確にするため、n 型 Si 半導体と対比した特徴を表 3.1 にまとめた。n 型 Si 半導体では、Si に異元素の P をドーピングすることによって電子を導入してキャリアとして利用するのに対し、 Al_{10x} -ReRAM では、予め

形成した V_\circ に電子を注入してキャリアとして利用する。繰り返し述べたように、 V_\circ に注入された電子が少ない状態では、 V_\circ 電子は局在しており、その準位がやや深いレベルにあるため、 V_\circ 電子は常温では励起されない。 V_\circ 電子は増加した場合にのみ、非局在化して金属伝導するキャリアになる。要約すると、 V_\circ 電子は非局在化/局在化によって金属/絶縁体転移する。その意味において、Al_{10x}-ReRAM は酸素空孔型半導体と言える。

表 3.1 Al_{10x}-ReRAM と n 型半導体の特徴比較

Al _{10x} -ReRAM (酸素空孔型半導体)	n 型 Si 半導体
1) 元素ドーピングによらない電子注入・抽出	元素ドーピングによる電子注入
2) 金属酸化物の酸素空孔(V_\circ)準位を利用	ドーピング元素の不純物準位を利用
3) 電圧によって電子を注入・抽出することによって、 V_\circ 電子を増減させる	ドナー電子は増減できないが、電界によってドナー電子の分布状態を変えて局所的に電子密度を増減させる
4) 深い V_\circ 準位を利用	浅いドナー準位を利用
5) V_\circ 電子が増加し非局在化してキャリアになる。(電子の非局在化/局在化によって金属絶縁体転移して抵抗変化する)	ドナー電子が室温で伝導帯に熱励起されて伝導電子(キャリア)になる

3.7 結言

MDS によって求めたアモルファス Al₂O₃原子構造モデルのうち、密度とバンドギャップの計算値が実績値に近いモデルを選び、そのモデルに V_\circ を導入して電子状態をシミュレーションした。その結果、 V_\circ が 2×10^{21} 以上の高密度に存在する場合は、 V_\circ 電子の増減によって金属絶縁体転移することが判った。このシミュレーション結果は、抵抗の温度依存性の測定によって明らかにした“オン状態の金属伝導とオフ状態のホッピング伝導”を理論的に裏付けることができた¹⁾。Al_{10x} 膜はアルミ陽極酸化膜である必要はなく、高密度の V_\circ を有するアモルファス・アルミナであれば良いことが判った。Al_{10x}-ReRAM は V_\circ 電子の増減によって V_\circ 近傍の Al イオンが構造緩和して起きる Negative-U 特性を有する。そのため、オン動作時にオン電流が過大に増加しないように電流制限する必要のある一方、オン動作が SRAM 並みに 5ns で高速応答することが判った。アルミナ結晶のシミュレーション結果と比較して、抵抗変化膜として用いる Al_{10x} は結晶ではなく、高密度の V_\circ を有するアモルファス構造のアルミナが適していることが判った。今後の課題として、 V_\circ 電子の制御性を高めるためには、 V_\circ のエネルギーレベルを制御する必要がある。その方法として、Al_{10x} 表面に照射する電子線のエネルギーを制御することが考えられる。

本章で得たバンド構造に関する知見は、第 4 章の電子状態の測定によって検証されて動作モデルの根拠になり、第 5 章で述べる Al_{10x}-ReRAM の基本構造を見直す理論的根拠になった。

参考文献

- 1) H. Momida, S. Nigo, G. Kido and T. Ohno: Appl. Phys. Lett. **98**, 042102 (2011).
- 2) T. Iijima, S. Kato, R. Ikeda, S. Ohki and G. Kido *et al.*: Chem. Lett. 34, 9 (2005).
- 3) R. Suzuki, J. Suga and T. Kimoto: 信学技報 **107** (338), 19 (2007).
- 4) K. Jung *et al.*: Appl. Phys. Lett. **90**, 2104 (2007).
- 5) K. Torii, K. Shiraishi and S. Miyazaki: 2004 IEEE, San Francisco 129 (2004).
- 6) T. W. Hickmott: Appl. Phys. Lett. **35**, 2679 (1964).
- 7) H. Akinaga: 応用物理 **81**, 980 (2012).

第4章 Al₁₀x-ReRAMの動作原理

4.1 緒言

第1原理計算で求めたバンド構造を動作モデルの理論的根拠にするためには、電子状態を実際に測定してバンド構造を検証する必要がある。そのために本章では、紫外線光電子分光(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy:USP)、TEM-EELS、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)、放射光吸収スペクトル分析、及び熱刺激電流などによってAl₁₀x膜の電子状態とその変化を明らかにし、第1原理計算によって求めたバンド構造を検証して動作原理モデルを構築する。

4.2 USP、TEM-EELS 及び XPS による電子状態の観測

動作原理モデルを構築するためには、その根拠になるバンド構造を測定によって検証しておく必要がある。USPによってAl₁₀xの価電子帯上端の真空準位からのレベルを測定し、EELSによってAl₁₀xのバンドギャップを測定した。その結果、図4.1(a)に示すように、Al₁₀x膜の価電子帯上端は真空準位から7.8eV下にあり、バンドギャップは図4.1(b)に示すように、6.4eV程度であることが判った。その結果を図4.1(c)にまとめて示す。一方、6.4eVのギャップ内の電子状態に関しては、図4.1(b)に示すようにTEM-EELSではゼロロス・ピークに隠れて検出不能である。そのため伝導帶直下とバンドギャップ内の電子状態を検出する方法として、放射光吸収分光と熱刺激電流の測定を試みた。それらの測定結果は各々§4.3と§4.4に後述する。

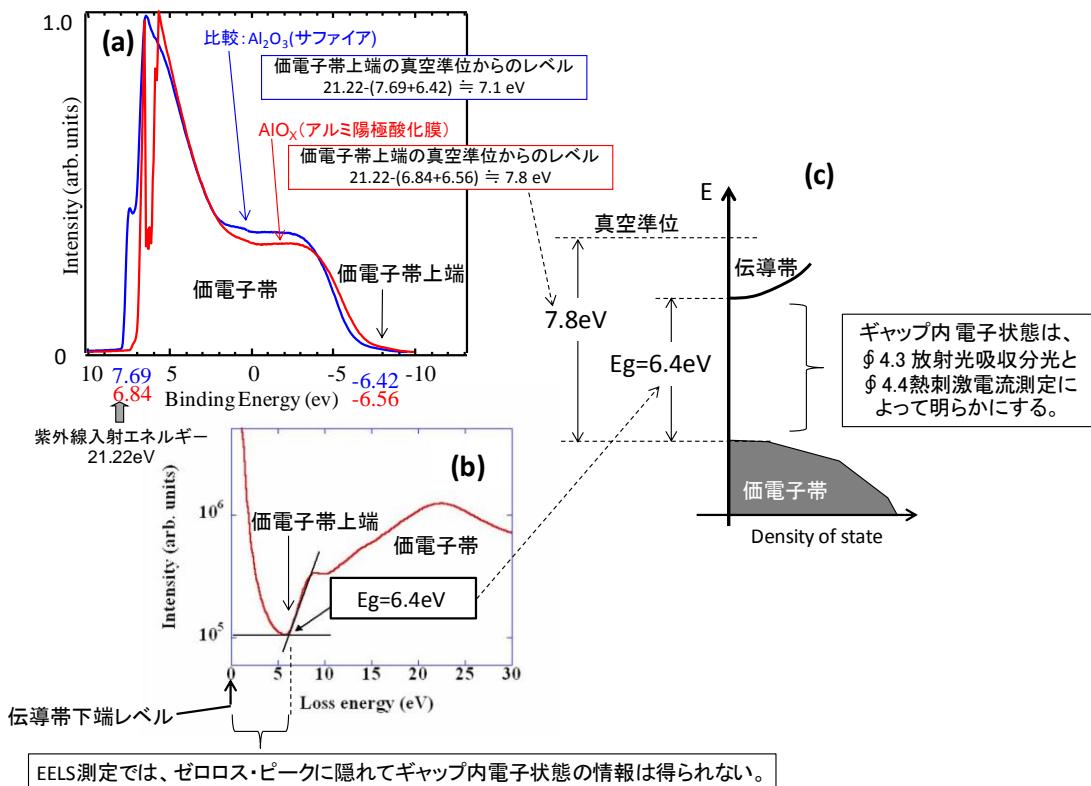


図4.1 Al₁₀xの電子状態 (a)USP (b)TEM-EELS (c)バンド構造

セル境界に V_{o} が局在することは、§ 2.4.1 で既に述べた。本節では、 V_{o} がバンドギャップに及ぼす影響を調べるために、電子線ビームを $1 \text{ nm} \Phi$ に絞って、ナノ領域の TEM-EELS を測定した。その結果、 E_g （バンドギャップ）は、図 4.2(a) セル境界以外の隔壁部では 6.49 eV 、図 4.2(b) セル境界では 6.45 eV 、(c) セル境界の重なった 3 重点では 6.39 eV であり、セル境界ではセル境界以外に比べて $0.04 \sim 0.1 \text{ eV}$ 小さいことが判った。僅か 20 nm 離れた個所のバンドギャップに差のあることは、§ 2.4.5 で明らかにした電流経路がセル境界に形成・消滅していることに符合しており、周囲に比べてバンドギャップの小さいナノ領域に電流経路が形成される理由として妥当と考えられる。

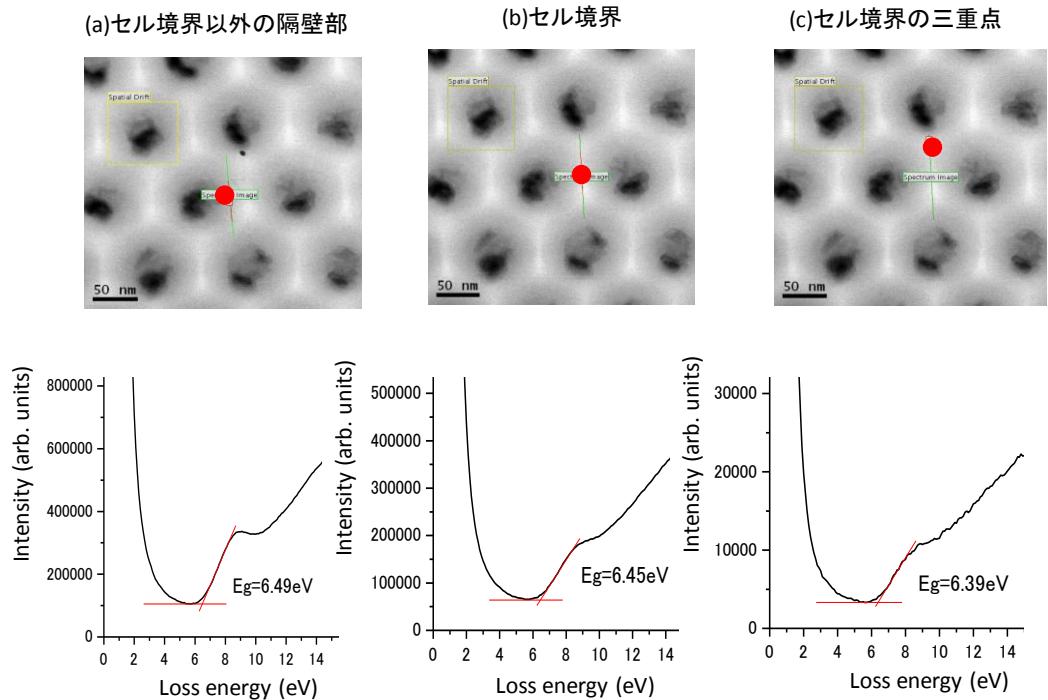


図 4.2 Al_{10x} 膜のバンドギャップ

一方、Al_{10x} 膜の価電子帯上部に関しては、図 4.3 の XPS に示すように、 V_{o} の存在するアルミ酸化膜とアルミナ単結晶に有意差がない。価電子帯では酸素と Al の結合に係わる電子が支配的であり、結合に寄与しない V_{o} 電子の影響は無視できる当然な結果と考えられる。

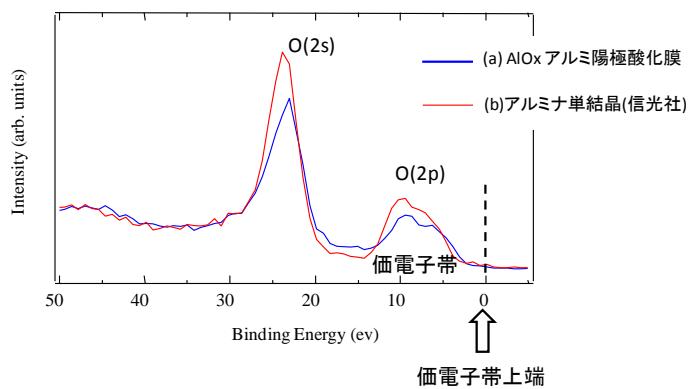


図 4.3 XPS による (a) アルミ陽極酸化膜と (b) アルミナ単結晶の価電子帯上部の観測

同様に、図 4.4 に 印で示すように、アルミ陽極酸化膜の価電子帯上部は計算で求めたアモルファス・アルミニナの電子構造に符合しており、 V_{\circ} 電子は価電子帯の電子構造に影響しないことを確認した。

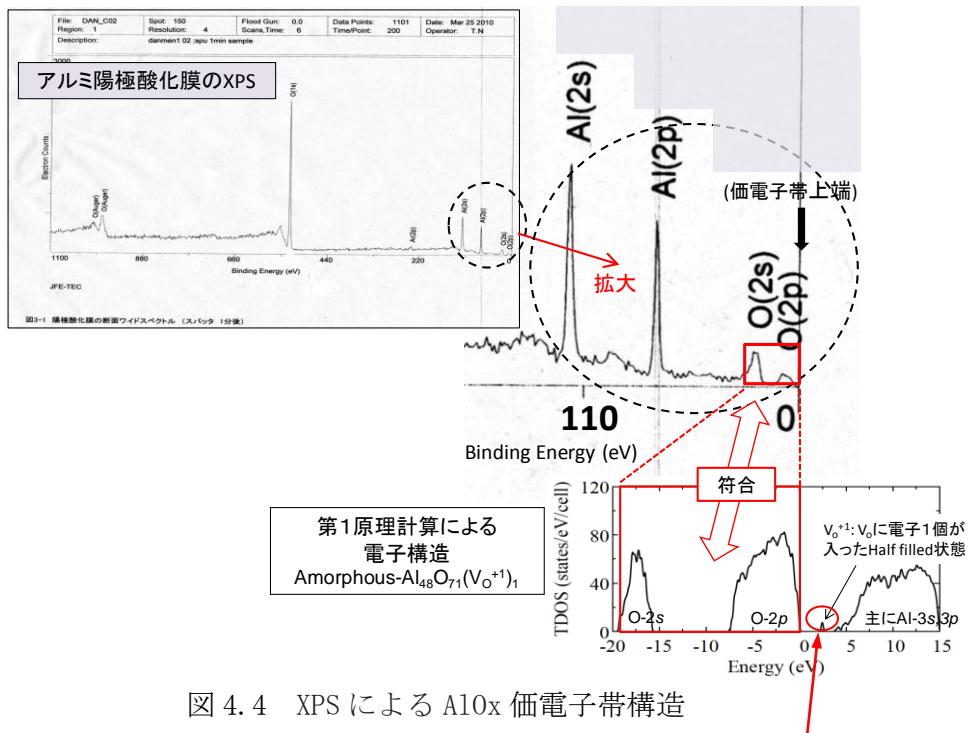


図 4.4 XPS による Al_{10x} 価電子帯構造

放射光吸収スペクトルの非占有電子状態が
電子構造モデルのギャップ内準位に符合

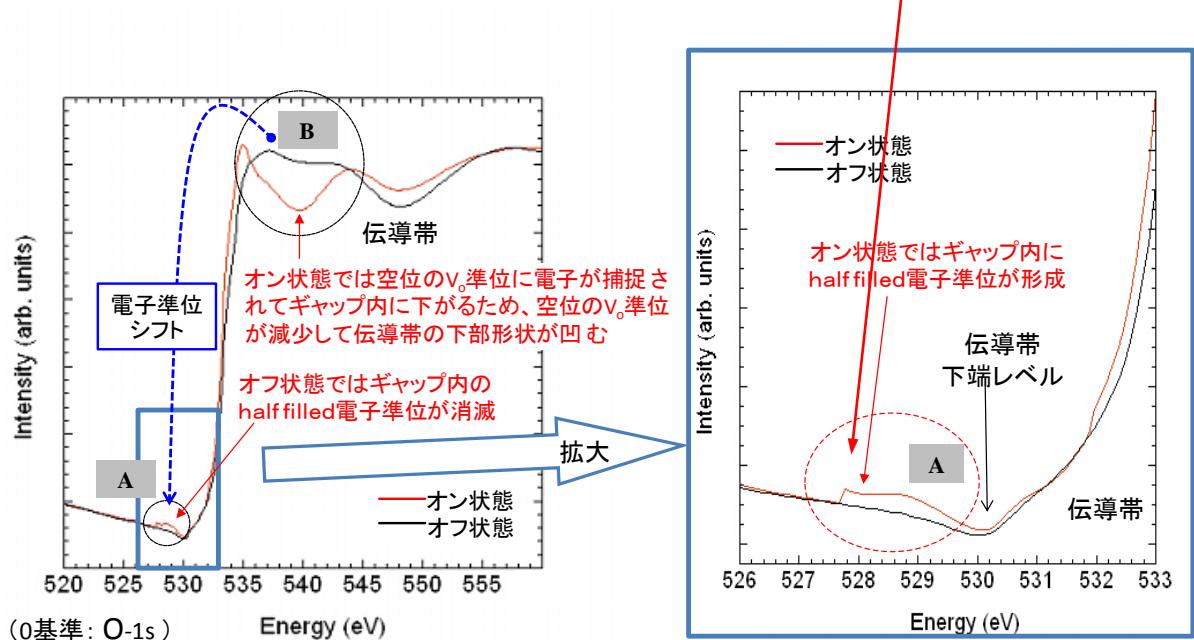


図 4.5 放射光吸収スペクトルによる Al_{10x} 膜の非占有電子状態観測

4.3 放射光による非占有電子状態の観測

前節で述べたように、ギャップ内電子状態はTEM-EELSではゼロロス・ピークに隠れて検出できないため、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設を用いた放射光吸収スペクトル分析によって Al₁₀x 膜の非占有電子状態を観測した。その結果、図 4.5 に示すように、黒い線で示すオフ状態ではギャップ内には電子状態が観測されないが、赤い線で示すオン状態では僅かであるが明確な電子状態が観測された。この電子状態は図 4.4 の赤丸内に示す V_o の Half filled 電子準位を構成する非占有電子状態に該当すると考えられる。

4.3.1 放射光スペクトル分析のサンプル作製

前節のオン・オフ状態における Al₁₀x 膜の電子状態を観測するためには、オフ状態の Al₁₀x 膜とオン状態の Al₁₀x 膜を準備する必要がある。オフ状態の Al₁₀x 膜は陽極酸化膜をそのままサンプルとして使用できるが、オン状態のサンプルは Al₁₀x 膜に電圧印加してオン状態にする必要がある。その際、Al₁₀x 膜表面に金属電極を蒸着すると、金属電極が放射光照射を阻害する。そのため、図 4.6(a) に示す Al₁₀x 膜をオン状態にするプローバー装置を用い、金属電極を蒸着することなく Al₁₀x 膜をオン状態にした。その操作は、図 4.6(b) に示すシーケンスに従って、電流計でオン状態になったタイミングを確認して電圧印加を中断した。図 4.6(b) に示すオン動作電圧が 25V と高い理由は、蒸着した金属電極に比べ、プローブ電極の接触抵抗が大きいためにオン動作電圧が増加したと考えられる。上記の方法で放射光を照射する 5 mm²範囲内の 50 個所をオン状態にすることによって、電子状態がオン状態に変化した個所を多く有する特殊な測定用サンプルを作製した。

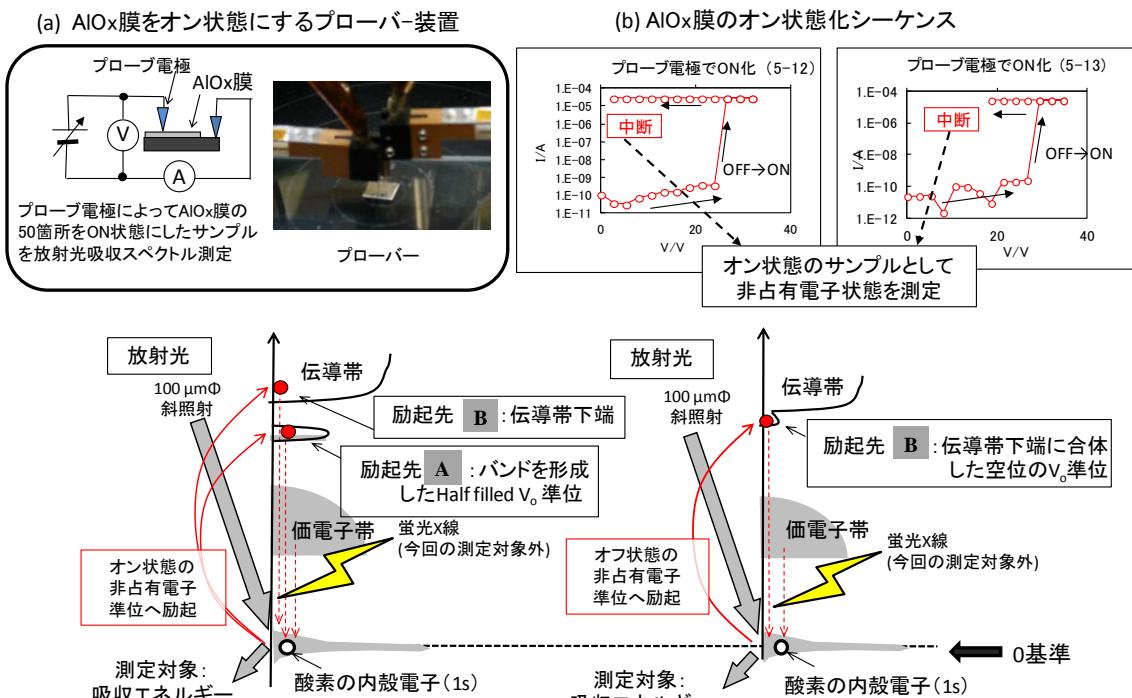


図 4.6 (a) Al₁₀x 膜をオン状態にする装置、(b) Al₁₀x 膜のオン状態化シーケンス、(c) オン状態の O-1s 電子を励起、(d) オフ状態の O-1s 電子を励起

4.3.2 放射光スペクトル分析の有効性

前節で述べたオン状態とオフ状態の Al₁₀x 膜表面に放射光を斜め照射し、放射光によって酸素原子の 1 s 電子を非占有電子状態に励起する。その際に吸収されるエネルギーが励起先のエネルギーレベルに相当し、吸収エネルギースペクトルが非占有電子状態に対応する。非占有電子状態に励起された電子は、エネルギーを失い最終的に元の 1 s 軌道に落ちる。その際に放出するエネルギーを蛍光 X 線として測定することができるが、今回は、測定結果の解釈が一義的な吸収スペクトルを用いた。図 4.6 (c) と (d) に示すように、試料に放射光を照射して酸素原子の内殻電子(0-1s)が励起される際、オン・オフ状態で異なる励起先の非占有電子準位によって吸収エネルギーが変化する測定結果(図 4.5)が得られた。図 4.6(c) と (d) に示す励起先の電子準位 A と B は、図 4.5 の吸収スペクトルの A と B に対応している。

2 回の放射光吸収スペクトル測定によって、EELS ではゼロロス・ピークに隠れて検出できない伝導帯下端近傍の非占有電子状態の変化を高感度に観測できることが判った。今後、V_o バンド変化の描像『オン・オフ状態で V_o 電子準位がギャップ内と伝導帯下部の近傍で可逆的に移動する』ことを直接観測したと考えられる図 4.5 を再現し、価数変化する遷移金属の酸化物^{1), 2)} の複雑さに比べ、価数変化しない典型元素の金属酸化物の放射光吸収スペクトル解析が明快であることを活かし、非占有電子状態のダイナミックな変化を明らかにする必要がある。

4.4 热刺激電流によるギャップ内電子状態の測定

§ 4.2 で述べたように、ギャップ内電子状態は TEM-EELS ではゼロロス・ピークに隠れて検出できない。そのため、熱刺激電流測定(Thermally Stimulated Current : TSC) によって、ギャップ内電子状態を測定した。TSC は絶縁体にトラップされた微量の電子を検出する方法として 30 年前に開発された。近年、フェムトアンペアの電流測定が可能になり、極低温の温度分布の均一化によって熱フローによるノイズが減少し、誘電体や絶縁体以外の高分子や複合電子材料など有機・無機材料を問わない試料の電子、分子、イオン等の挙動を微小電流によって検出する先進的測定技術として利用されるようになった^{3), 4)}。

TSC の測定原理は、図 4.7 に示す電極のついたサンプルをクライオスタットに入れ、He で冷却したのち、一定速度で昇温してギャップ内のトラップ電子に熱刺激エネルギーを与えて非平衡的に伝導帯に励起し、外部回路に流出した微小電流を測定する。測定した電流を温度軸で表したパターンからトラップ電子のエネルギーレベルと電荷量を求める。トラップ電子の活性化エネルギー E_t は 下記の(1)式から求まる³⁾。

$$E_t = k \cdot T_m / \ln(T_m^4 / \beta) \quad \text{--- (1)}$$

$$E = k \cdot T \quad \text{--- (2)}$$

k: ボルツマン定数

T_m : ピーク温度(K)

β : 昇温速度(K/s)

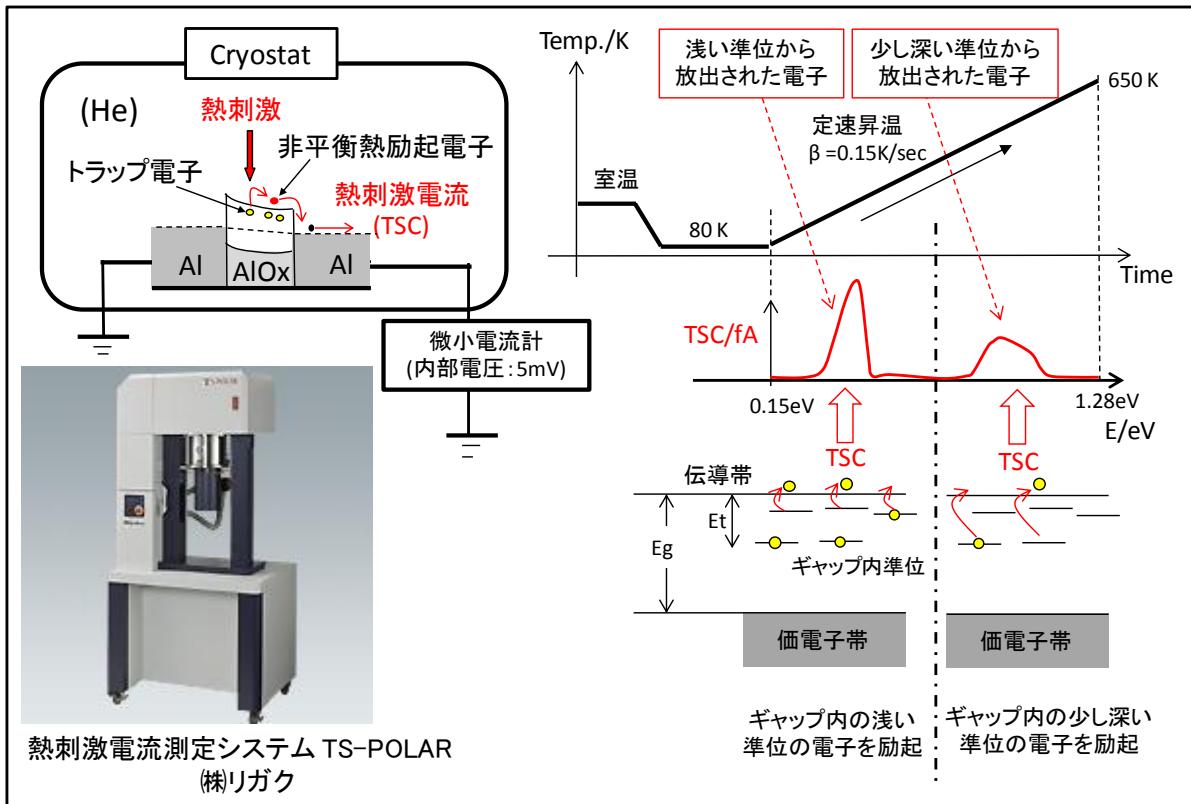


図 4.7 TSC 測定原理と測定装置外観

熱刺激によってトラップ電子が伝導帯に熱励起される現象は、非平衡状態で起きるため、(2)式に示す電子の通常の励起エネルギーに非平衡で発生する確率による熱励起が加わり、(1)式の E_t は(2)式の E の 20 倍程度に増加し、熱刺激電流を発生する。今回の TSC 測定では、試料温度を 80K から 650K に一定速度 (0.15K/sec) で昇温することによって伝導帯下端から $0.15\sim1.28\text{eV}$ のバンドギャップ内にあるトラップ電子(V_o 電子)を検出した。

「抵抗の異なる電子状態はどのようなエネルギー準位にあるか?」という課題は、動作モデルの考察に欠かせない。そのため、抵抗の異なる AlO_x -ReRAM 素子(Sample A, B, C)を作製し、(株)リガクの TSC 測定システム(TS-POLAR)を用いて TSC を測定した。得られた典型的な TSC パターンを図 4.8 に示す。図 3.2 のバンド構造モデルから予想されたように、図 4.8 に示す TSC パターンは、抵抗が低下($5\text{M}\Omega \rightarrow 200\text{K}\Omega \rightarrow 100\text{K}\Omega$)すると、伝導帯下の狭い範囲のエネルギー域($0.15\sim0.41\text{eV}$)の電子状態が急増する。更に抵抗が低下すると、このエネルギー範囲内にバンドを形成して金属伝導状態になる明らかな兆候が伺える。 AlO_x -ReRAM 素子の抵抗変化に対応してバンドギャップ内の電子状態が変化する様子を明らかにしたことによって、第 1 原理計算で求めた AlO_x のバンド構造を検証することができた⁵⁾。

1975 年に化学量論組成のアモルファス・アルミナ膜の伝導帯下 $0.31\sim1.64\text{eV}$ に多くの電子状態が存在することが報告されている⁶⁾。当時、ナノ領域で欠損した酸素を検出する分析精度がなく試料が化学量論組成ではなく、酸素欠損が局在したとすれば、報告されている電子準位は今回の TSC 測定結果に矛盾しない。

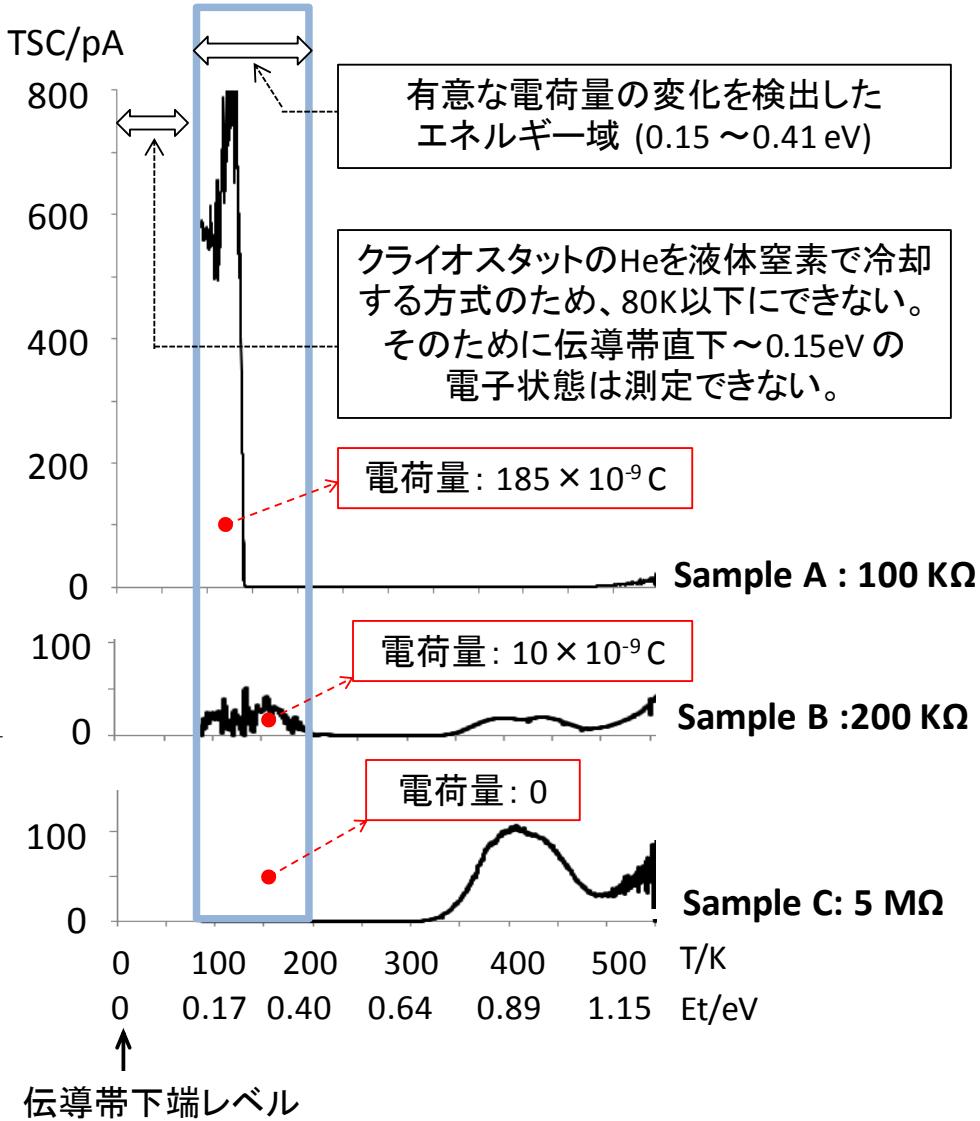


図 4.8 オフ抵抗の異なる Al₁₀x-ReRAM の TSC パターン

アルミ陽極酸化膜の電気物性を体系的に研究した T. Hickmott は、欠陥密度 $10^{19} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ のアルミ陽極酸化膜の伝導帯下 $2 \sim 4\text{eV}$ に存在する不純物バンドによって負性抵抗と同時にエレクトロルミネッセンスが起きることを報告している⁷⁾。このように、アモルファス・アルミナのバンドギャップ内には多くの電子状態が存在することが知られているが、本研究によって、電子状態の変化に連動して抵抗がダイナミックに変化することを初めて明らかにすることができた。

更に、オフ状態で且つ $100\text{k}\Omega$ 以下の電子状態を観測する目的で、数 $10\text{k}\Omega \sim$ 数 $100\text{k}\Omega$ のオフ状態のサンプル作製を試みた。しかし、サンプルは $100\text{k}\Omega$ のオフ状態から一気に 20Ω のオン状態に変化し、目標にした $10\text{k}\Omega$ 以下のオフ状態のサンプルにならなかった。このサンプル作製の失敗は、Negative U による変化は、変化の途中で止められない当然の結果と考えられる。一方、オン状態になった 20Ω の Sample D の TSC は、図 4.9(a) のように、微小電流計の内部電圧(5mV) が印加されるため、オーミックなドリフト電流によって TSC パターンが隠れた異常なパターンになる。

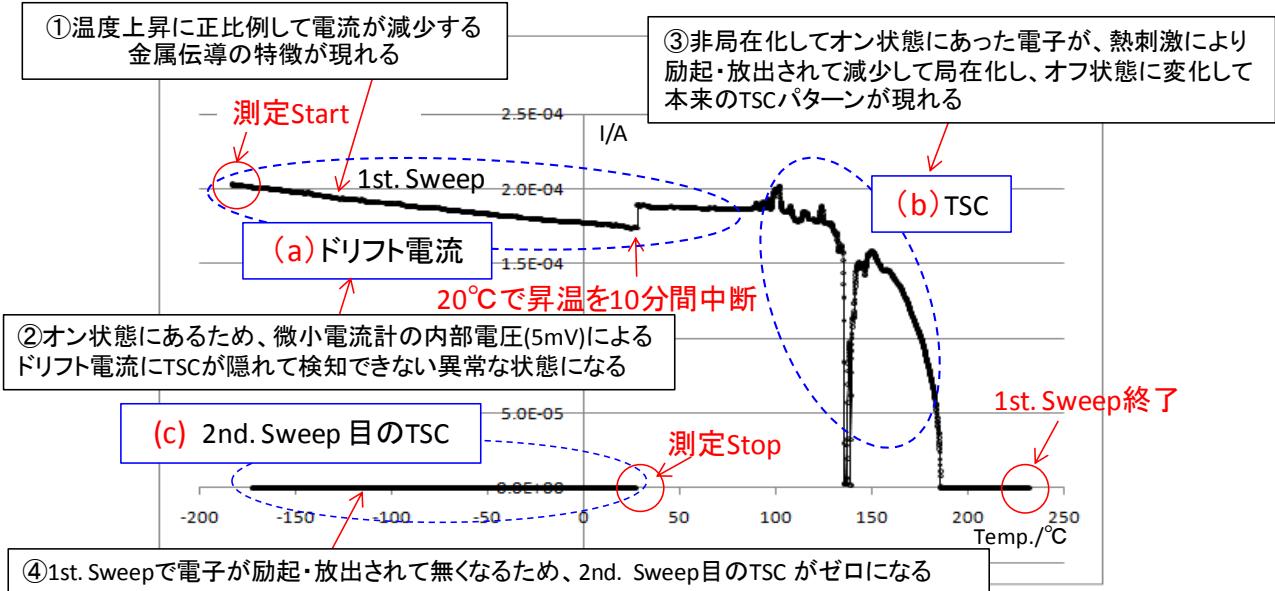


図 4.9 オン状態の AlOx-ReRAM 素子 (Sample D : 約 20Ω) の TSC パターン変化

この状態は測定温度が 80°C に達するまで続き、熱刺激によって電子が励起・放出されて金属伝導状態でなくなると図 4.9 (b) の通常の TSC パターンになる。1 回目の掃引 (1 st. Sweep) によって電子が全て励起・放出されるため、図 4.9 (c) の 2 nd. Sweep では測定の全域で TSC はゼロになる。図 4.9 中の①～④の枠内に示すように、オン状態で観測された TSC パターンは、通常のオフ状態で観測される TSC とは全く異なる変化を示す。

TSC 測定と I-V 測定を連続して行うと、図 4.10 に示すように測定結果が相互に影響し合う。その理由はどちらの測定も電荷量が変化し、その電荷量を互いに引き継ぐためと考えられる。例えば、図 4.10(a) に示すタイミング①で I-V 測定を中止したオフ状態のサンプル ($5M\Omega$) の TSC 測定では、図 4.10(b) の矢印 A のエネルギー域に電子が検出されない。矢印 B にある電子は伝導に関与しない占有状態の電子と考えられる。図 4.10(b) で 2 回目の掃引で TSC がゼロになるのは、矢印 B にあった電子が 1 回目の掃引で熱刺激電流として放出されたためである。I-V 測定のタイミング②で電圧印加を止めたサンプルは、オン状態 (20Ω) であったが、TSC 測定ホルダーに装着する際に電荷の一部がリークし、結果的に $200K\Omega$ のオフ状態になった。このサンプルを TSC 測定すると、図 4.10(c) のように、矢印 A に電子が存在した。このために I-V 測定では、矢印 A の電子によるホッピング伝導が増加し、抵抗が $5M\Omega$ から $200K\Omega$ に低下したと考えられる。矢印 A の電子が増加すると図 4.8 の Sample A の $100K\Omega$ の状態になる。更に矢印 A の電子が Sample A 以上に増加すると、遂には空間的に重なって非局在化し、金属伝導する 20Ω のオン状態になることが推定できる。TSC で観測された電子状態は、電子の増減によって金属絶縁体転移する動作原理モデルの描像と符合しており、アルミ酸化膜に存在する V_{o} の電子的機能によってバンド構造が変化して抵抗変化すると考えられる。アルミ陽極酸化膜はワイドギャップであるが、高密度の V_{o} が存在する場合には、 V_{o} 電子によってギャップ内準位が形成されて伝導度が劇的に変化する特異なワ

イドギャップ半導体になる。つまり、遷移金属でないAlの酸化膜がReRAMの抵抗変化膜として用いることができる原因是、高密度のV_oの電子的機能に起因していると考えられる。

更に、図4.10(c)でTSC測定したサンプルを再びI-V測定すると、図4.10(d)に示すように、TSC測定前のI-V測定では、オン電圧は図4.10(a)の↑印で示す8Vであったが、TSC測定後のI-V測定では、オン電圧は図4.10(d)の↑印で示す22Vに上昇した。このようにオン電圧が大きく増加する理由は、TSC測定ではI-V測定のオフ動作に比べて電子が余分に放出されるためと考えられる。詳しくは、I-V測定では電子が減少して電子が局在化したタイミングで電子の抽出が自動的に止まる。しかしTSC測定では、測定エネルギー域に存在する電子の全てが熱刺激によって放出される。このため、TSC測定の終了後(図4.10(c)③のタイミング)では、矢印Aの電子と矢印Bの電子が全て空になる。そのため、その後のI-V測定では矢印Aと矢印Bの電子を合計した量の電子を注入することになり、オン電圧が上昇すると考えられる。(補足:I-V測定のオフ動作では、矢印Aのエネルギー範囲の電子が減少して局在化すると電子抽出が自動的に止まり、矢印Bの伝導に関与しない占有電子はそのまま残ると考えられる)

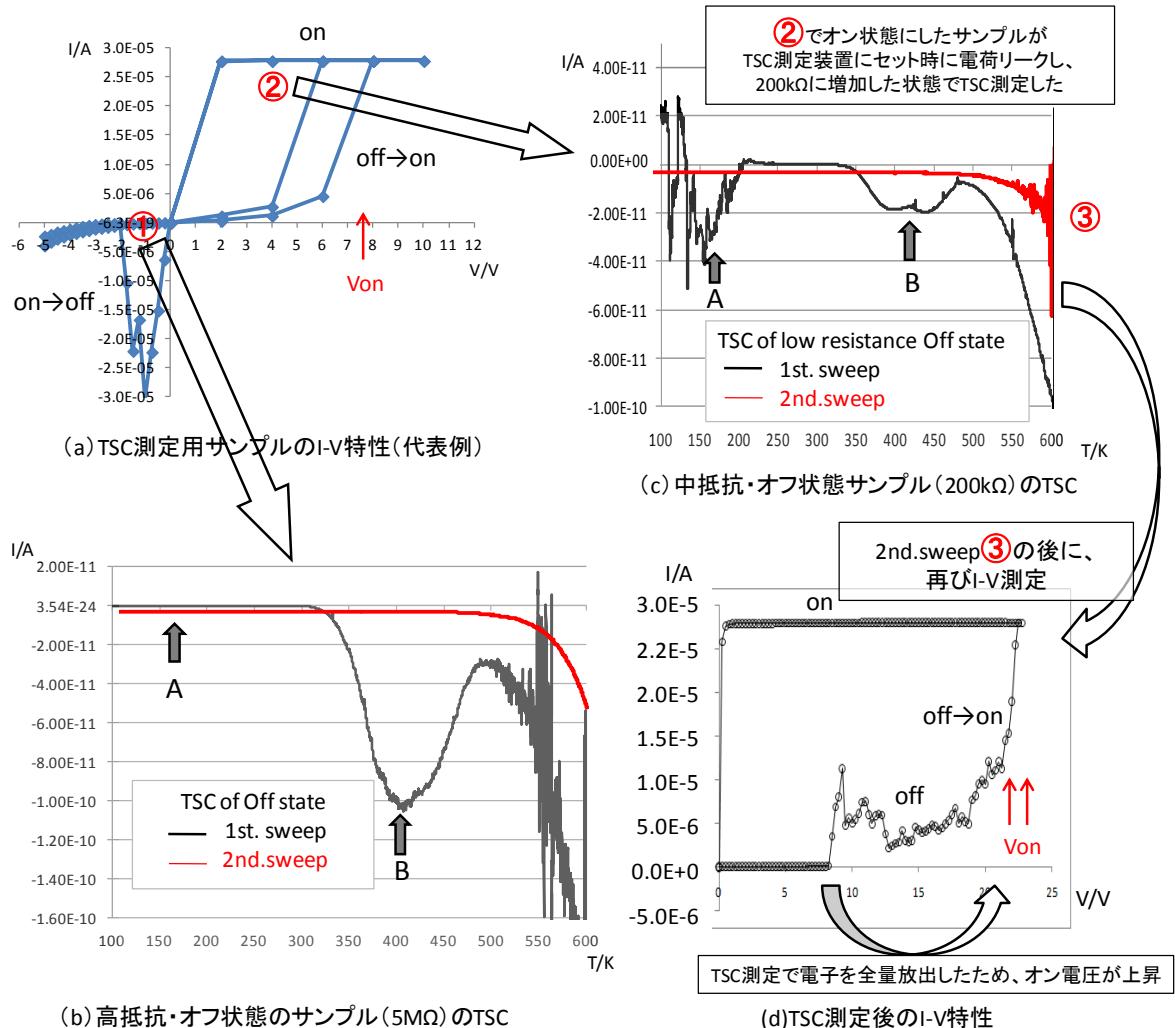


図4.10 AlOx-ReRAM素子のI-VとTSCの連続測定による変化

上記と同様なことが I-V 測定のオン・オフ動作を繰り返す際に起きる。オン動作では、電圧上昇によって電流経路が形成されると低抵抗状態になって実効電圧が低下する。このため、自動的に電子注入が止まるフィードバック機構が働く。特に電流制限ダイオード(CRD)を用いた場合は、オン電流を μ A オーダで精度よく制御することができ、オン動作は比較的容易に安定化することができる。しかし、オフ動作にはフィードバック機構がなく、ホットエレクトロン化によるオフ動作は、オフ動作毎に電子の抽出量が変動することが避けられない。オフ動作で残留する電子の量が変わると、必然的に次のサイクルのオン動作で注入する電子量が変わる。そのため、オン電流を幾ら厳密に制御しても I-V 特性は安定しない。具体例として、図 4.11 に示す 1500 サイクルの I-V 特性では、オン電流は 28μ A に制御されているが、オフ電流が変動する結果、オン電圧が 1~7V と大きく変動している。このようなバラツキは ReRAM の実用化にとって致命的欠点になる。つまり、I-V 特性が不安定になる理由はオフ機構がホットエレクトロンによることに起因しており、I-V 特性を安定化するためにはホットエレクトロンを必要としないオフ機構にする必要のあることが明らかになった。

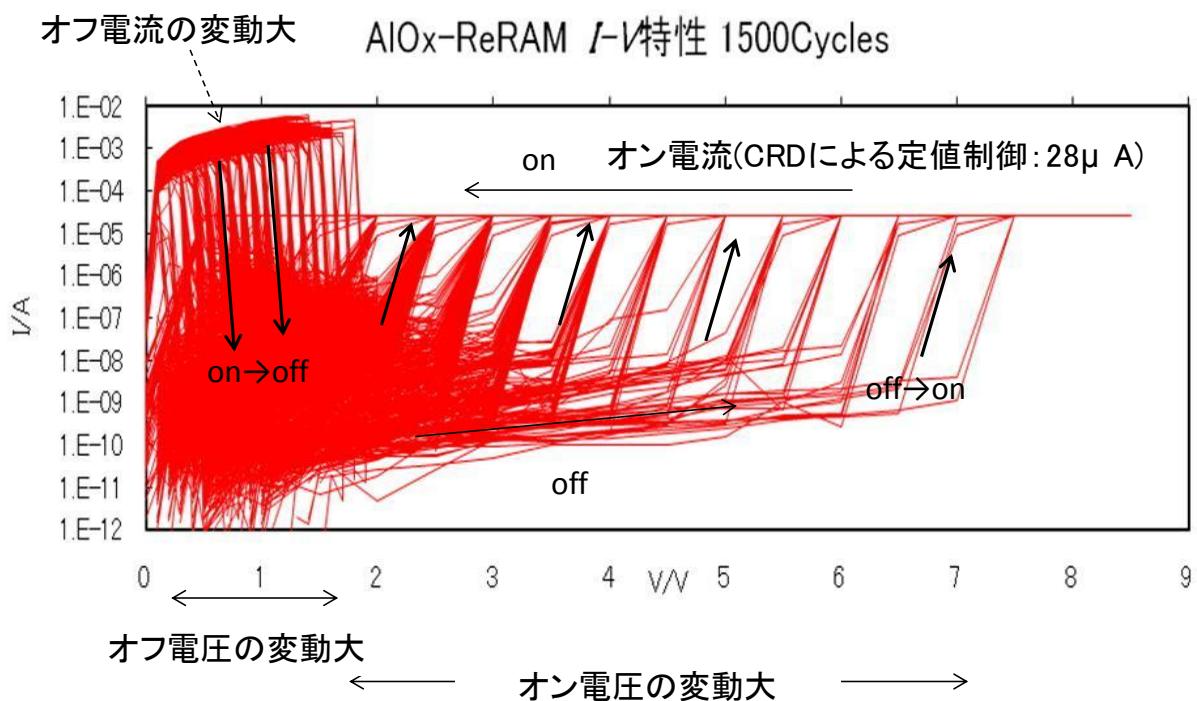


図 4.11 AlOx-ReRAM 素子の I-V 特性(オン電圧変動の特に大きい例)

4.5 メモリ動作に必要な電荷量の推定

メモリ動作に必要な電荷の変化量を知るために、TSC の測定結果を用いて何個の電子が増減すればオン・オフ動作するかを概算する。オフ状態の電荷量は、TSC の有意な変化のあつた伝導帯下 $0.15\sim0.41\text{eV}$ の電荷量から求め、図 4.8 の赤枠内に示した電荷量の値を用いた。オン状態の電荷量は TSC では測定できないため、§3.4 で述べた原子構造モデルから導いた $2\times10^{21}\text{cm}^{-3}$ の V_0 に電子 1 個が入って空間的に重なってバンドを形成する条件と §2.4.5 で述べた代表的な電流経路の断面サイズ($30\text{nm}\phi$) 及び、電流経路の長さに相当する Al₁₀x 膜厚(180nm) を用いて概算した値を表 4.1 の()内に示す。

表 4.1 抵抗変化に関するギャップ内電荷の変化量推定

試作素子の 抵抗	TSC測定で $0.15\sim0.41\text{eV}$ 範囲に 存在する電荷量(nC)	同左 電子数(electrons)
オフ 状態	5 MΩ	0
	200 KΩ	6×10^{10}
	100 KΩ	$115\times10^{10}*^*$
オン 状態	20 Ω (原子構造モデルによる推定値) (0.1)	$(6\times10^8)^{**}$

TSC から求めたオフ状態の電子数は、試作素子の電極サイズ($0.3\text{mm}\phi$)を $1\mu\text{m}\phi$ に補正すると、表 4.1 に示す $115\times10^{10}*$ が 5 衍低下して 10^7 オーダになり、DRAM の電子数変化(10^5 オーダ)に近づく。一方、原子構造モデルから求めたオン状態の電子数(6×10^8)**は、電流経路の全長から求めたが、実際は電流経路の 1 個所でも電子の重なりが途切れるとオフ状態になる。つまり、長さ 180nm の電流経路の一部の 20nm 程度がオン・オフ動作によって変化し、残りの部分は変化しないとすれば、オン・オフ動作に必要な電子数の変化は 1 衍低下して 6×10^7 になり、TSC で求めた 10^7 オーダと同等になる。仮に電極サイズを $0.1\mu\text{m}$ にすれば、更に 2 衍低下して DRAM 並みの電子(10^5 オーダ)の増減によってメモリ動作すると推定でき、省電力型不揮発メモリになることが期待できる。

本章のまとめとして、バンド構造モデルとそれを検証した TSC 測定結果を図 4.12 に示す。 V_0 に電子の存在しないオフ状態を図 4.12 の左側半分にまとめ、図の右側半分に電子が V_0 に存在するオン状態を対比して示す。 V_0 に電子が注入されると左側の状態から右側に変化し、 V_0 から電子が抽出されると右側の状態から左側に変化する。

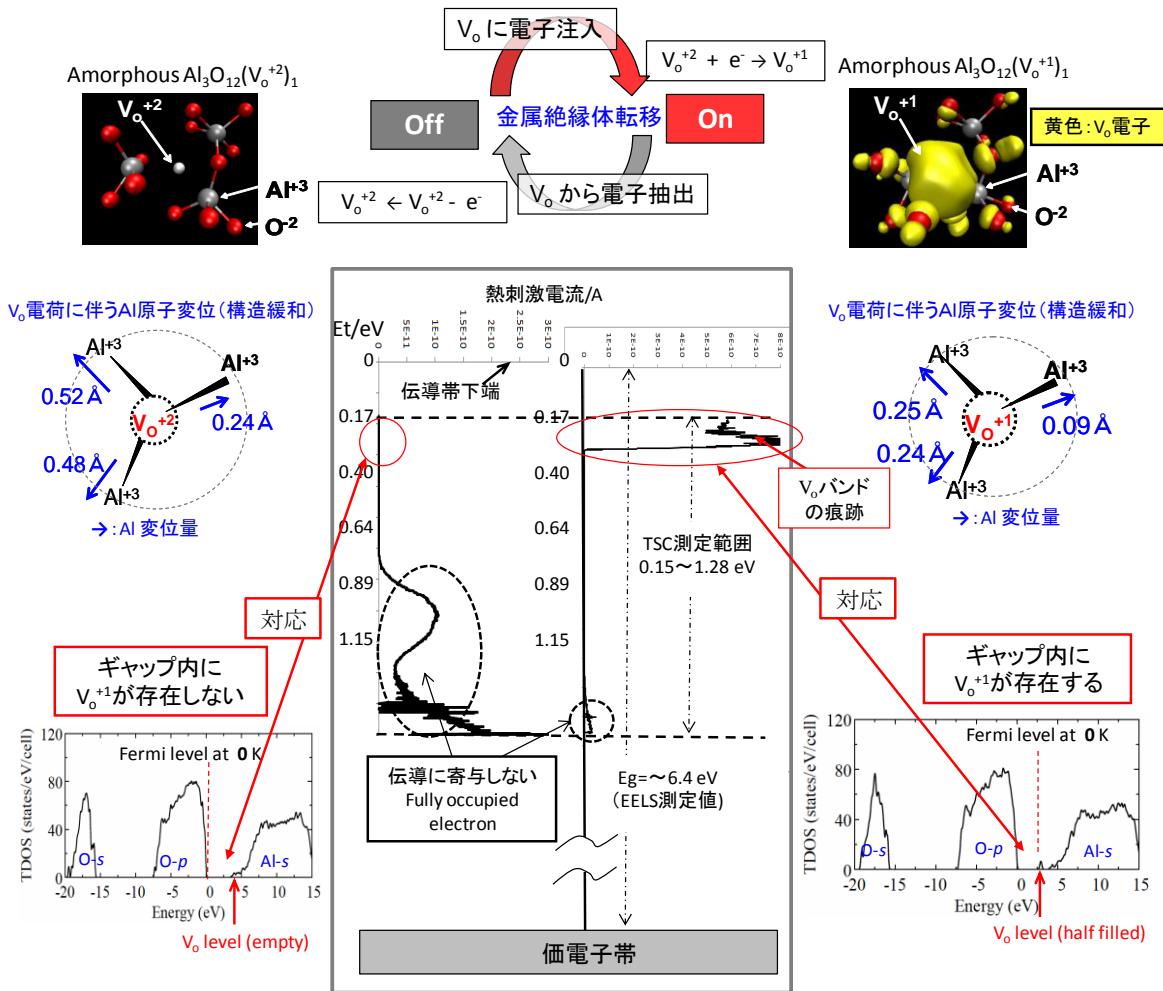


図 4.12 第1原理計算によるバンド構造モデルと TSC によるギャップ内電子状態

4. 6 電荷保持性能の評価

次世代メモリには、記憶電荷のリテンションタイム(保持時間)が 10 年以上であることが求められる。Al₁₀x-ReRAM のリテンションタイムを評価するため、素子を通常の使用温度より高い温度に保持し、オン状態の抵抗値の経時変化を測定する加速テストを行っている。室温で電圧印加して素子をオン状態にした後、図 4.13(a) に示すように、150°C の管状電気炉内に保持し、1 分毎に 3mV を印加して抵抗値の経時変化を測定する。120 日経過後の抵抗の上昇率は 1.2% であり、測定は継続されている。単純な外挿では、10 年以上のリテンションタイムが期待される。このように高い電荷保持性能は、記憶電荷が伝導帯下端からかなり深いレベル(0.15~0.41eV)にあるためにエネルギー的に安定である原理的な特長と考えられる。

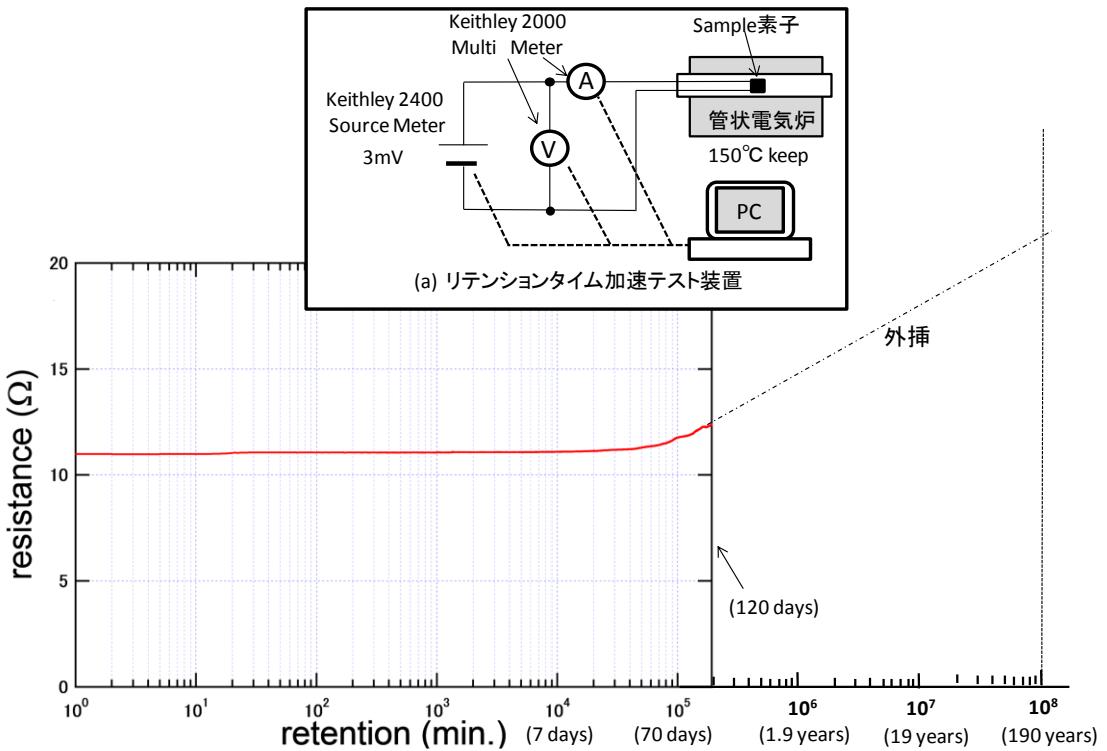


図 4.13 記憶電荷のリテンションタイムの加速テスト(測定継続中)

4.7 考察

動作原理の解明が遅れた一因として、変化がバルク領域でなくナノ領域で起きるため、有意な変化量を検出することが困難で、各種イメージによる多くのモデルが提示されたことが挙げられる。このような場合、理論計算で予想したナノ領域の変化を電流などの包括的信号として捉えて検証する方法が有効である。具体的に本研究では、第1原理計算によって求めたバンド構造をTSC測定によって検証し、動作原理解明の突破口を開いた。近年、酸化物エレクトロニクス分野は飛躍的に進歩し、状況が変わった。例えば、従来の電子構造解析では、原子構造の判明していないアモルファス構造には第1原理計算を適用することはできなかった。しかし、分子動力学シミュレーションによって結晶構造から導いたアモルファス構造モデルを用いた電子構造の解析が可能になった。つまり、既知の結晶構造を初期データとし、内部エネルギーを構造安定性の指標パラメータとして合理的にアモルファス構造を導き出すことができる。この手法によって、密度と配位数、バンドギャップが実測値に近いアモルファス・アルミナの原子構造モデルを作成した。アルミ陽極酸化膜にV_oが高密度に存在することを根拠に、原子構造モデルにV_oを導入し、V_o電子を増減させたシミュレーションによって有意なバンド構造を導き出した。V_oバンドモデルのポイントは、電極からV_oに電子が注入されると、V_o電子の増加によってV_o電子が非局在化し、ギャップ内にV_oバンドを形成して金属伝導するオン状態になる。V_oバンドから電子が抽出されると、V_o電子が局在化してV_oバンドが消滅してオフ状態になることである。

本論文の重要なポイントであり、J. Appl. Phys.に発表した“電子の注入・抽出によってV_oバンドが形成・消滅して金属絶縁体転移する”V_oバンドモデルを図4.14に引用する⁶⁾。

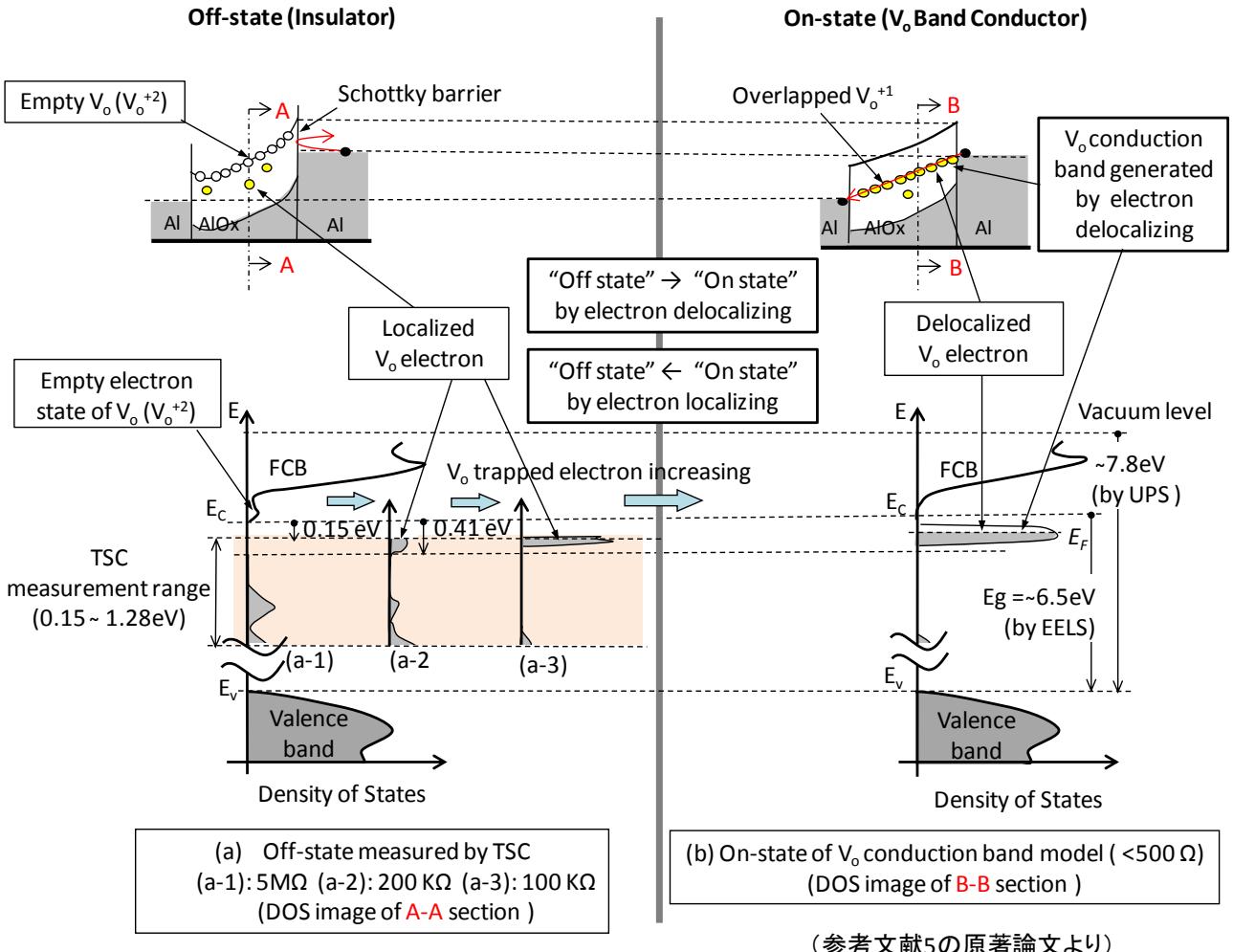


図 4.14 第1原理計算とTSCに基づくAl₁₀x-ReRAMのVO₂バンドモデル

図4.14左側に(a)Off-stateの電子状態を示す。バンドギャップ内に電子の存在するVO₂⁺¹が局在し、大半のVO₂は電子の存在しないVO₂⁺²であり、伝導帯下端に合体している。図4.14(a)にA-A矢視の電子状態密度(Density of State:DOS)のイメージを示す。伝導帯下端から0.15～1.28eV範囲の電子状態は、素子の抵抗が5MΩ(a-1)から100KΩ(a-3)に変化と共に大きく変化し、抵抗が100KΩに低下した状態では0.15～0.41eV範囲の電子が急増する。この状態に更に電子が注入され、VO₂⁺²がVO₂⁺¹になってVO₂⁺¹が増加すると、VO₂⁺¹が非局在化してギャップ内にVO₂バンドを形成し、図4.14右側に示す(b)On-stateの電子状態になると想る。このように、Al₁₀xに電子が注入・抽出されてVO₂⁺¹が増減するとVO₂⁺¹が局在化・非局在化することによってオン・オフ状態が切り替わる。つまり、VO₂⁺¹の局在化・非局在化によって金属・絶縁体転移が起きるVO₂バンドモデルがAl₁₀x-ReRAMの動作原理を説明するモデルである。

VO₂バンドがギャップ内の深いレベルに形成されるため、記憶電荷の保持性能が高いことが期待される。不揮発メモリには10年以上のリテンションタイムが求められてきたが、特殊な分野では、リテンションタイムを100年以上にする長期記憶のニーズがある。今まで顧み

られなかつた V_o を記憶電荷の保持サイトとして利用する本技術によって、ロゼッタストーンをイメージする超長期記憶メモリの突破口が見えてきた。

4. 8 結言

第1原理計算によって導いたバンド構造は、UPS、EELS、XPS、TSC によって測定した電子状態に符合し “電子の注入・抽出によって V_o バンドが形成・消滅して金属絶縁体転移する” V_o バンドモデルの電子状態を検証することができた⁶⁾。

アルミ酸化膜は 6.4eV 程度のワイドギャップ絶縁体であるが、 V_o が高密度に存在し、 V_o に電子を注入・抽出するとバンドギャップ内にバンドが形成・消滅する特異なアモルファス半導体になる。他の ReRAM では遷移金属酸化膜を用いるのに対し、本技術では典型金属の Al 酸化膜を用いることのできる理由は、アルミ酸化膜に存在する V_o の電子を増減させることによってバンド構造が変化して金属絶縁体転移するために抵抗変化膜として機能することが明らかになった。

オフ動作を安定化するためには、ホットエレクトロン化の不要なオフ機構にする必要のあることが判り、素子構造の見直し指針が得られた。更に、電極寸法を $0.1 \mu m$ 程度にすれば、 10^5 個程度の電子の増減によってオン・オフ動作することが試算され、DRAM 並みの僅かな電子の増減によって動作する省電力型不揮発メモリになる可能性のあることが判った。続いて、リテンションタイムの加速テストにより、電荷保持性能が高いことが判り、バンドギャップの深い準位を記憶電荷の保持サイトに利用する原理的優位性が明らかになった。

参考文献

- 1) M. Kubota, K. Takada, T. Sasaki, H. Kumigashira *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 012508 (2004).
- 2) M. Kubota, T. Arima, Y. Kaneko, J. P. He, X. Z. Yu and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **92**, 137401 (2004).
- 3) T. Hino, K. Tanaka, M. Iwamoto *et al.*: 電気学会技術報告 **194**, 1 (1985).
- 4) T. Matsushima, Y. Masayuki and C. Adachi: Appl. Phys. Lett. **91**, 103505 (2007).
- 5) S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato *et al.*: J. Appl. Phys. **112**, 033711 (2012).
- 6) V. F. Korzo and V. N. Chernyaev: Thin Solid Films, **34**, 381 (1975).
- 7) T. W. Hickmott: J. Appl. Phys. **100**, 083712 (2006).

第5章 Al₁₀x-ReRAM の新型基本構造

5.1 緒言

第4章で述べたように Al₁₀x-ReRAM では、V_o電子が増減することによるメモリ動作であるため、酸素イオンの移動を伴う遷移金属酸化物の ReRAM に比べ、耐久性が本質的に高いことが期待される。しかし、実用化した Ta₀系 ReRAM のメモリ書換え可能回数が 10⁶に達しているのに対し、本技術の Al₁₀x-ReRAM の書換え可能回数は 10⁴に過ぎない。本技術の試作が実験室レベルで行われたことを考慮しても耐久性に課題のあることは否めない。本章では、耐久性を実用レベルに高めるために、Al₁₀x-ReRAM の基本構造を見直し、ホットエレクトロンの発生しないオフ機構の MIS 型 ReRAM を試作し、その効果を確認する。更に、アルミ陽極酸化膜をスパッタ Al₁₀x 膜に変更することによって可能になった 3 電極型 Al₁₀x-ReRAM の基本特性を確認し、DRAM 並みのメモリ書換え可能回数 10¹⁵を目指す開発計画を立案する。

5.2 MIM 型 Al₁₀x-ReRAM 素子

Al₁₀x-ReRAM 素子は ReRAM の基本とされている MIM 型構造の素子である。図 5.1(a)に示す Al/AI₁₀x/Al 構造は、アルミ陽極酸化膜のアルミ地金をそのまま下部電極とし、厚さ 180nm のアルミ陽極酸化膜の表面にアルミ金属を蒸着して上部電極とした MIM 型構造である。

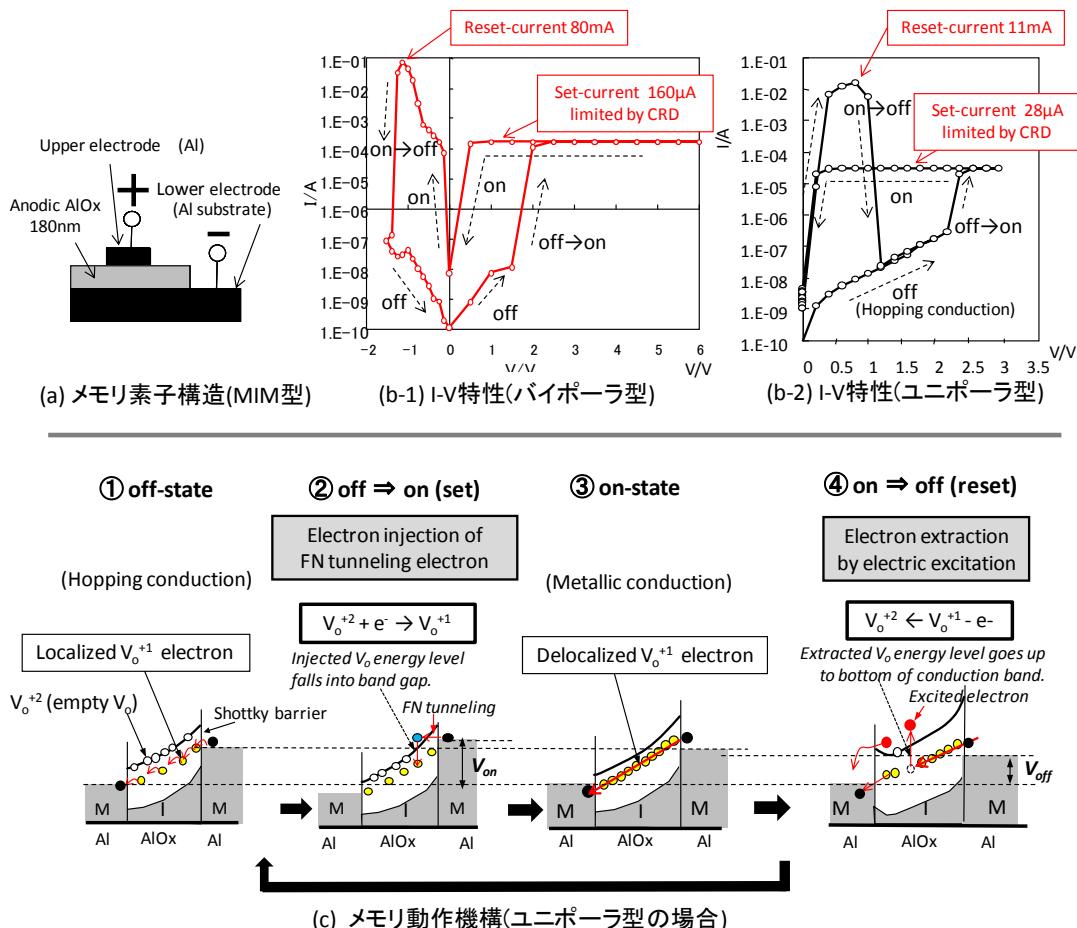


図 5.1 MIM 型 Al₁₀x-ReRAM の (a) 素子構造、(b) I-V 特性、(c) メモリ動作機構
(b-1) : バイポーラ動作の電流絶対値を対数表示、(b-2) : ユニポーラ動作の電流を対数表示

上記のMIM型素子をバイポーラ動作させると、図5.1(b-1)のように、典型的なReRAMのI-V特性を示す。電流制限ダイオード(CRD)によってオン電流(セット電流)を $160\mu A$ に制限して2Vでオン動作させ、CRDをバイパスさせて逆電圧を印加すると80mAのオフ電流(リセット電流)が流れオフ動作する。図5.1(b-2)に示すユニポーラ動作では、オン電流を $28\mu A$ に制限すると、オフ電流は11mAに減少する。実用化するためには、オフ電流を更に低下させて1mA以下にする必要がある。MIM型ReRAMのオフ動作機構は、図5.1(c)の④に示すホットエレクトロン化した電子(●)が励起・放出され、部分的に電子の重なりが途切れることによって起きると考えられる。つまり、オフ動作にはホットエレクトロン化が必要なため、オフ電流をオン電流より小さくすることは原理的に出来ない。素子を微細化して電極サイズを最適化しても、ホットエレクトロン化が耐久性に悪影響を及ぼす基本的弱点が解消されないと考えられる。

5.3 MIS型Al₁₀x-ReRAM素子

オフ電流を低下するために、ホットエレクトロン化を必要としないオフ機構にする。そのため、ReRAMの基本構造とされてきたMIM型の電極の一方をAl金属からp型Siに変え、逆電流をブロックすることによって電界で電子を抽出するMIS型Al₁₀x-ReRAMを開発した。

具体的には、p⁺-Si基板上に50nm厚さに真空蒸着したAlの全てを陽極酸化することによって、p⁺-Si基板上にAl陽極酸化膜を形成した2層構造を作製し、その表面にAl蒸着して上部電極とし、図5.2(a)に示すAl/Al₁₀x/p⁺-Si構造のMIS型Al₁₀x-ReRAMを試作した¹⁾。

この素子をバイポーラ動作させると図5.2(b)に示すように、CRDによって $28\mu A$ に電流制限してオン動作させ、逆電圧を印加するとオン電流より小さい $7\mu A$ でオフ動作した。

オン動作は、図5.2(c)②に示すように、オン電圧の上昇によってショットキー障壁を電界強化型(Fowler-Nordheim:FN)トンネルした電子(●)がV_oに注入されて非局在化して金属伝導状態になる。このオン動作はMIM型ReRAMと同じである。一方のオフ動作は、図5.2(c)の④に示すように、逆電圧によってp⁺-Si/Al₁₀xの接合面に空乏層が発生し、その内部電界によってV_o電子(○)を電界抽出するため、MIM型のように、電子をホットエレクトロン化する必要がなくなり、オフ電流を3桁以上低下(80mA、11mA→ $7\mu A$)することができた。この結果から、オフ動作の基本反応【V_o⁺²←V_o⁺¹-e⁻】を電界抽出によって行う効果の大きいことが判った。

しかしながら、図5.2(c)の②のオン動作【V_o⁺²+e⁻→V_o⁺¹】時の電圧によってp型SiのボロンがAl₁₀x膜のV_oに拡散するために経年劣化すること、加えて2電極構造では、抵抗変化膜を貫通する電流による経年劣化が避けられず、メモリ書換え可能回数10¹⁵を目指す挑戦的な開発計画にとって、致命的弱点になることが判った。そのため、オン動作に悪影響を与えることなくV_o電子を電界抽出するオフ機構として、次節で述べる3電極型Al₁₀x-ReRAMを新たに開発することにした。

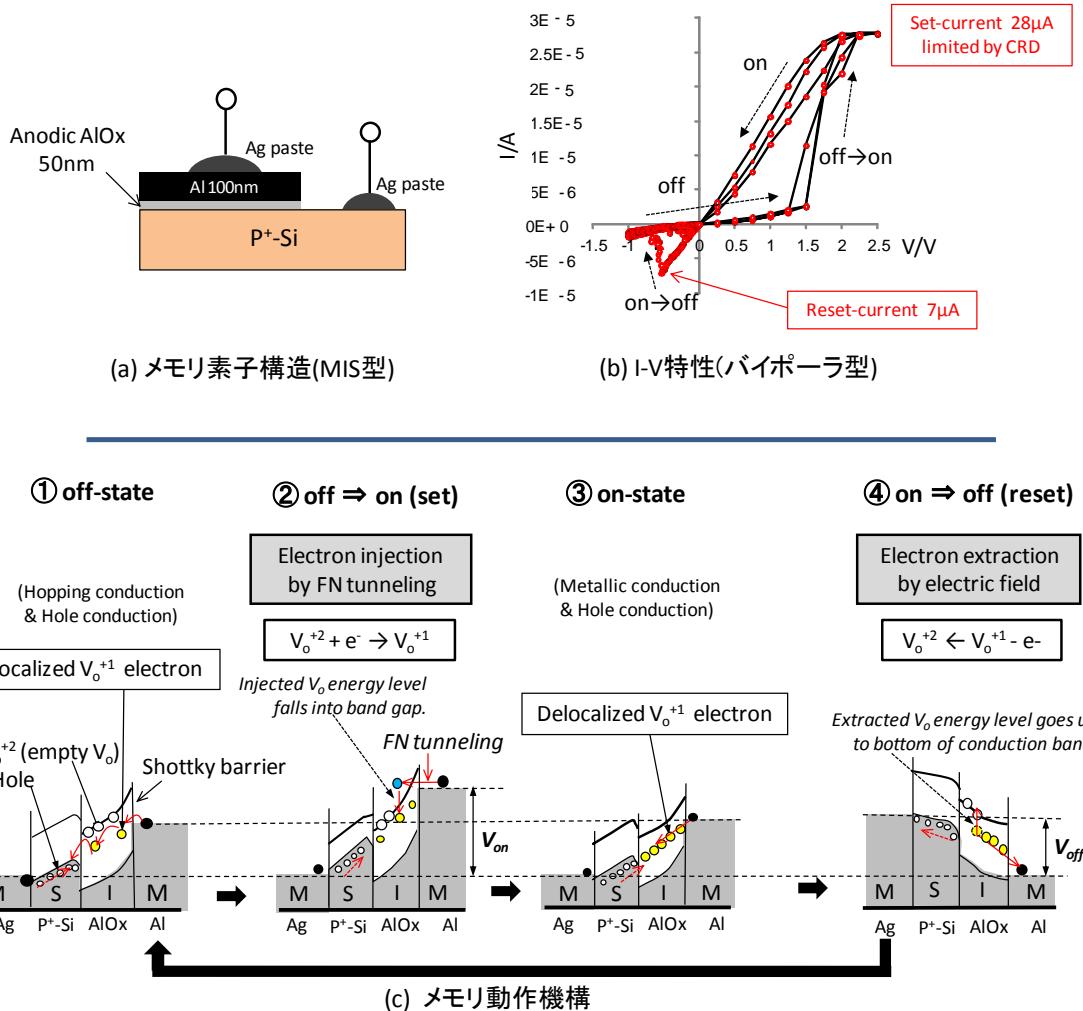


図 5.2 MIS 型 AlOx-ReRAM の (a) 素子構造、(b) I-V 特性、(c) メモリ動作機構

5.4 3電極型 AlOx-ReRAM 素子

前節の MIS 型 AlOx-ReRAM 試作により、 V_o 電子を電界抽出するオフ動作はオフ電流低下に有効であることが判った。フラッシュメモリのゲート電極を参考に電界抽出方式を発展させ、MIM 型 AlOx-ReRAM にゲート電極を追加し、 V_o 電子をゲート電圧によってドレイン電極に電界抽出する 3 電極型 AlOx-ReRAM を考案した。

図 5.3(a) に示す 3 電極型 AlOx-ReRAM を念頭に置いて予備試作した蒸着電極の代わりにプローバと Ag ペースト電極に用いた 3 電極型 AlOx-ReRAM のオフ電流は、図 5.3(b) に示すように、予想通り MIS 型に比べて更に 1 枞低下し、 $0.7 \mu A$ になった。フラッシュメモリでは、浮遊ゲートとチャネル層の間にゲート絶縁膜があるため、チャネル層のドナー原子が浮遊ゲートに拡散することはない。同様に図 5.3(a) に示すように、3 電極型 AlOx-ReRAM にはゲート絶縁膜があるため、MIS 型で問題になった不純物原子の拡散による経年劣化が発生しない。オン動作では図 5.3(c) の②に示すように、MIM 型や MIS 型の場合と同様、電圧上昇によってショットキー障壁を FN トンネルした電子(●)が V_o に注入されて V_o 電子(○)になり、 V_o 電子(○)が増加して非局在化し、ギャップ内にバンドが形成されて金属伝導状態になる。

3電極型素子の最大の特徴は、 V_o がスパッタ成膜で形成した $\text{Al}_{10x}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面に存在するため、電流経路が Al_{10x} 界面に沿って形成され、MIM 型や MIS 型のように Al_{10x} 膜を貫通する電子による経年劣化が発生しないことである。オフ動作は図 5.3(c)の④に示すように、MIS 型とは異なり、ゲート電圧によって V_o 電子(●)が電界抽出されるオフ機構になる。図 5.3(b)の測定例では、ソース・ドレイン間に流れる電流は $0.7 \mu\text{A}$ まで低下し、オフ電流に関しては、この予備試作段階で実用レベルに達することができた。実用化を視野に入れた 3電極型 Al_{10x} -ReRAM 素子の開発計画は次節以降で述べる。

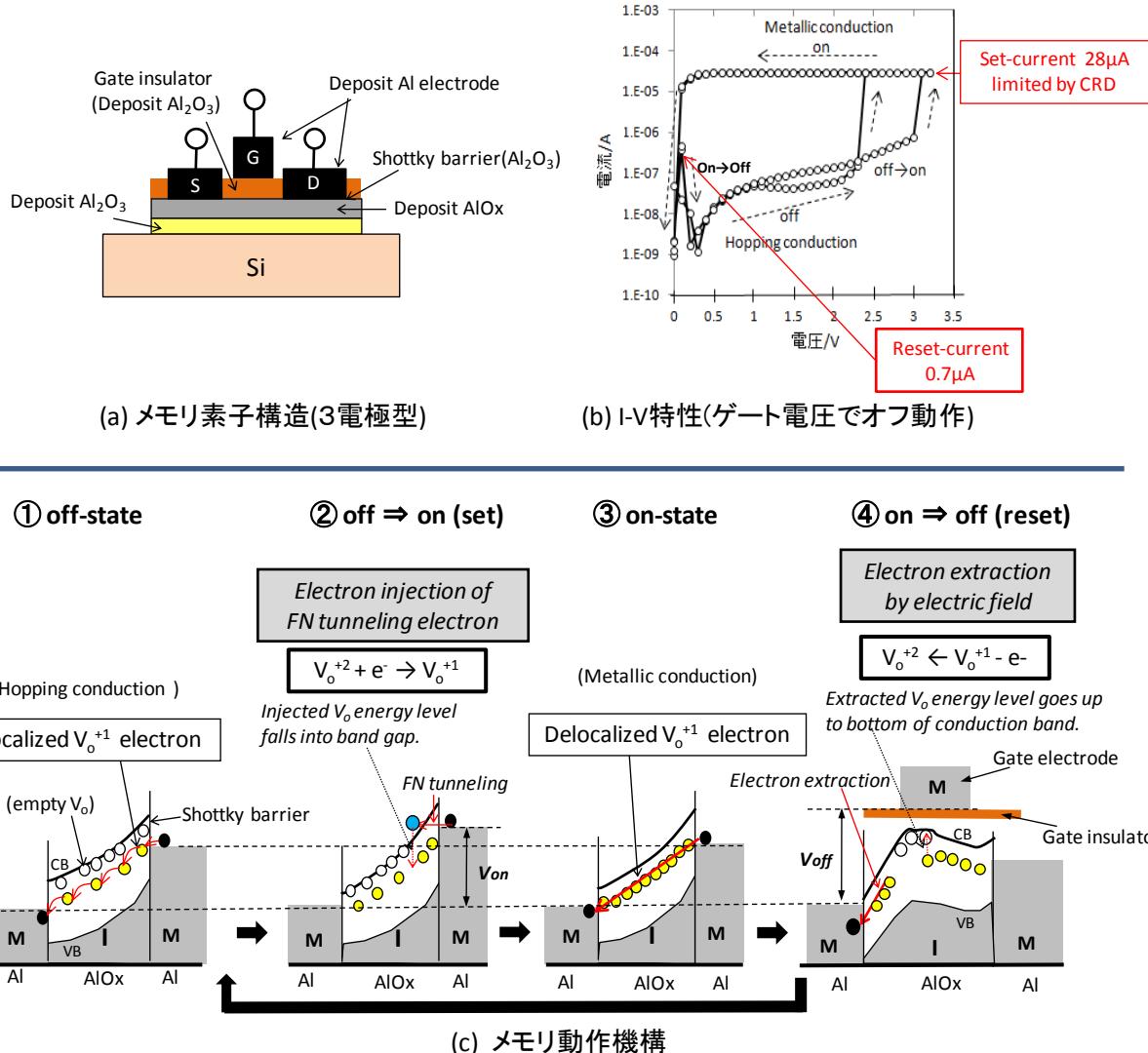


図 5.3 3電極型 Al_{10x} -ReRAM の (a) 素子構造、(b) I-V 特性、(c) メモリ動作機構

5.4.1 3電極型 Al_{10x} -ReRAM 素子の開発方針

本研究の一部として行った元素戦略プロジェクトでは、アルミ陽極酸化膜を用いることが前提であった。しかし、前節までに述べたように、実用化する場合は、アルミ陽極酸化膜の代わりにスパッタ Al_{10x} 膜を用いた Al_{10x} -ReRAM に変更するメリットが大きい。このことを図 5-4(d) に示す。2電極から3電極に増える構造上のデメリットはあるが、下記に示す要素技

術に関するメリット、製造上のメリット、及びメモリ特性に関する大きなメリットがあることが判った。

1) 要素技術

(1) 動作原理によって、Al₁₀x 膜はアルミ陽極酸化膜である必要がなく、V_o密度の制御が可能な Al₁₀x 膜に代替えできる。

(2) アルミ陽極酸化膜のセル境界と同様な高密度の V_oを有する Al₁₀x 膜をスパッタ成膜による Al₂O₃/Al₁₀x/Al₂O₃ 積層界面に形成できる。(図 5.4(b))

2) 製造設備と生産技術

(1) Al 陽極酸化はウェットプロセスであるため、既存の半導体製造ラインに組み込むことが困難である。ドライプロセスによるスパッタ成膜 Al₁₀x を用いることは、製造工程上有利である。

(2) 3 電極型 Al₁₀x-ReRAM の基本構造は、MOS-FET とフラッシュメモリに類似しており、既存の製造設備と生産技術を利用できる。(図 5.4(c))

3) メモリ特性

(1) 3 電極型 Al₁₀x-ReRAM では、ゲート電極による電界抽出でオフ動作させるため、オフ電流が大幅に低下する。(図 5.3(b))

(2) 電流経路が界面に形成されるため、2 電極型では回避できない抵抗変化膜を貫通する電流による劣化がなくなり、メモリ書換え可能回数の大幅増加が期待できる。

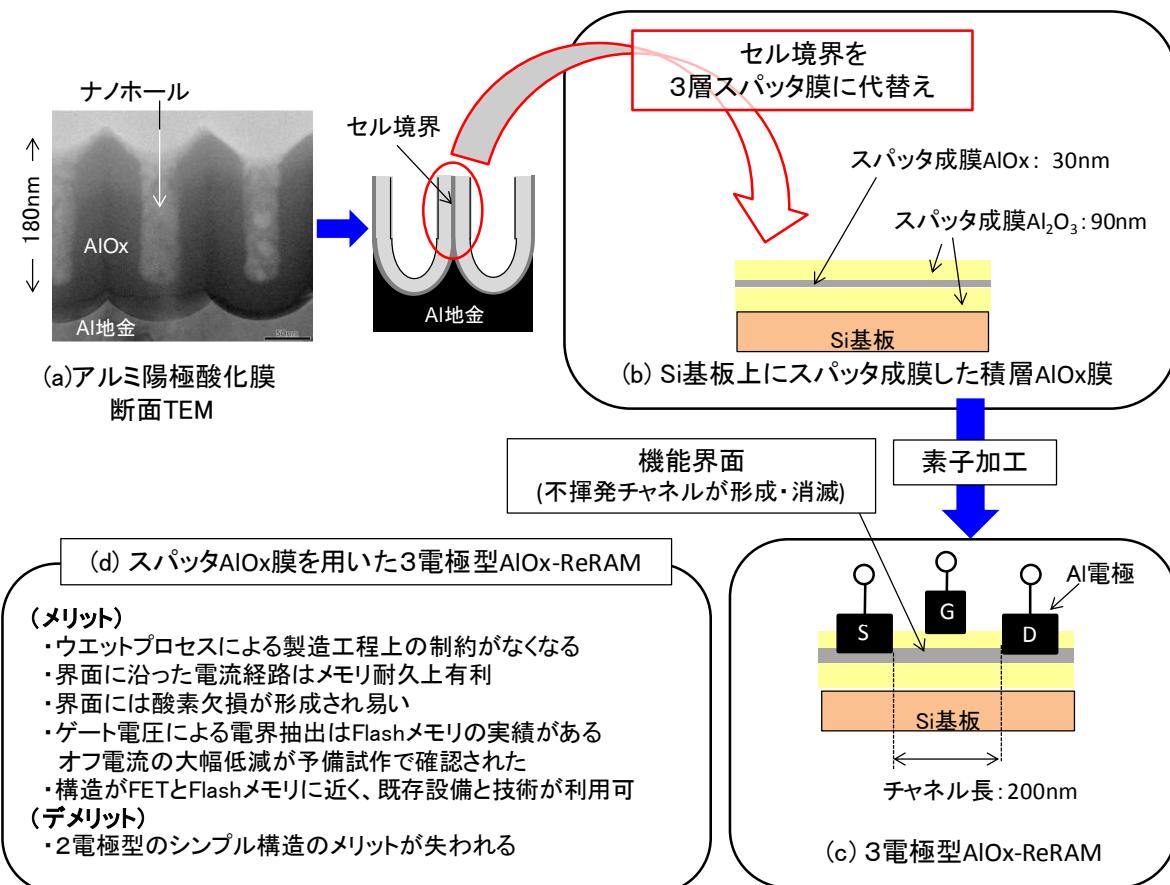


図 5.4 スパッタ Al₁₀x 膜を用いた 3 電極型 Al₁₀x-ReRAM の開発基本計画

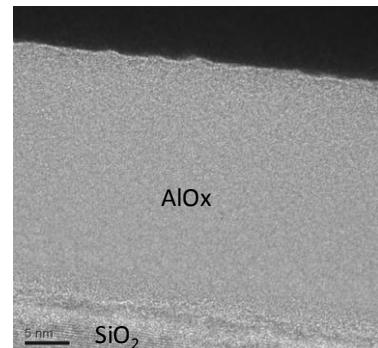
5.4.2 酸素空孔型 Al₁₀x のスパッタ成膜

アルミ陽極酸化膜と同様な酸素空孔を有するスパッタ Al₁₀x を作製するために図 5.5(a)に示すスパッタ成膜装置（芝浦メカトロニクス製）を用いた。成膜した Al₁₀x 膜断面の TEM 像を図 5.5(b)に示す。成膜条件の異なる 3 種類のスパッタ Al₁₀x 膜を X 線光電子分光(XPS)測定し、得られた酸素と Al の組成比率(O/AI 比)を図 5.6(b)に示す。XPS の O(1s)と Al(2p)のピーク高さから O/AI 比を求め、比較サンプルのサファイアの O/AI 比(1.81)を化学量論組成比の 1.50 に補正した校正 O/AI 比を求めた。



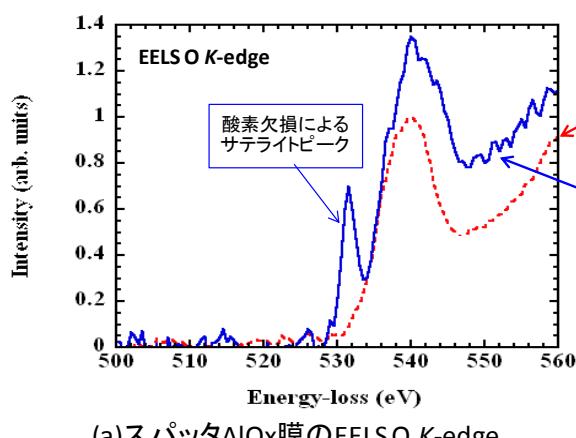
(a)スパッタ成膜装置(芝浦メカトロニクス)

スパッタAl₁₀x膜の成膜条件
 - ターゲット: Al₂O₃
 - 基板: 熱酸化SiO₂付Si
 - 雰囲気: Ar 20 cc/min.
 - スパッタ電源: RF200W



(b)スパッタAl₁₀x膜の断面TEM

図 5.5 (a)スパッタ成膜装置、(b)スパッタ Al₁₀x 膜の断面 TEM



(a)スパッタAl₁₀x膜のEELS O K-edge

サンプル	O1s	Al2p	O/AI 比	校正 O/AI 比	スパッタ条件
Al ₂ O ₃ 結晶	64.3	35.5	1.81	1.50	比較サンプル(サファイア基板)
スパッタAl ₁₀ x膜 1	62.4	37.6	1.66	1.38	RE 200W Ar:20 O:0cc/min.
スパッタAl ₁₀ x膜 2	62.9	37.1	1.69	1.40	RE 200W Ar:19 O:1cc/min.
スパッタAl ₁₀ x膜 3	63.7	36.3	1.75	1.45	RE 200W Ar:13 O:13cc/min.

(b)スパッタAl₁₀x膜のXPS

図 5.6 スパッタ Al₁₀x 膜の(a)EELS と (b)XPS

図 5.6(b)のスパッタ Al₁₀x 膜のうち、校正 O/A 比が最も小さいスパッタ Al₁₀x 膜 1 (O/A 比 = 1.38) には、図 5.6(a)に示すように、EELS O K-edge のサテライトピーカーが存在しており、V_oを有するスパッタ Al₁₀x 膜であることが判る。Si 基板上にスパッタ成膜した Al₁₀x 膜は、図 5.5(b)の断面 TEM に見られるように均一なスパッタ膜であり、図 5.6(a)の EELS O K-edge

のサテライトピークはアルミ陽極酸化膜のセル境界と同様にシャープであり、スパッタ Al₁₀x 膜によってアルミ陽極酸化膜のセル境界を再現するスパッタ条件が明らかになった。

上記のスパッタ Al₁₀x 膜を用いて試作した MIM 型 ReRAM の I-V 特性を図 5.7 に示す。アルミ陽極酸化膜を用いた ReRAM の特長は、フォーミング(初回のオン動作では 2 回目以降のオン動作電圧に比べて電圧が大きくなる現象)が不要なことであった。スパッタ Al₁₀x 膜では V_o が膜全体に分布し、V_o が高密度に局在するセル境界を有していないため、図 5.7 に示すように、他の ReRAM と同様なフォーミングが必要になる。しかし、3 電極型 ReRAM では、Al₁₀x 膜と Al₂O₃ の界面がアルミ陽極酸化膜のセル境界を代替えするために、アルミ陽極酸化膜を用いた場合と同様にフォーミングが不要になる。

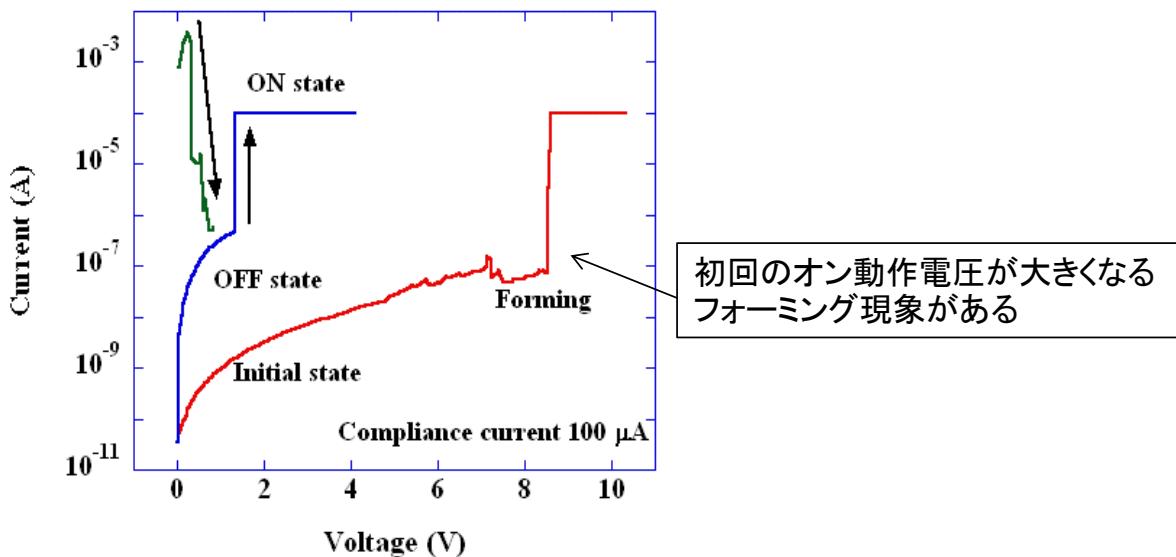


図 5.7 スパッタ Al₁₀x 膜を用いた MIM 型 Al₁₀x-ReRAM の I-V 特性

5.4.3 3 電極型 Al₁₀x-ReRAM の基本回路

3 電極型 Al₁₀x-ReRAM の基本構造は、フラッシュメモリと MOS-FET に似ている。将来、素子を微細化した場合、ソース・ドレイン間距離は 100nm 以下(当面は 600nm)になることを考慮すれば、ゲート電極はソース・ドレイン電極の反対側にある Staggered 型が適している。しかし、事前試作では製作の容易な Parallel 型にした。Staggered 型には図 5.8 に示す Top Gate 型と Bottom Gate 型があり、電極と配線の容易さを考慮すると、Bottom Gate 型が適している。これらの電極配置は、実用化段階で周辺回路に対応して選択することになる。

3 電極型 Al₁₀x-ReRAM を駆動する際の印加電圧の組み合わせは、例えば、図 5.8(a) に示すように、Set(オン動作)では S 電極に -3V を印加して D 電極を接地する。Reset(オフ動作)では G 電極に -3V を印加して D 電極を接地する。Read(読み出し動作)では S 電極に -0.5V を印加して D 電極を接地する。

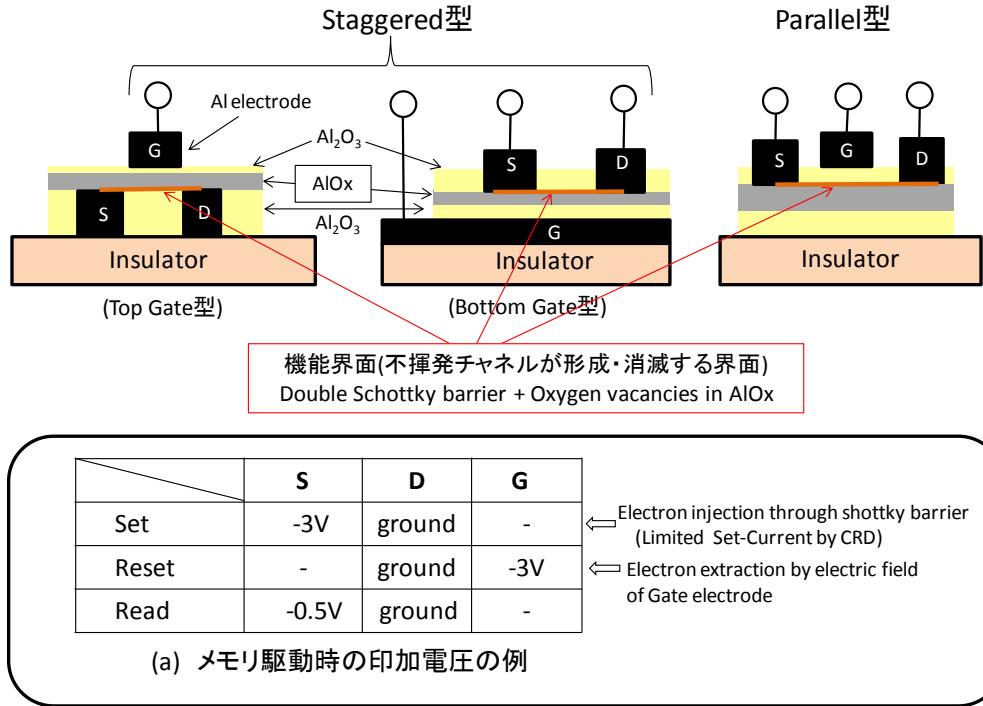


図 5.8 3 電極型 AlOx -ReRAM 素子構造と (a) メモリ駆動時の印加電圧の例

メモリの基本的駆動回路として 2 つのタイプが考えられる。1 案は図 5.9(a) に示すように、ビット単位で書き・読み出を行い、ワード毎に一括消去するフラッシュメモリと同様なメモリ回路である。書き込み操作は、図 5.9(a) の基本回路のビット線①とワード線②を選択して電圧印加し、メモリセル④をオン状態にする。消去操作は、ワード線③に電圧印加してゲート電極がワード線③に繋がっているメモリセル④を含む全てのビットをオフ状態にする。つまり、フラッシュメモリと同じくワード単位で一括消去する。メモリセルは、図 5.9(b) に示すように、1 個の MOS-FET と 1 個のメモリ素子で構成された 1T1R 構造になる。

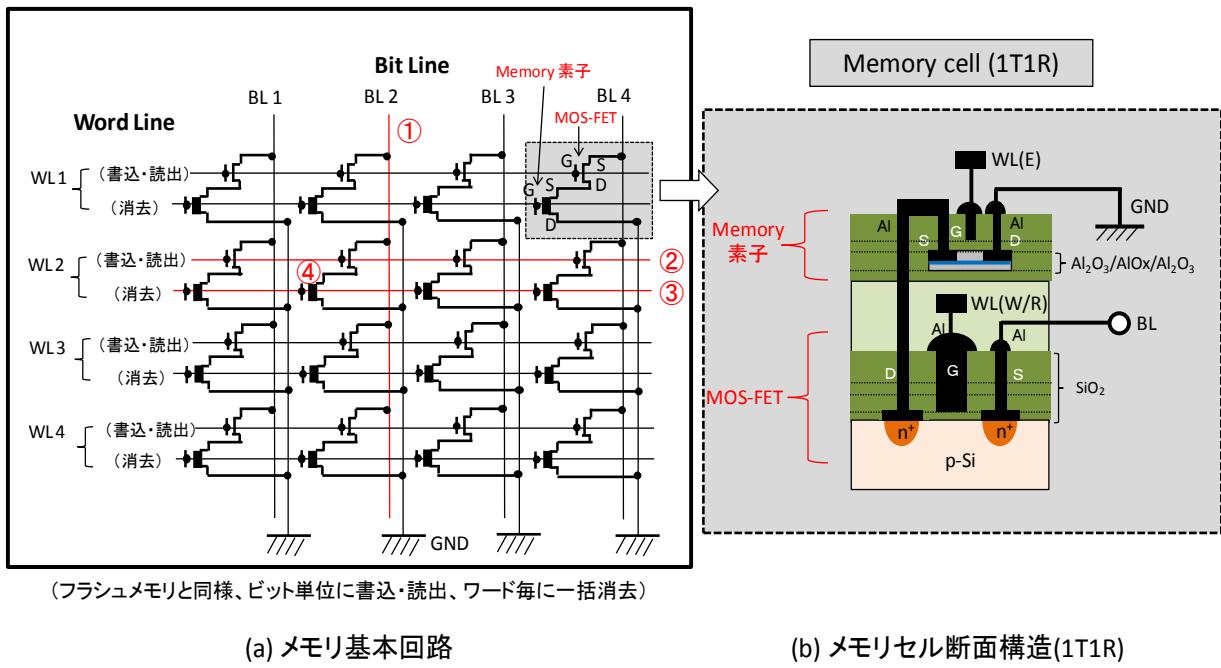


図 5.9 3 電極型 AlOx -ReRAM(ワード一括消去)のメモリ基本回路

基本回路の別案として、メモリセルをワード単位で一括消去するのではなく、ビット毎に書込・消去するタイプが考えられる。その構成は図 5.10 に示すように、メモリセルは 2 個の MOS-FET と 1 個のメモリ素子を用いた 2T1R 構造になる。書き込み操作は、図 5.10 に示すメモリ基本回路のビット線①とワード線②を選択して電圧印加し、赤の点線ルートによってメモリセル④をオン状態にする。消去操作は、ビット線①と消去用ワード線③に電圧印加し、青の点線ルートによってメモリセル④をオフ状態にする。

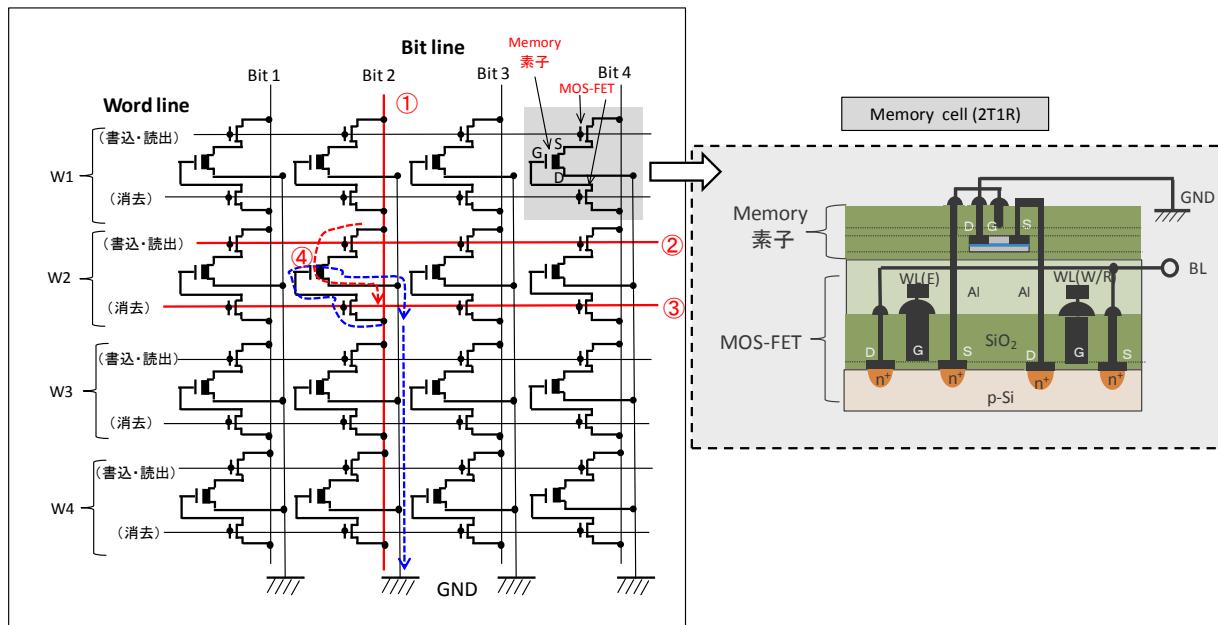


図 5.10 3 電極型 AlOx-ReRAM(ビット毎消去)のメモリ基本回路

上記の 2 タイプの基本回路は用途に合わせて選択される。つまり、ワードの構成ビットとして使用する場合には、フラッシュメモリのように、ワード毎に一括してメモリ消去するとデータ処理効率がよい。一方、制御回路などのスイッチとして使用する場合は、ビット毎にオン・オフする必要がある。数ナノ秒でオン・オフ動作し、その状態が保持され、オン・オフ動作の繰り返し回数に制限のないメモリ素子であれば、どちらのタイプにも利用できる。そのようにユニバーサルな機能が次世代メモリに求められており、そのニーズに 3 電極型 AlOx-ReRAM が応えることが期待される。

5.4.4 3 電極型 AlOx-ReRAM の特徴

前節までに、実用化の可能な 3 電極型 AlOx-ReRAM に至る技術的経過を述べてきた。しかし、MIM 型 AlOx-ReRAM を原型とし、MIS 型 AlOx-ReRAM を経て、糺余曲折して進展したため、本来の技術的本質が判り難い記述になった。動作原理がよく知られている既存の電子デバイスと 3 電極型 AlOx-ReRAM を比較することによって、3 電極型 AlOx-ReRAM の特徴を端的に記述することができる。

5.4.4.1 MOS-FET との比較

3電極型 AlOx-ReRAM の素子構造は MOS-FET に類似していることを述べたが、動作メカニズムに関する類似・相違点を対比し、図 5.11 に動作メカニズムを図解する。

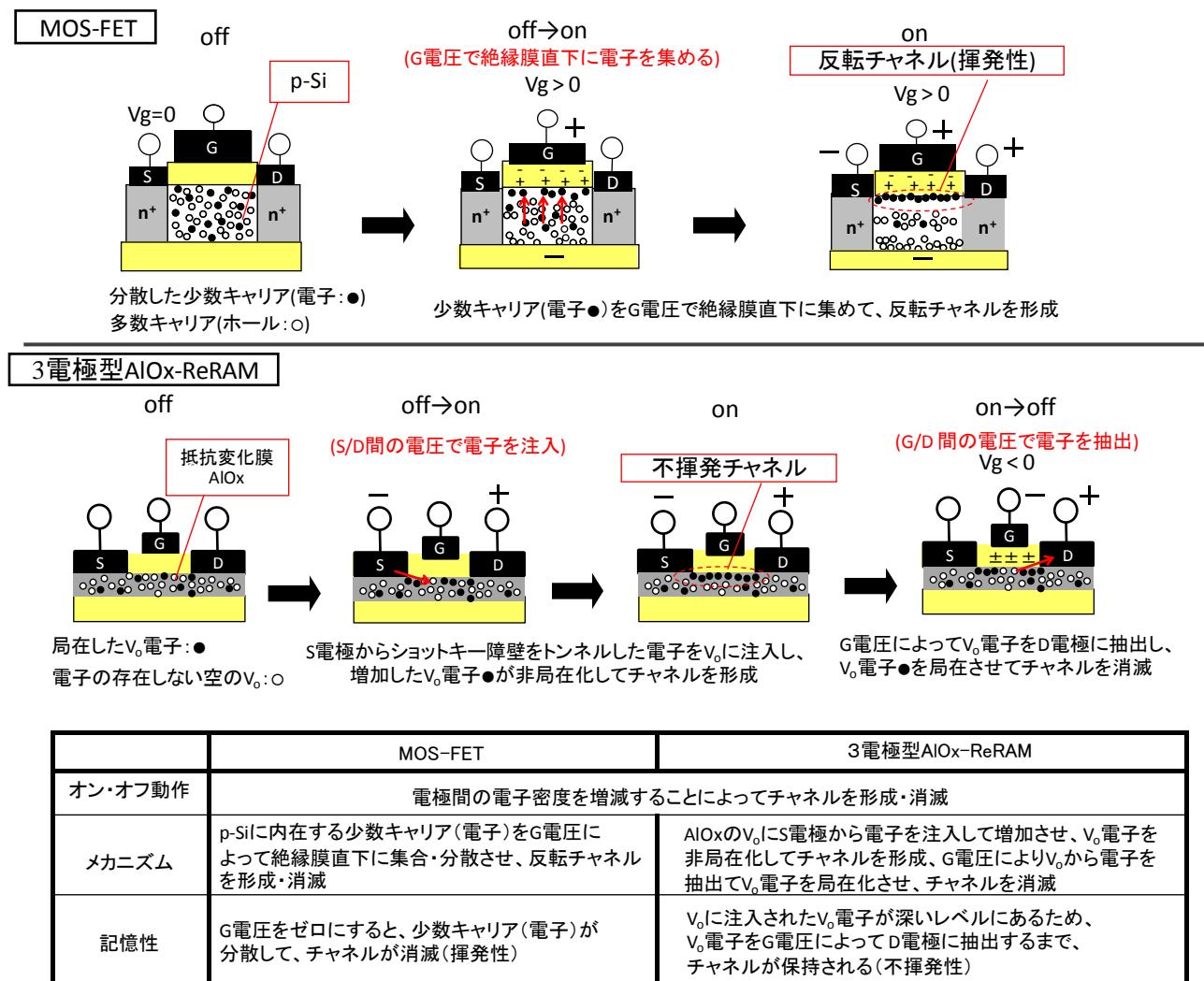


図 5.11 3 電極型 AlOx-ReRAM と MOS-FET の動作メカニズム比較

図 5.11 の概要として、MOS-FET ではソース・ドレイン間に少数キャリアとして分散している電子をゲート電圧によって絶縁膜直下に集めて反転チャネルを形成する。そのため、ゲート電圧を切るとチャネルは消滅する。一方の 3 電極型 AlOx-ReRAM では、繰り返し述べたように、ソース・ドレイン電極間に存在する V_o にソース電極から電子注入し、V_o 電子を増加させて非局在化することによってチャネルを形成する。V_o 電子はギャップ内のやや深いレベルにあるため、形成されたチャネルは不揮発である。チャネルを消失させるには、ゲートとドレイン間に電圧印加して V_o 電子を電界抽出すると、V_o 電子が減少して局在化する。ソース・ドレイン間の電子密度を増減させてチャネルを形成・消滅させることに関しては、どちらも同じである。MOS-FET では、ソース・ドレイン間に存在する少数キャリアの電子を集めてチャネルを形成するのに対し、3 電極型 AlOx-ReRAM では、ソース電極からショットキー障壁をトンネルした電子を V_o に注入してチャネルを形成する。つまり、電極間に存在する V_o

を利用し、MOS-FET の反転チャネルを不揮発な抵抗変化膜に代えると 3 電極型 AlOx-ReRAM になる。

5.4.4.2 ショットキーダイオードとの比較

MOS-FET と同様、ショットキーダイオードは AlOx-ReRAM と類似点のある既存の電子デバイスである。AlOx-ReRAM の電極は AlOx 膜とショットキー接合しており、MIM 型 AlOx-ReRAM の I-V 特性はショットキーダイオードに類似した部分と全く異なる部分がある。

市販品のショットキーダイオードと AlOx-ReRAM (MIM 型) の I-V 特性を比較して図 5.12 に示す。ショットキーダイオードの図 5.12(a) の①部分の電流は、電界強化型トンネル電流 (Fowler-Nordheim:FN) であり、AlOx-ReRAM のオフ状態の図 5.12(b) の②部分の電流は、バリアルレンジのホッピング伝導である。電流と電圧の関係は、共に $I = A \times e^{B \times V}$ の関係式で表すことができる。一方、ショットキーダイオードの電流は、電圧の下降時と上昇時で同じ変化であるが、AlOx-ReRAM の電流は図 5.12(b) の③の部分で不連続になり、ヒステリシスに変化する。この基本的な違いは、図 5.13 に示す動作機構に起因する。

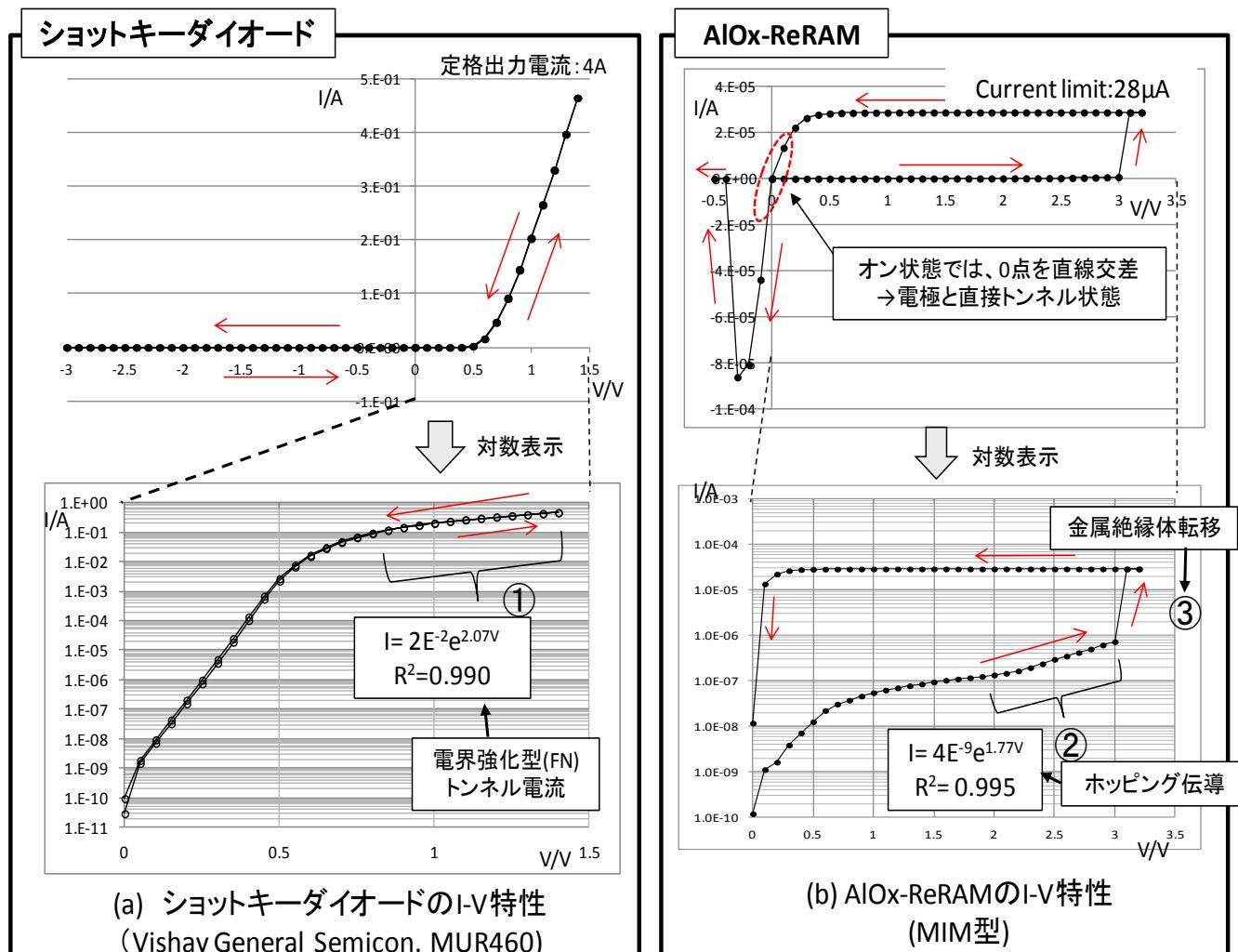
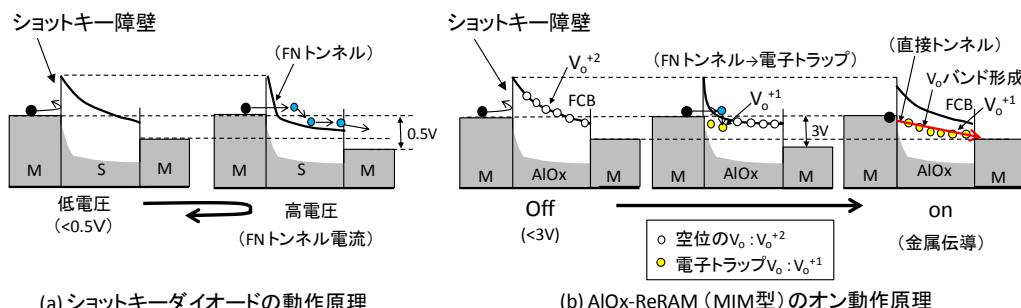


図 5.12 ショットキーダイオードと AlOx-ReRAM (MIM 型) の I-V 特性

ショットキーダイオードと Al₂O₃-ReRAM(MIM型)の電極は、図 5.13(a) (b)に示すように、共にショットキー接合電極である。ショットキーダイオードでは、電圧が上昇してショットキー障壁を FN トンネルして伝導帯に入った電子(●)は、トラップされることなく、そのままドレイン電流として流出する。一方の Al₂O₃-ReRAM では伝導帯下端近傍に空位の V_o 準位があるため、繰り返し述べたように、ショットキー障壁を FN トンネルして伝導帯に入った電子(●)は V_o 準位にトラップされる。電子の入った V_o 準位のエネルギーレベルがギャップ内に下がり、V_o 電子(●)が空間的に重なるとバンドギャップ内に V_o バンドを形成する。その状態では電子は本来的に存在する伝導帯(Framework Conduction Band:FCB)ではなく、バンドギャップ内の V_o バンドを流れ、オーミックに電極から直接トンネルする。オーミック接合であることは、図 5.12(b)の赤い点線枠で示すように、オン状態になって電圧が正から負に変わる際、電流が直線的に変化することで判る。図 5.12(b)では、CRD の特性が影響して完全な直線ではないが、CRD を使用していない開発初期の-V 測定では、図 3.9(a)の I-V 特性に示したように、電圧ゼロの点を直線で横切って電流が変化する完全にオーミックな接合である。

図 5.12(c)に要約するように、ショットキー障壁を FN トンネルして伝導帯に入った電子が、伝導帯を経由し、そのままドレイン電極に流出する場合がショットキーダイオードであり、V_o にトラップされてバンドギャップ内にバンドを形成して抵抗変化する場合が Al₂O₃-ReRAM である。その基本的な違いは V_o の有無に起因する。ショットキーダイオードでは、接合界面に V_o などの欠陥が存在すると電子が欠陥にトラップされ、整流ダイオード特性が悪くなる。一方の Al₂O₃-ReRAM では、V_o を高密度に形成することによって不揮発メモリになる。つまり、ショットキーダイオードの不具合原因を逆に利用した電子デバイスが Al₂O₃-ReRAM である。



	ショットキーダイオード	Al ₂ O ₃ -ReRAM (MIM型)
用途	整流素子	メモリ素子
伝導機構	<ul style="list-style-type: none"> 低い電圧: ホッピング伝導 高い電圧: ショットキー障壁を FN トンネルした電子による伝導 電圧が低下するとショットキー障壁が復活し、FN トンネルが止まる 	<ul style="list-style-type: none"> オフ状態: ホッピング伝導 オン状態: V_o バンドによる金属伝導 オン状態ではソース電極から V_o バンドに直接トンネルするオーミック接合になり、ショットキー障壁は機能しなくなる
特徴	ショットキー接合界面に電子トラップされると整流特性が失われる ⇒ 酸素空孔(V _o)などの欠陥を可能な限りなくすることがポイントになる	アルミ酸化膜の酸素空孔に電子がトラップ・デトラップすることによってメモリ機能を発揮する ⇒ 酸素空孔(V _o)を高密度に有する界面を形成することがポイントになる

(c) ショットキーダイオードと Al₂O₃-ReRAM (MIM型) の伝導機構の比較

図 5.13 ショットキーダイオードと Al₂O₃-ReRAM (MIM型) の動作メカニズム比較

5.5 考察

衆知のように、Flash メモリは MOS-FET の不具合点を逆に利用して開発された。初期の MOS-FET は、不純物準位のトラップ電荷によってチャネル形成の閾電圧が変化するトラブルが多発し、その不具合点を解決する過程で Flash メモリが開発された経緯がある。つまり、Flash メモリの開発は、MOS-FET にトラップ電子を蓄積する浮遊ゲートを追加し、チャネル形成の閾電圧の変化からトラップ電荷の有無を検出して記憶電荷として利用することによって不揮発化した。このように MOS-FET の不具合点に着目することによって、最初の半導体不揮発性メモリである Flash メモリが開発された³⁾。それから 30 年を経過した現在、第 1 章の緒言で述べたように、Flash メモリが微細化によって書換え可能回数が次第に低下して将来的に問題になる懸念が生じている。Flash メモリの書換え可能回数が少ない原因是、浮遊ゲートに電荷が出入りする際に浮遊ゲートがダメージを受けるためである。そうであれば、浮遊ゲートに代わる別の機能によって浮遊ゲートを不要にすることが考えられる。

Flash メモリが開発された当時、浮遊ゲートを用いる現在の Flash メモリが開発される前に、界面準位に電荷を蓄積して不揮発化する多くの検討がなされた。しかし、界面準位の電荷保持性能が改良できなかつたのに対し、浮遊ゲートでは、浮遊ゲートを囲むトンネル絶縁膜の品質を向上させて記憶電荷の保持時間を長くすることができた⁴⁾。その技術によって浮遊ゲート方式の Flash メモリが実用化された⁵⁾。つまり、Flash メモリが開発された経緯は、若し、電荷保持性の高い界面準位を開発することができれば、浮遊ゲートを使わない不揮発メモリができることを示唆している。

既に §3.5 で述べたように、Al₁₀x の V₀ 準位は、電子が注入されるとエネルギーレベルが下がるために電荷保持性が高い。Al₂O₃/Al₁₀x の埋込み界面に高密度の V₀ を形成して電子を注入・抽出すれば、優れた電荷保持性を有する界面になる。ReRAM の基本構造である 2 電極を敢えて 3 電極に増やすことによって、Flash メモリの浮遊ゲートの機能を抵抗変化膜に代替し、浮遊ゲートが不要な不揮発メモリになる。換言すれば、3 電極にすることによって、電子の電界抽出が可能になり、オフ電流が劇的に減少すると同時に、Flash メモリの制限回数を阻害してきた浮遊ゲートがなくなり、Flash メモリを大幅に超えるメモリ書換え可能回数が期待できるようになる。3 電極型 Al₁₀x-ReRAM は、図 5.14 の技術的変遷に示すように、MOS-FET の技術的流れを汲んだ技術である。つまり、MOS-FET の反転チャネルの機能を抵抗変化膜に代替えすることによって不揮発化したメモリとして認識できるので、既に確立されている MOS-FET の製造技術と製造設備を利用できるメリットがある。

ReRAM 開発が進められて十数年が経過し、実用化計画が再三に亘って頓挫している。その一因として、ReRAM の開発は未知の分野の技術開発であり、動作原理が統一されていないことに加え、先例のないことによる不確実さが企業の実用化意欲を削いできた。このような時期に 3 電極型に変更することは、技術基盤のない暗中模索の開発から豊富な実績のある技術基盤に立った開発に移行することを意味する。電極数を増やすことは、ReRAM の基本を逸脱した開発行為であるという否定的な意見が一部にあるが、MOS-FET を技術的ルーツにする Flash メモリと FeRAM に続く 3 番目の半導体メモリとして、3 電極型 Al₁₀x-ReRAM を位置づけることができる。同様にショットキーダイオードのショットキー接合に関する製造技術は、Al₁₀x-ReRAM のショットキー接合の安定化に利用できる。

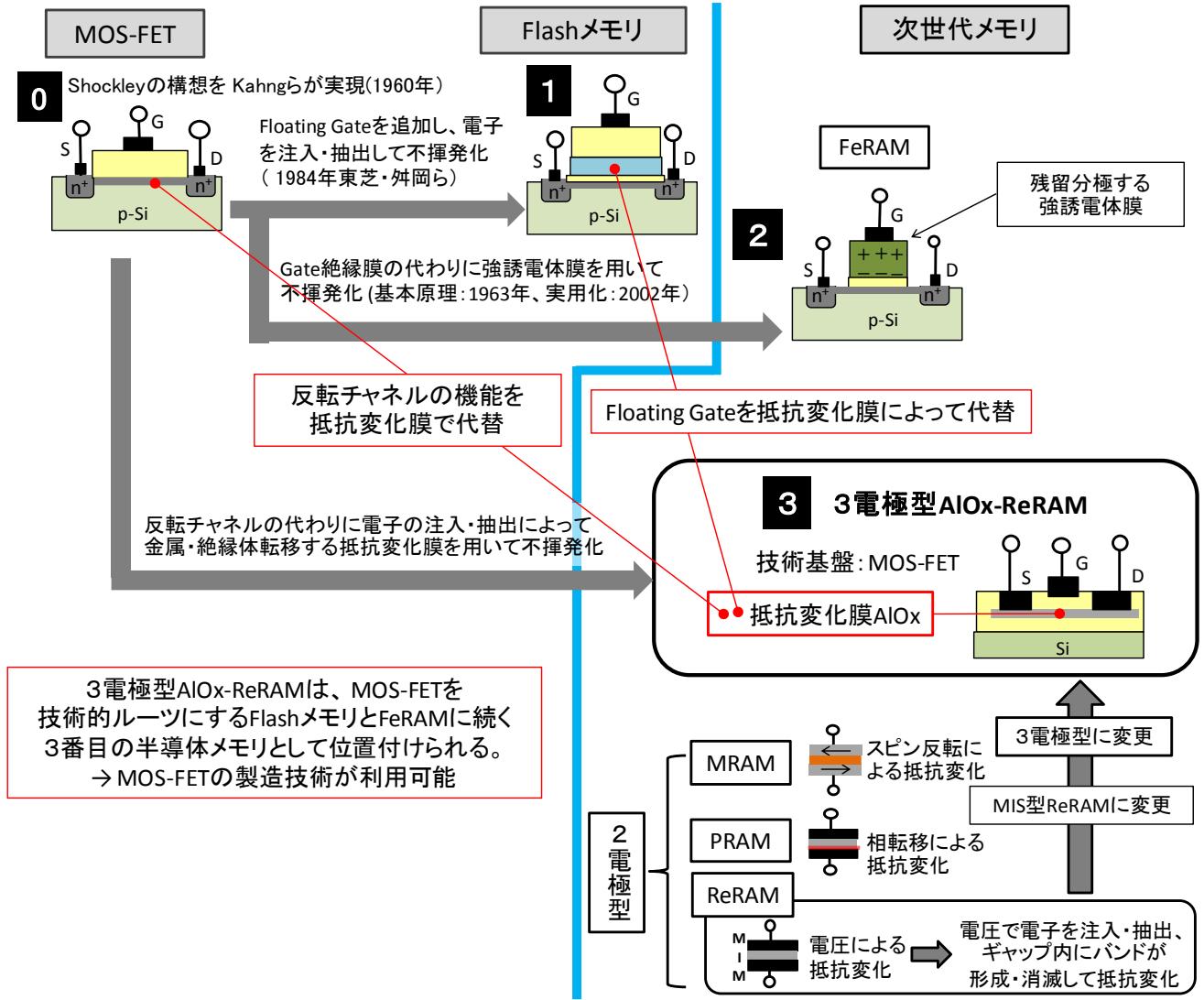


図 5.14 半導体メモリの技術的変遷における 3 電極型 AlOx-ReRAM の位置付け

従来の ReRAM 開発に対する一般的認識として、ReRAM の可能性は認められるが、抵抗変化は絶縁破壊と背中合わせの不安定な技術であるとされてきた。例えば、フィラメントモデルは落雷現象に喩えられる不確かな技術であり、従来の半導体技術の範疇に入らない亜流の技術として扱われてきた。しかし、3電極型に変更することによって、MOS-FET の技術的延長上にある本流技術の半導体メモリとして認識されるようになると、MOS-FET や Flash メモリの開発に係わってきた多くのメンバーの協力が得られ、実用化開発が加速することが期待される。

5.6 結言

メモリ書換え可能回数を増加するため、動作原理に基づいてメモリ素子の基本構造を抜本的に見直した。ReRAM の原型である MIM 型ではオフ電流をオン電流以下にすることはできなかったが、電極の一方を p 型 Si に変更して電界抽出によってオフ動作する MIS 型によることによって、オフ電流を $7 \mu\text{A}$ に低下することができた。しかし、p 型 Si のボロンが V_{o} に拡散して経年劣化する問題に加え、2 電極構造では電流が抵抗変化膜を貫通するため抵抗変化膜の損傷劣化が避けられない。このことはメモリ書換え可能回数 10^{15} を目指す開発計画にとって致命的弱点になる。そのため、実用化に適したメモリ構造として、スパッタ成膜によって Al₁₀x 界面に V_{o} を形成し、ゲート電圧によってオフ動作する 3 電極型素子に変更した。3 電極型によることによって、抵抗変化膜を貫通する電流による酸化膜の劣化が解消し、DRAM 並みのメモリ書換え可能回数 10^{15} を目指すことが可能になった。同時に、素子構造が MOS-FET に類似しているため、既に MOS-FET 等で確立されている製造技術を利用することができ、実用化に必要な技術基盤が整った。

参考文献

- 1) S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato, H. Kitazawa and G. Kido: J. Appl. Phys. **112**, 033711 (2012).
- 2) 中江彰宏. 服部励治. 白藤純嗣. 電子情報通信学会. SDM91-145. p.29 (1991).
- 3) D. Kahng and S. M. Sze: Bell Syst. Tech. J. **46**, 1288 (1967).
- 4) Y. Tarui, Y. Hayashi and K. Nagai: Proc. 3rd Conf. on Solid State Devices, p.155 (1971).
- 5) D. F. Bentchkowsky, J. Mar, G. Perlegos and W. Johnson: USP 4203158 (Pat. Date: 1980).

第6章 ReRAM の動作モデル

6.1 緒言

ReRAM の抵抗変化膜には各種の金属酸化膜が使われ、金属酸化膜の種類によってメモリ動作の挙動が微妙に異なるため、多くのモデルが提唱されている¹⁾。本章では、本技術の 3電極型 Al₁₀x-ReRAM と Ta₀ 系 ReRAM を中心に Ti₀ 系や Ni₀ 系 ReRAM と比較することによって本技術の基本的特徴を明らかにし、長年に亘る懸案事項であった動作モデルの統一に関して整理し、遷移金属でない Al の酸化膜を用いた ReRAM が可能になった理由を明らかにする。

6.2 競合技術に対する優位性

6.2.1 抵抗変化膜の絶縁性

ReRAM の抵抗変化膜として、表 1.2 に示したように各種の遷移金属酸化膜が使われている。これらの材料は Ti₀ 等のように透明導電膜にも使われ、絶縁性の低いことが問題になる。例えば、サムスン電子が 2006 年に発表した Ni₀ 系 ReRAM は、図 6.1 に示すように、急峻に抵抗変化する ReRAM 特有の I-V 特性を有しており、動作電圧のバラツキが大きい問題が Ni₀ に IrO₂ を複層化することによって解決したことが報告され²⁾、実用化計画が大々的に発表された。しかし、リーク電流の大きいことが解決できなかったため、最終的に 2010 年の実用化が中止された。この事例が示すように ReRAM 開発では、リーク電流の問題が致命的になる場合が多い。

一般的に材料の導電性は後から付与できるが、絶縁性は母材の特性に律則される場合が多い。このことを考慮すれば、コンデンサー材料に使われる Al₂O₃ と Ta₀ は本質的に絶縁性の高い材料であり、ReRAM の抵抗変化膜の母材に適していると考えられる。

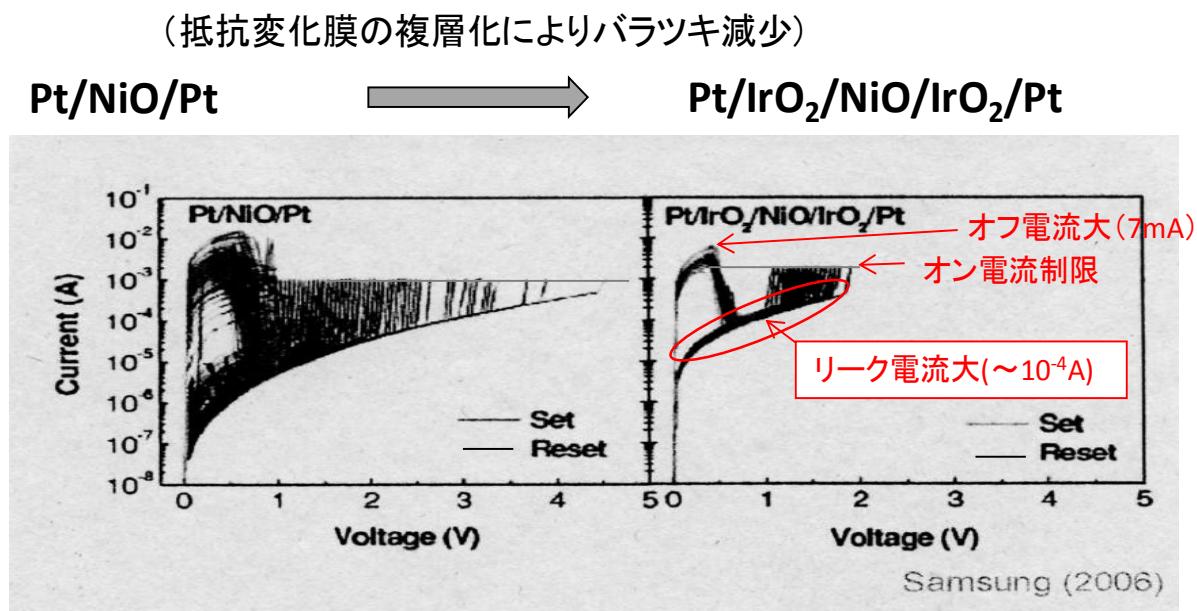


図 6.1 Ni₀ 系 ReRAM の代表的 I-V 特性(参考文献 2 を引用)

6.2.2 3電極型 Al₁₀x-ReRAM の優位性

本技術の3電極型 Al₁₀x-ReRAM は TaO 系 ReRAM に対して下記の優位性を有する。

- ①コンデンサー材料として、Al₂O₃ は TaO に比べて耐電圧がより高い。抵抗変化膜の場合も同様と考えられ、Al₁₀x-ReRAM のリーク電流は 10⁻⁷ A 程度と小さく、オフ状態の絶縁性が基本的に優れている。
- ②酸素イオンが電極を出入りしないため、希少金属の Pt 電極を用いる必要がない。
- ③TaO 系 ReRAM では、酸素イオンが移動して遷移金属と酸素の結合状態が変わる酸化・還元 (Redox 反応) が起きるとされている^{3), 4)}。酸素と遷移金属の結合状態が変わる化学反応は活性化エネルギーが大きく、部分的に不可逆反応が発生するために経年劣化が避けられない。
- ④パナソニックの TaO 系 ReRAM を改良したサムスン電子は、Ta₂O_{5-x} と TaO_{2-x} を積層して TaO 系 ReRAM の抵抗変化層を複層化することによって 10¹² のメモリ書換え可能回数を達成した⁵⁾。しかし、抵抗変化膜を電流が貫通する構造である限り、DRAM 並みの 10¹⁵ 以上にすることは困難と考えられる。3電極型 Al₁₀x-ReRAM では抵抗変化膜の界面に沿って電流が流れるため、TaO 系 ReRAM 等の2電極型のように、抵抗変化膜を貫通する電流によって抵抗変化膜が損傷劣化することがない。
- ⑤3電極型 Al₁₀x-ReRAM の基本構造は、Flash メモリと MOS-FET に似ており、既存の半導体製造設備と蓄積された製造技術を利用することができる。

6.3 動作モデルの比較

ReRAM を実用化する際の共通課題として、統一的解釈のできる動作モデルの構築がある。従来、金属酸化膜中に電流経路が形成・消滅するフィラメントモデルと電極と金属酸化膜界面が抵抗変化する界面モデルの2つに分類されてきた。しかし、近年になって、抵抗変化の本質は酸化・還元反応 (Redox 反応) であるという考えに収斂しつつある⁶⁾。遷移金属酸化物の ReRAM では、酸素イオンが電極と遷移金属酸化物間を移動し、遷移金属と酸素の結合状態が変化する酸化・還元反応によって遷移金属酸化物の抵抗が変化すると言われている。一方、本技術では、既に述べたように、V_o と電極間で電子を授受して抵抗変化する。本節では、電子授受による酸化・還元反応が物理変化であることは、電子デバイスにとって多くの点で優位であることを TaO 系 ReRAM と比較して述べる。

6.3.1 V_o バンドモデルと Redox 反応モデルの比較

図 6.2(b) に示す Redox 反応モデルは、TaO 系 ReRAM のメモリ機構を説明する動作モデルであり、ReRAM を代表するモデルとして広く支持されている⁸⁾。TaO 系 ReRAM では、O イオンが電極と Ta₁₀x の界面を通して移動し、Ta の価数が 5 価と 4 価に変化して O との結合状態が変わり、高抵抗の Ta₂O₅ が低抵抗の TaO₂ に化学変化して起きる抵抗変化とされている。電極と TaO 膜の還元・酸化 (Redox 反応) によって TaO 膜が化学変化するため、電極は O イオンを取り込んでも伝導性が殆ど変わらない Pt を用いる必要がある。一方、図 6.2(a) に示す本技術の Al₁₀x-ReRAM では、電極と Al₁₀x の V_o 間で電子が授受される物理変化であり、O イオンは電極に移動しない。そのため、電極に Pt を用いる必要がない。

TaO系ReRAMのRedox反応モデルは、図6.2(d)に示すように、オン・オフ状態でTaO_xの酸化度が僅かに変化することをXPSで検出して検証した。その際、ReRAMの共通問題として、抵抗変化がナノ領域で起きるため、バルクの変化を検出する方法では、変化がノイズに隠れてしまう。その対策として、XPS測定エリアに多数の微小電極を付け、個別に電圧印加して低抵抗状態のナノ領域の数を増やしたサンプルを作製して增幅した変化を測定している。このサンプル作製法は、本技術の放射光吸収スペクトル分析用サンプルの作製法(§4.3.1)と同じ方法である。一方、V_bバンドモデルでは、図6.2(c)に示すように、高抵抗状態と低抵抗状態でギャップ内電子状態が顕著に変化することをTSCによって検出して検証した。

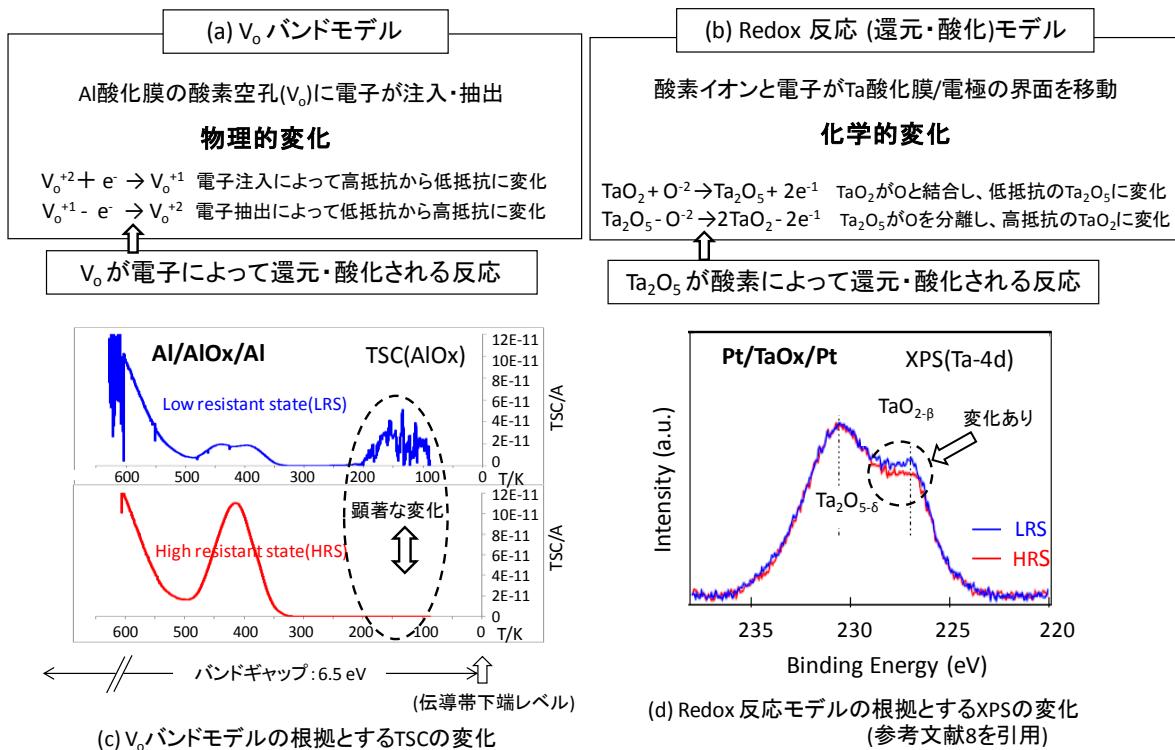


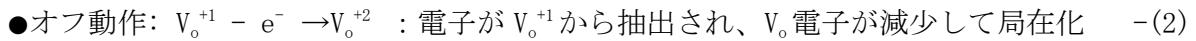
図 6.2 Al₁₀x-ReRAM と Ta₀ 系 ReRAM の動作モデルとその検証データ

TSCによってギャップ内電子状態を測定する方法は、膜の全域に局在する電子を熱刺激によってエネルギーレベル毎に一括して励起・放出して、外部電流として包括的に測定するため、電流計の検出精度をヘムトアンペアレベルに高める技術があれば、ナノ領域の変化であっても検出できる。電極を付けた素子をそのまま測定できるため、本研究では、オフ状態で抵抗値の異なるサンプルのTSCを測定し、図4.8や図6.2(c)に示すように、抵抗変化に対応したギャップ内電子状態の差異を明確に検出することができた。

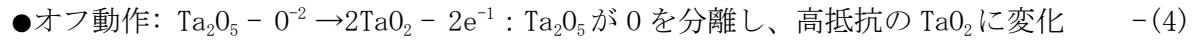
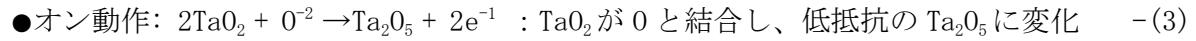
V_{g} 電子は極性に関係なく増減するので、 V_{g} バンドモデルはバイポーラとユニポーラのどちらの動作も説明することができる。このことは、Al₁₀x-ReRAM がバイポーラでもユニポーラでも動作する事実と符合する。これに対し、遷移金属酸化物の Redox 反応モデルは、0 イオンが電極と Ta₁₀x の界面を電界によって移動するモデルであり、バイポーラ動作は説明できるが、ユニポーラでオフ動作する現象は説明できない。その説明のため、オフ電流のジュークル熱によって電流経路の一部で酸素が分離されるモデルが提案されている。遷移金属酸化物

の Redox 反応モデルにジュール熱によるアシストが加わると、オン・オフ機構が更に複雑になり、理論的解析が困難になる。

要約すると、Al₁₀x-ReRAM の動作は、下記(1) (2)式で表わす物理変化によると考えられる⁷⁾。



一方の Ta₀ 系 ReRAM の動作は、下記(3) (4)式で表わす酸化 Ta と電極間を 0 イオンが移動し、Ta と 0 の結合状態が変化する化学変化であると報告されている⁸⁾。



(3) (4) 式の 0 イオンの移動を伴う化学変化は大きな活性エネルギーが必要であり、部分的に発生する不可逆変化を回避することができない。このため、繰り返し耐久性が低いと考えられる。一方、(1) (2) 式は電子的機構による物理変化であるため、原理的に耐久性が高いと考えられる。

ReRAM は、価数変化する遷移金属の酸化物が通常的に使われて開発されてきたが、本研究のように典型金属である Al の酸化物を用いることを可能にした理由は、 V_{\circ} が ($V_{\circ}^0 \leftrightarrow V_{\circ}^{+1} \leftrightarrow V_{\circ}^{+2}$) のように可逆変化し、 V_{\circ} があたかも “価数変化する原子核のないイオン” のように振舞うためと考えられる。サブナノ空間の V_{\circ} が電子準位を形成することに加え、価数変化しない Al イオンによって囲まれたアモルファス・アルミナ中に存在する V_{\circ} の電子的機能が遷移金属酸化物の機能を代替えしていると考えられる。

6.3.2 V_{\circ} バンドモデル以外の電子系モデル

2011 年にバイポーラとユニポーラ動作の両方を電荷移動で説明する理論モデルが米国コロラド大の計算グループから提案された⁹⁾。その概要を図 6.3 に示す

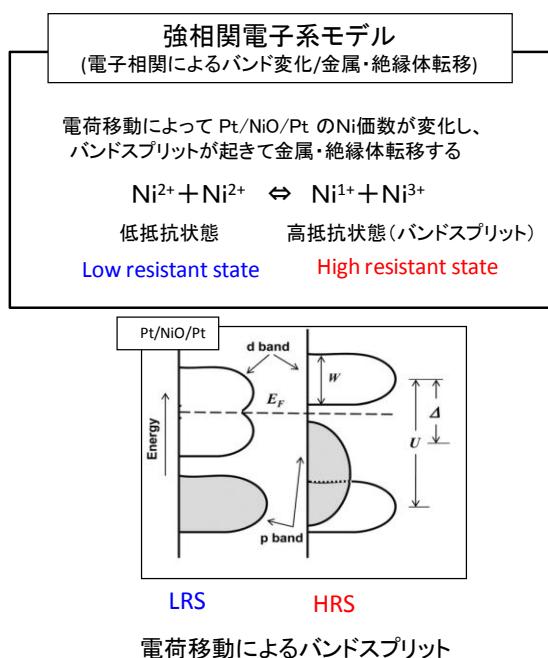
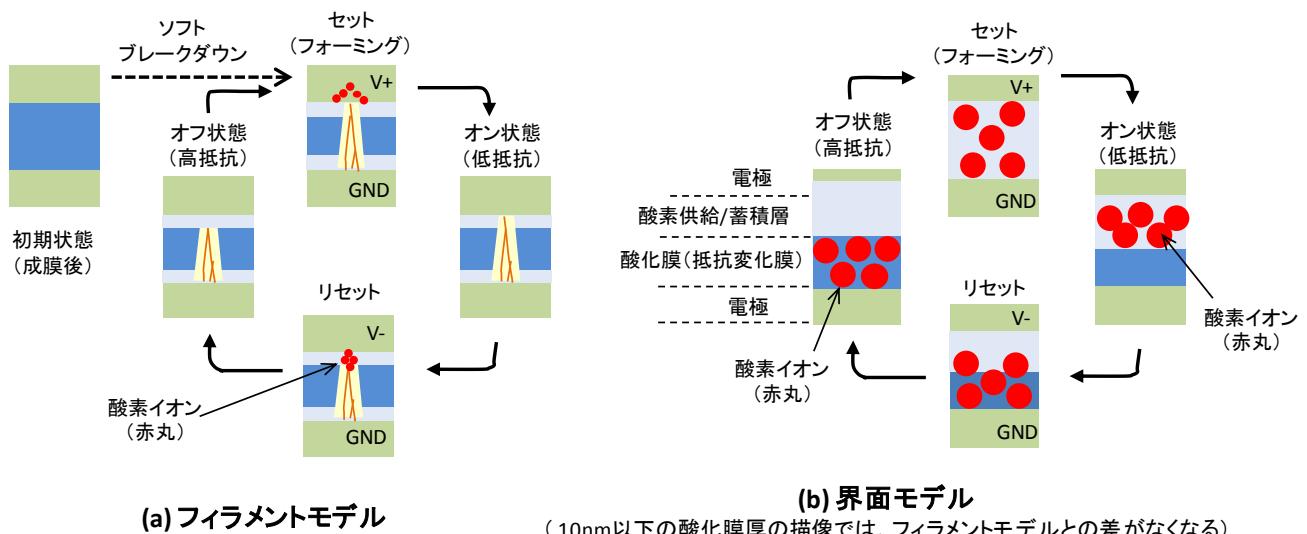


図 6.3 NiO 系 ReRAM の理論モデル(参考文献 9 を引用)

この理論モデルは、NiO 系 ReRAM が電荷移動によって Ni の価数が変化し、d バンドがスプリットして絶縁体に転移する強相関電子系モデルある^{10), 11)}。この強相関電子系モデルは、V_o バンドモデルのように電子が増減する電子系モデルではなく、系内全体では電子の増減ではなく、系内の電子が遷移金属間を移動してバンドスプリットが起きる理論的モデルである。ReRAM 開発の契機になった 1996 年の PCMO 系 ReRAM で提唱された強相関電子系モデルに近いバンドスプリットモデルは、電荷移動の起きる条件を明らかにして検証する必要がある。

6.3.3 動作機構の整理

ReRAM 開発において 10 年以上に亘って話題になっている動作モデルは、大きく分けて、電極間に電流経路が形成・消滅するフィラメントモデルと金属電極と酸化物界面でショットキー障壁の高さが変化する界面モデルの 2 つに分類される。この分類に従えば、Al_{10x}-ReRAM は前者のフィラメントモデルに属する。しかしながら、酸化物エレクトロニクスに関する解説報文で指摘されたように、素子サイズが小さくなつて、抵抗変化膜厚が 10nm 以下になると、上記の違いは実質的に意味がなくなり、ナノ領域で起きる変化が重要になってくる⁶⁾。



(a) フィラメントモデル

(10nm以下の酸化膜厚の描像では、フィラメントモデルとの差がなくなる)

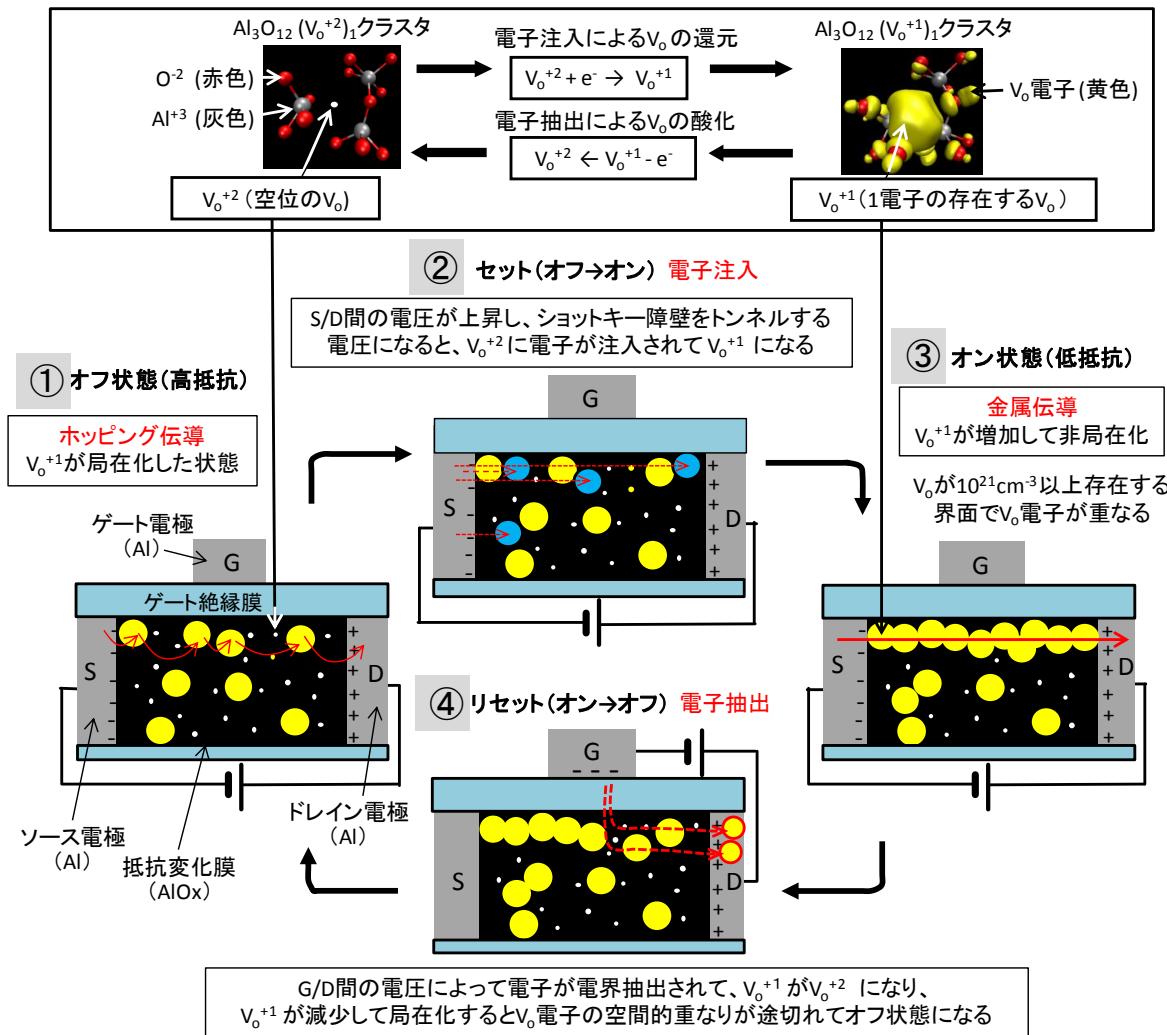
(b) 界面モデル

図 6.4 フィラメントモデルとナノ界面モデル（参考文献 6 を引用）

上記の解説報文から引用した図 6.4 に示すフィラメントモデルと界面モデルを、図 6.5 に示す 3 電極型 Al_{10x}-ReRAM の動作モデルを比べると、本質的な違いが判る。図 6.4(a) のフィラメントモデルではスパウトと呼ばれるフィラメント上端と電極間で酸素イオン(●)が移動してオン・オフ動作する。一方の図 6.4(b) の界面モデルでは、電極下部の酸素供給/蓄積層と抵抗変化膜の間で酸素イオン(●)が移動してオン・オフ動作する。どちらのモデルも、酸素イオンが抵抗変化膜から電極に移動するとオン状態になり、酸素イオンが抵抗変化膜に移動するとオフ状態になる。この際、電極材料は酸素イオンによって伝導度が変化しないことが必要なために Pt 等の希少金属が使われる。

上記に対し、Al_{10x}-ReRAM では酸素イオンも V_o も移動しない。移動するのは電子のみであり、V_o 近傍の Al イオンが V_o の電荷によって変位して構造緩和するが、酸素イオンは電極に

移動しないので、電極は金属酸化膜とショットキー接合する Al 金属でよい。オン・オフ動作は抵抗変化膜で起き、電極は通常の電子溜めとして機能する。抵抗変化膜には V_o が高密度に存在するが、 V_o の計算生成エネルギーが 6~8eV と大きいことから、動作電圧によって V_o が移動することはない。3電極型 Al₁₀x-ReRAM のメモリ動作を図解した図 6.5 を用いて、オン・オフ動作の順を追って以下に記述する。①：電子のない空の酸素空孔 V_o^{+2} (○) と電子の存在する酸素空孔 V_o^{+1} (●) が抵抗変化膜に局在するオフ状態。この状態でソース・ドレイン間に電圧を印加すると、局在する V_o^{+1} (●) を介してホッピング伝導が起きる。②：ソース・ドレイン間の電圧を増加させて、ショットキーボード壁を電界強化型トンネルする電圧に達すると、電極から抵抗変化膜へ FN トンネルした電子(●) が空の酸素空孔 V_o^{+2} (○) にトラップされる。電子 1 個がトラップした酸素空孔 V_o^{+1} (●) のエネルギーレベルは、室温では電子が伝導帯に励起されないギャップ内に下がって安定化する。③： V_o^{+1} (●) が増加して空間的に重なると、非局在化して金属伝導するオン状態になる。オフ動作は、④：ゲート・ドレイン間に電圧印加すると、ドレイン電極に V_o 電子(●) が電界抽出されて減少する。その結果、電極間で V_o^{+1} (●) が局在化して重なりが途切れると①のオフ状態に戻る。



(図 4.12 と図 4.14 の V_o バンドモデルを基にした描像)

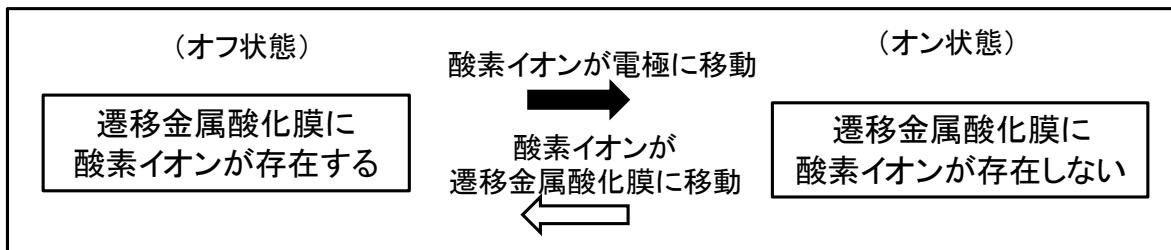
図 6.5 3電極型 Al₁₀x-ReRAM の動作モデル

V_o は抵抗変化膜とゲート絶縁膜との界面に形成されるため、電流経路はその界面に形成され、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor:FET)の反転チャネルに類似した③の伝導状態になる。3電極型 Al₁₀x-ReRAM の電流経路はフィラメントの名前よりチャネルの名前が相応しく、図 5.11 に示したように、チャネルが形成・消滅することは、MOS-FET と同じ機構である。既に述べたように、遷移金属酸化物の Redox 反応モデルと V_o バンドモデルの違いは、前者の「遷移金属と酸素イオンによる酸化・還元」の化学変化に対し、後者は「電子の増減による V_o の酸化・還元」の物理変化であり、その違いは耐久性に大きな差を生じる。

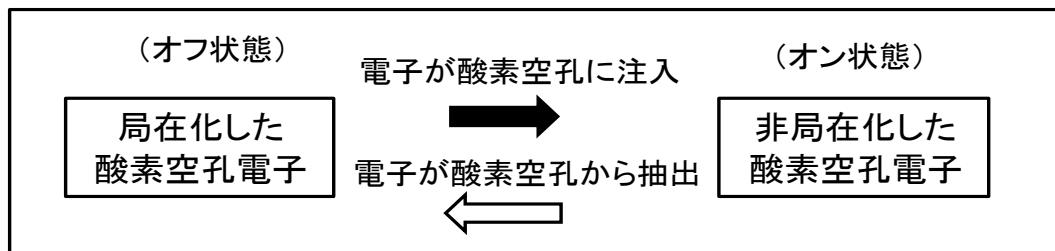
V_o バンドモデルに基づく知見として、 V_o に電子が注入・抽出し、 V_o 電子が記憶電荷になる。 V_o はあたかも遷移金属のように価数変化($V_o^0 \leftrightarrow V_o^{+1} \leftrightarrow V_o^{+2}$)し、アモルファス構造中にナノサイズのポテンシャル場を形成し、 V_o 電子の増減によって V_o 電子が局在・非局在化するナノ領域を形成すると考えられる。

6.4 考察

ReRAM の動作機構をナノ領域で考察すると、既に述べたように、フィラメントモデルと界面モデルの違いは本質的ではなくなり、ナノ領域で起きる変化そのものの違いが重要になる。TaO 系 ReRAM のメモリ動作機構は、下記のように酸素イオンの移動による遷移金属酸化物の酸素との結合状態の変化に起因すると言われている⁸⁾。



一方、Al₁₀x-ReRAM のメモリ動作機構は、下記のように電子の注入・抽出による酸素空孔(V_o)電子の局在化と非局在化に起因すると考えられる。



TaO 系 ReRAM と Al₁₀x-ReRAM の動作機構は、どちらも広義の Redox 反応に分類できるが、既に述べたように前者は化学変化であり、後者は物理変化である。この違いは耐久性、つまり、メモリ書換え可能回数に大きな差を生じると考えられる。リチウム 2 次電池とコンデンサーの耐久性に大差のある原因も同様である。つまり、黒鉛のリチウム電池では Li イオンが黒鉛電極に出入りすることが劣化原因になる。一方、コンデンサーの充放電は物理変化であり、劣化原因にならない。このため、充放電の可能回数に圧倒的な差が生じる。一般的に化学変

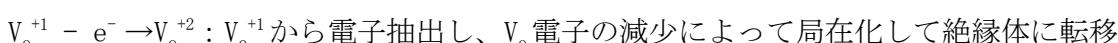
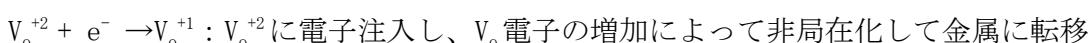
化を伴わない電子的機構による物理変化は、耐久性を要求される電子デバイスに適している。同じことが TaO 系 ReRAM と Al₁₀x-ReRAM にも言える。

近年、メモリ動作に V_o が関与していることに言及した報告が多い^{12), 13), 14), 15), 16)}。それらの報告では、酸素イオンが V_o を介して移動する機構、又は V_o が分散・集合する機構が提案されている。酸素イオンや V_o の移動に必要なエネルギーは、V_o バンドモデルのように空間的に固定された V_o に電子が出入りするエネルギーに比べてかなり大きい。そのために V_o 電子の増減が酸素イオンや V_o の移動と同時に起きている場合は、V_o 電子の増減によるエネルギー変化が隠れて検出されない可能性が高い。本技術では、Al イオンの価数が変化しないので、電荷授受は V_o に限定される。そのために理論計算が比較的に容易である。若し遷移金属酸化物に V_o が存在する場合は、遷移金属イオンの価数が変化するため、遷移金属イオン同士の電荷授受と同時に、V_o と遷移金属イオンの間で電荷が授受される。交絡した電荷授受は理論計算と同時に制御が困難になる。つまり、V_o を有効利用する観点では、遷移金属酸化物より Al や Zn 等の典型金属の酸化物を用いる方が適していると考えられる。

本研究は、アルミ陽極酸化膜の V_o に焦点を当て、遷移金属酸化物の ReRAM と一線を画したオンリーワン技術として進めてきたが、本章の動作モデルの比較検討によって、TaO 系 ReRAM との本質的な相違点が明らかになり、V_o を用いる Al₁₀x-ReRAM の技術基盤を明確にすることができた。

6.5 結言

Al₁₀x は TaO と同様に絶縁性が高いためリーク電流が小さく、ReRAM の抵抗変化膜に適した材料である。TaO 系 ReRAM の Redox 反応モデルと本技術の V_o バンドモデルはどちらも広義の Redox 反応モデルに分類でき、動作モデルの統一に近づくことができた。しかし、TaO 系 ReRAM の酸素イオンと Ta の結合状態が変化する Redox 反応は化学変化であり、Al₁₀x-ReRAM の V_o 電子が増減する Redox 反応は物理変化であることが基本的に異なる。Al₁₀x-ReRAM の物理変化は下記の基本反応で表すことができる⁷⁾。



一般的に、物理変化による動作は化学変化による動作に比べて耐久性に優れている。

ReRAM に遷移金属でない Al を用いることを可能にする理由を明らかにすることが本研究の課題の一つであったが、その理由として、V_o が (V_o⁰ ⇌ V_o⁺¹ ⇌ V_o⁺²) のように可逆的に変化し、V_o が恰も “価数変化する原子核のない電子的な機能元素” のように振舞うためであり、V_o がナノ空間であることによって電子準位を形成することに加え、V_o が価数変化しない Al イオンによって囲まれたアモルファス・アルミナの中に存在することによる V_o の電子的機能が遷移金属の機能を代替えすると考えられる。

本技術では、Al が価数変化しないため、V_o と Al の電荷授受を考慮する必要のないことが、動作原理の解明を可能にしたと言える。

参考文献

- 1) A. Sawa: Materials Today **11**, 28 (2008).
- 2) D.C. Kim, et al.: Appl. Phys. Lett. **88**, 232106 (2006).
- 3) H. Shima and Y. Tamai: Microelectronics Journal **40**, 628 (2009).
- 4) C. Chen, C. Song, J. Yang, F. Zeng and F. Pan: Appl. Phys. Lett. **100**, 253509 (2012).
- 5) M. J. Lee *et al.*: Nature Mater. **10**, 625 (2011).
- 6) H. Akinaga: 応用物理 **81**, 980 (2012).
- 7) S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato, H. Kitazawa and G. Kido: J. Appl. Phys. **112**, 033711 (2012).
- 8) C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki and Y. Sugiyama: Appl. Phys. Lett. **93**, 042106 (2008).
- 9) Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai *et al.*: IEDM **2011**, 04796676 (2011).
- 10) K.H. Xue, C. Paz de Araujo, J. Celinska and C. McWilliams: J. Appl. Phys. **109**, 091602 (2011).
- 11) J. Celinska, C. McWilliams, C. Paz and K.H. Xue: J. Appl. Phys. **109**, 091603 (2011).
- 12) A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen and B. Lorenz: Appl. Phys. Lett. **83**, 957 (2003).
- 13) S. Tsui, A. Baikalov, J. Cmaidlka, YY. Sun and Y. Q. Wang: Appl. Phys. Lett. **85**, 317 (2004).
- 14) X. Chen, NJ. Wu, J. Strozier and A. Ignatiev: Appl. Phys. Lett. **87**, 233506 (2005).
- 15) Y.B. Nian, J. Strozier, N.J. Wu, X. Chen and A. Ignatiev: Appl. Phys. Lett. **98**, 146403 (2007).
- 16) K. Shono, H. Kawano, T. Yokota and M. Gomi: Appl. Phys. Express **1**, 055002 (2008).

第7章 結言

アルミ陽極酸化膜のスイッチング現象に着目してスタートした Al₁₀x-ReRAM の研究開発は、Al₁₀x の酸素空孔(V_o)の電子的機能によるメモリ動作であることが明らかになり、その知見を基に基本構造を見直した結果、目標に掲げた低消費電力(駆動電流<30 μA)と SRAM 並みの高速性(5ns)を達成することができ、今後、3電極型 Al₁₀x-ReRAM を開発して耐久性が DRAM 並みの 10¹⁵回であることを実証できれば、念願のユニバーサル・メモリになる可能性のあることが判った。

緒言の表 1.1 に示した各種の次世代メモリと Al₁₀x-ReRAM の性能を比較するため、2013 年 SEMICON Japan に発表された次世代メモリの駆動電流と応答速度を比較図に Al₁₀x-ReRAM の特性を追加した図 7.1 に示すように、Al₁₀x-ReRAM の駆動電流と応答速度は、2013 年に実用化された Ta₀x-ReRAM に比べて何れも優れている。既に普及段階に入った FeRAM との比較では、駆動電流は同等であるが、応答速度が 2 枠速い。スピンドライブ注入方式によって駆動電流が大幅に低下した MRAM(STT-MRAM) と比較しても駆動電流が 1 枠小さい。このように、V_o の電子的機能の優位性を実証することができた。残された課題は、メモリ書き換え可能回数の優位性を実証し、実用化に展開することである。

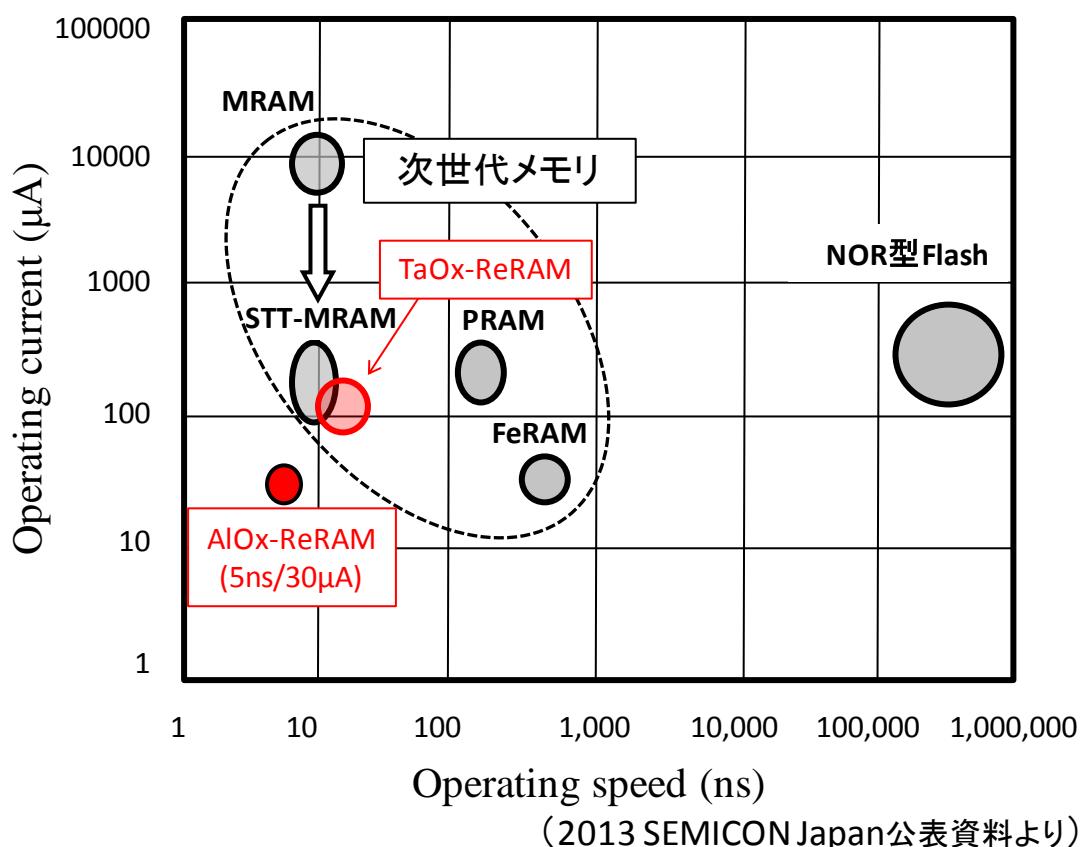


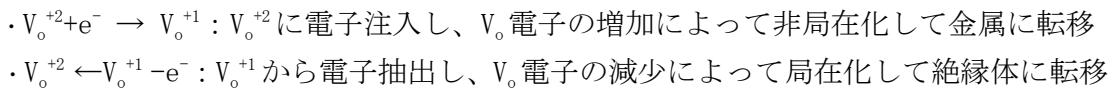
図 7.1 各種次世代メモリの駆動電流と応答速度の比較

アルミ陽極酸化膜が電圧によって抵抗変化する現象の動作原理を解明し、低消費電力で高速応答する抵抗変化型メモリの実用化に展開するために行った研究開発によって以下の知見を得た。

(1) アルミ陽極酸化膜は短距離規則性を有するアモルファス構造をしており、セル境界に高密度の酸素空孔(V_o)が存在することが明らかになった。 V_o が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高密度に存在するアモルファス構造のアルミナに第一原理計算を適用した電子状態のシミュレーションに基づき、 V_o に捕捉される電子の増減によってバンドギャップ内に電子準位が形成・消滅して金属絶縁体転移する V_o バンドモデルを提唱し、その電子状態の変化を熱刺激電流によって測定し、 V_o バンドモデルを検証した。

通説とされる「金属酸化物に酸素欠損がある場合、EELS の酸素 K-edge の低エネルギー側にサテライトピークができる」現象は、 V_o 電子が V_o 近傍の酸素原子に浸み出すことによって Al とイオン結合して閉殻状態にあった酸素原子の K 殻電子の原子核束縛エネルギーが減少することに起因すると考えられる。

(2) AlOx-ReRAM の V_o バンドモデルに基づき、アルミ陽極酸化膜で観測されるスイッチング現象に関して、オフ状態の伝導機構は局在電子によるホッピング伝導であり、オン状態は非局在電子による金属伝導であることを抵抗の温度依存性によって明らかにし、抵抗変化の基本反応を下記 2 式で表せることが判った。



(3) アルミ陽極酸化膜は V_o 電子の増減によって V_o 近傍の Al イオンが構造緩和して起きる Negative-U 特性を有することから、オン動作時の過大なオン電流を制限する必要のある一方、高速応答する利点のあることが判った。

(4) 微細化によって 10^5 個程度の電子の増減によりメモリ動作することを試算し、省電力型不揮発性メモリになり得ることを明らかにした。また、リテンションタイムの加速テストにより、記憶電荷保持性の高いことを明らかにし、 V_o に起因する深い準位に電子が保持される原理的優位性を確認した。更に、他の ReRAM では、酸素イオンが電極と金属酸化膜間を移動する化学変化を伴う抵抗変化とされているのに対し、AlOx-ReRAM では、電子が増減する化学変化を伴わない物理変化であるため、DRAM 並みのメモリ書換え可能回数が期待できることが判った。

(5) アルミ陽極酸化膜の代わりに V_o を有するアモルファス・アルミナのスパッタ膜に変更できることを明らかにし、製法上の弱点とされたウェットプロセスをドライプロセスに変更した。その結果、ゲート電圧によって V_o 電子を電界抽出しでオフ動作させる 3 電極型抵抗変化型メモリの設計および基本動作の検証に成功した。

(6) V_o は、量子効果を発揮するサブナノ空間であり、 V_o 電子の増減に伴う Al イオンの構造緩和によって記憶電荷の安定な保持サイトになる。つまり、 V_o は“電子の注入・抽出によってエネルギーレベルの変化する電子ポケット”として電子的機能を有し、その機能を利用した AlOx-ReRAM は、“固体に電子を注入・抽出して伝導度をダイレクトに制御する” 不揮発性メモリであると考えられる。

謝辞

本論文は、著者が(独)物質・材料研究機構に特別研究員として在席し、文科省・元素戦略プロジェクトに採択された「アルミ陽極酸化膜を用いた不揮発メモリの開発」の研究開発に専従した7年間の研究成果を中心にまとめたものです。

本研究テーマの意義を最初に認めて頂き、プロジェクトリーダとしてご指導頂いた強磁場共用センターの木戸義勇センター長に心よりお礼申し上げます。同時にプロジェクトコーディネーターとして多大の便宜を図って頂いた量子ビームユニットの北澤英明ユニット長に感謝します。加藤誠一主任研究員には、アルミ陽極酸化膜の作製とプロジェクト立ち上げにご配慮頂き感謝します。アルミ陽極酸化膜の作製と共に苦労した橋本すみえ研究業務員に心から感謝します。プロジェクトメンバーとしてアドバイスして頂いた柳町治特別研究員と井上純一主幹研究員に感謝します。

先端極限計測ユニットの藤田大介ユニット長には計測に関するアドバイスを頂き、岸本直樹監事には量子ビームの専門的立場から酸素空孔に関する助言を頂き感謝します。プロジェクトメンバーの大吉啓司主幹研究員には電流経路の観察に尽力して頂き、NIMS ナノファウンドリの生田目リーダ、大井暁彦エンジニア、大野克己エンジニアとプロジェクトメンバーの原田善之特別研究員には、アルミナのスペッタ膜を成膜して頂き感謝します。

本研究の理論的根拠になった第1原理計算結果を提供して下さった計算科学センターの大野隆央センター長と糸田浩義外来研究員に心から感謝します。

共同研究者の高エネルギー加速器研究機構の久保田正人准教授には、放射光による非占有電子状態の測定に加え、 V_\circ 電子の挙動を理解するのに役立った多くの議論に感謝します。

アルミ陽極酸化膜のセル構造を再現する模擬実験のヒントとポリエチレンビーズを提供してくれた稻見真有さんに感謝します。

川崎製鉄株式会社(現・JFE スチール)入社同期の宇野義雄さんには、本テーマに発展する前の研究段階から辛抱強く支援して頂いたことに心から感謝します。

平成9年に亡くなられた理化学研究所の難波進名誉研究員(大阪大学名誉教授)には、本技術が電子の波動性を利用した“電子波デバイス”になることを洞察して頂き、本研究を強く動機付けて頂いたことに感謝すると共に、心よりご冥福をお祈り申し上げます。

本論文の作成にあたり、ご指導頂いた大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻の藤原康文教授、藤本慎司教授、荒木秀樹教授と土谷博昭准教授に心より御礼申し上げます。

最後に、金属酸化膜の酸素空孔を電子機能材料として利用する本技術の独創性と将来性を評価し、元素戦略プロジェクトに採択して頂いた文部科学省材料室と元素戦略プロジェクトの評価委員の方々に感謝致します。

公表された研究業績

本論文の一部は、以下の通り公表された。

【原著論文】

1. S. Kato, S. Nigo, Y. Uno, T. Onisi and G. Kido: "Voltage-induced insulator-metal transition at room temperature in anodic porous alumina thin film" Journal of Phys.: Conference Series **38**, 148 (2006).
2. S. Kato, S. Nigo, J. Lee, M. Mihalik, H. Kitazawa and G. Kido: "Transport Properties of Anodic Porous Alumina for ReRAM" Journal of Phys.: Conference Series **109**, 012017 (2008).
3. J. Lee, S. Nigo, Y. Nakano, S. Kato, H. Kitazawa and G. Kido: "Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory" Sci. Technol. Adv. Mater. **11**, 025002 (2010).
4. K. Ohoshi, S. Nigo, J. Inoue, H. Kitazawa and G. Kido: "Formation and disruption of current paths of anodic porous alumina films by conducting atomic force microscopy" Applied Surface Science **257**, 837 (2010).
5. H. Momida, S. Nigo, G. Kido, and T. Ohno: "Effect of vacancy-type oxygen deficiency on electronic structure in amorphous alumina" Appl. Phys. Lett. **98**, 042102 (2011).
6. S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato, H. Kitazawa and G. Kido: "Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide for resistance random access memory" J. Appl. Phys. **112**, 033711 (2012).

【セミナー講演】

1. 「ReRAM の現状と将来展望」 不揮発性メモリの最前線・徹底解説 児子精祐
(株)電子ジャーナル主催 (2006. 10. 1)
2. 「Al₁₀x 抵抗変化メモリ」 革新的調和型無機材料開発の前線セミナー 児子精祐
(財)神奈川科学技術アカデミー主催 (2007. 11. 29)
3. 「ReRAM の現状と将来展望」 Electronic Journal Technical Seminar 児子精祐
(株)電子ジャーナル主催 (2008. 10. 15)
4. 「ナノポーラスアルミナを用いた ReRAM の開発」 児子精祐
(社)表面技術協会・ナノテク部会主催 (2008. 11. 28)
5. 「アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発」 児子精祐
(社)表面技術協会・ARS 研究会主催 (2009. 10. 1)
6. 「ReRAM の現状と将来展望」 Electronic Journal Technical Seminar 児子精祐
(株)電子ジャーナル主催 (2009. 10. 15)

【口頭発表】

1. Dec. 18, 2006: 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇, 宇野義雄: “電波感応スイッチ素子とその応用開発” 電気学会・フィジカルセンサ研究会
2. Mar. 29, 2007: 児子精祐, 北澤英明, 加藤誠一, 木戸義勇, 宇野義雄: “Al_{10x} 薄膜の抵抗変化メモリとその特性評価” 第 54 回応用物理学関係連合講演会
3. Aug. 20, 2007: 北澤英明, 児子精祐, 加藤誠一, 木戸義勇: “アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発” 第 45 回茅コンファレンス
4. Sep. 05, 2007: 児子精祐, 梅田直樹, 北澤英明, 加藤誠一, 木戸義勇: “ReRAM 用 Al_{10x} 薄膜のアモルファス・ナノ構造” 第 68 回応用物理学会学術講演会
5. Dec. 04, 2007: S. Kato, N. Seisuke, M. Mihalik, J. Lee, H. Kitazawa, G. Kido: “Transport Properties of Anodic Porous Alumina for ReRAM” Int. Sympo. on Advanced Nanodevices and Nanotechnology.
6. Mar. 29, 2008: 李政祐, 児子精祐, 中野嘉博, Nahlovskyy Bohdan, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “Si 基板上の成膜 Al を用いた Al_{10x}-ReRAM の開発” 第 55 回応用物理学関係連合講演会
7. Mar. 29, 2008: 中村雅英, 児子精祐, 岸本直樹: “陽極酸化多孔質アルミナを用いたマスク照射によるナノパターンニング” 第 55 回応用物理学会学術講演会
8. Sep. 04, 2008: 児子精祐, 梅田直樹, 李政祐, 中野嘉博, 加藤誠一, 北澤英明, 柳町治, 木戸義勇: “ReRAM に用いる Al_{10x} 薄膜のナノ構造” 第 69 回応用物理学会学術講演会
9. Mar. 31, 2009: 加藤誠一, 児子精祐, 中野嘉博, 李政祐, 北澤英明, 木戸義勇: “Al_{10x}-ReRAM のノンポーラ動作” 第 56 回応用物理学関係連合講演会
10. Apr. 2, 2009: 粕田浩義, 大野隆央, 児子精祐, 北澤英明, 木戸義勇: “アモルファスアルミナの電子・原子構造に対する酸素欠損の効果: 第一原理計算” 第 56 回応用物理学関係連合講演会
11. Apr. 2, 2009: 児子精祐, 粕田浩義, 柳町治, 李政祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “熱刺激電流 TSC 法による Al_{10x}-ReRAM オフ機構の解析” 第 56 回応用物理学関係連合講演会
12. Apr. 2, 2009: 李政祐, 中野 嘉博, 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “EB 描画パターンニングによる Si 基板上の Al_{10x}-ReRAM の開発” 第 56 回応用物理学関係連合講演会
13. June 18, 2009: S. Kato, H. Kitazawa, S. Nigo, Y. Harada, O. Yanagimachi, J. Lee, G. Kido: “Resistive switching mechanism of anodic amorphous alumina ReRAM” STAC-3
14. Aug. 28, 2009 : J. Lee, K. Oyoshi, S. Nigo, Y. Nakano, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido : “Anodic porous alumina for resistive random access memory” 23rd Int. Conf. on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors
15. Sep. 10, 2009: 原田善之, 大吉啓司, 李政祐, 児子精祐, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “FIB を用いた陽極酸化アルミナ ReRAM デバイスの作製” 第 70 回応用物理学学会学術講演会

16. Sep. 10, 2009: 李政祐, 高増正, 中野嘉博, 児子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “ポーラスアルミナ膜の極低温下での輸送特性” 第70回応用物理学会学術講演会
17. Sep. 10, 2009: 李政祐, 中野嘉博, 児子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “Si 基板上の Al2O3 酸化膜の抵抗変化型スイッチング特性” 第70回応用物理学会学術講演会
18. Oct. 01, 2009: 児子精祐: “アルミ陽極酸化膜を機能材に用いた次世代メモリの開発” 第73回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会例会
19. Nov. 29, 2009: K. Oyoshi, S. Nigo, J. Inoue, O. Yanagimachi, H. Kitazawa, G. Kido : “Observation of Current Paths of Anodic Alumina for ReRAM by Conducting AFM” Inter. Symp. on Advanced Nanodevices and Nanotechnology
20. Nov. 29, 2009: S. Nigo, T. Ohno, H. Momida, Y. Harada, H. Kitazawa, G. Kido: “Study of the memory mechanism of Al₁₀x-ReRAM” ISANN 2009
21. Nov. 30, 2009: Y. Harada, S. Nigo, J. Lee, S. Kato, K. Oyoshi, Y. Nakano, H. Kitazawa, G. Kido : “The energy band structure of anodic porous alumina” ISANN2009
22. Mar. 19, 2010: 原田善之, 児子精祐, 李政祐, 加藤誠一, 大吉啓司, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “陽極酸化アルミナのバンド構造” 第57回応用物理学関係連合講演会
23. Mar. 19, 2010: 李政祐, 中野嘉博, 原田善之, 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 木戸義勇: “同時スパッタを用いて作製した Al₂O₃薄膜のスイッチング特性” 第57回応用物理学関係連合講演会
24. Mar. 18, 2010: 大吉啓司, 児子精祐, 井上純一, 柳町治, 北澤英明, 木戸義勇: “AFM 電流同時計測による ReRAM 用アルミ陽極酸化膜の電流経路の観察” 第57回応用物理学関係連合講演会
25. June 22, 2010: S. Kato, S. Nigo, Y. Harada, Y. Nakano, J. Lee, K. Oyoshi, H. Kitazawa, G. Kido: “Local electronic structure and memory characteristics of anodic porous alumina film as a ReRAM” STAC-4
26. June 22, 2010: Y. Harada, S. Nigo, S. Kato, J. Lee, Y. Nakano, H. Kitazawa, G. Kido: “rf-GDOES depth profiling analysis of anodic porous aluminum” STAC-4
27. Sep. 17, 2010: 原田善之, 児子精祐, 李政祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “陽極酸化アルミナの深さ方向成分分析” 第71回応用物理学会学術講演会
28. Jan. 14, 2011: D. D. Prasad, 中村雅英, 児子精祐, 武田良彦, 岸本直樹: “多孔質アルミナ、Ti ステンシルマスクによるイオンビームパターニング” NIMS 量子ビームプロジェクト公開シンポジウム
29. May 17, 2011: 熊谷和博, 児子精祐, 関口隆史, 北澤英明, 木戸義勇: “ReRAM 用陽極酸化 Al₁₀x の ON-OFF 状態の SEM 観察” 日本顕微鏡学会第67回学術講演会
30. July 27, 2011: 原田善之, 加藤誠一, 児子精祐, 木戸義勇 : “化合物薄膜の作製と物性” 岡山大学理学研究科池田研究室セミナー
31. Aug. 31, 2011: 加藤誠一, 児子精祐, 原田善之, 北澤英明, 木戸義勇: “陽電子消滅法によるアルミ陽極酸化膜のナノ空孔測定” 第72回応用物理学会学術講演会

32. Aug. 31, 2011: 児子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 柳町治, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “MIS 構造の Al₁₀x-ReRAM” 第 72 回応用物理学会学術講演会
33. Aug. 31, 2011: 原田善之, 大井暁彦, 児子精祐, 加藤誠一, 北澤英明, 生田目俊秀, 木戸義勇: “酸化アルミニウム系 ReRAM デバイスの作製 2” 第 72 回応用物理学会学術講演会
34. Aug. 31, 2011: 原田善之, 児子精祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “Al:Al₂O₃-ReRAM デバイスの作製” 第 72 回応用物理学会学術講演会
35. Aug. 31, 2011: 北澤英明, 児子精祐, 原田善之, 加藤誠一, 中野嘉博, 大吉啓司, 柳町治, 井上純一, 木戸義勇: “Al₁₀x-ReRAM 素子開発の現状” 第 72 回応用物理学会学術講演会
36. Dec. 06, 2011: Y. Harada, S. Nigo, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido: “Direct electron beam lithographic method for fabrication of long range ordered anodic porous aluminum” Intern. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnology
37. Dec. 06, 2011: Y. Harada, S. Nigo, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido: “Low forming voltage ReRAM in Al/Al:Al₂O₃/Al” Intern. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnolog
38. Dec. 06, 2011: Y. Harada, S. Nigo, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido: “Crossbar type Al₁₀x-ReRAM device” Intern. Symp. Advanced Nanodevices and Nanotechnology
39. Dec. 09, 2011: 北澤英明, 児子精祐, 原田善之, 李政祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 大吉啓司, 粕田浩義, 大野隆央, 柳町治, 井上純一, 熊谷和博, 関口隆史, 木戸義勇: “ナノ計測技術によるアルミナ系 ReRAM デバイス開発” 第 3 回 AIST-NIMS 計測分析シンポジウム
40. Mar. 16, 2012: 原田善之, 児子精祐, 加藤誠一, 中野嘉博, 北澤英明, 木戸義勇: “Al₂O₃:Al-ReRAM デバイスの作製” 第 59 回応用物理学関係連合講演会
41. Sep. 25, 2012: Y. Harada, S. Kato, S. Nigo, Y. Nakano, H. Kitazawa, G. Kido: “Ubiquitous Resistive Random Access Memory device composed of Al and O elements” IUMRS-ICEM2012
42. Sep. 25, 2012: S. Nigo, M. Kubota, S. Kato, Y. Harada, H. Kitazawa and G. Kido: “Development of rare-metal-free Resistive Random Access Memory using high-density oxygen vacancy of aluminum oxide” IUMRS-ICEM2012

【解説記事】

- 「アルミ陽極酸化膜を用いた次世代メモリの開発」
児子精祐、加藤誠一、北澤英明、木戸義勇
 未来材料 Vol.8 No.7 (2008) (株)エヌ・ティ・エス
- 「ユニバーサル・メモリの開発」
 木戸義勇、北澤英明、児子精祐
 元素戦略アウトロック・材料と全面代替戦略(2008) (独)物質・材料研究機構

【新聞掲載】

1. 「次世代メモリ ReRAM レアメタル不要 アルミ系で構成」
化学工業日報(掲載日 : 2011. 1. 28)
2. 「抵抗記憶素子 集積化プロセス レアメタルを使わず開発」
日刊工業新聞(掲載日 : 2011. 1. 28)
3. 「希少金属不要のメモリ素子」
鉄鋼新聞(掲載日 : 2011. 2. 2)
4. 「レアメタル不使用の集積メモリ オールアルミ系抵抗変化型
集積プロセス開発」
科学新聞(掲載日 : 2011. 2. 4)
5. 「ナノサイズに小型化 製品化に向け企業と開発」
化学工業日報(掲載日 : 2012. 3. 13)
6. 「アルミ陽極酸化膜を用いた希少元素フリーReRAM・動作原理を解明」
科学新聞(掲載日 : 2012. 9. 21)

【関連特許】

1. 「電波感応スイッチ素子」
児子精祐、宇野義雄
特願 2004-245670 (出願日 : 2003. 2. 13)
2. 「ショットキー接合型不揮発性メモリ」
児子精祐、大西隆之
特許 第 3897754 号 (登録日 : 2007. 1. 15)
3. 「電子線描画法を用いた陽極酸化アルミニナ及びその製造方法」
原田善之、児子精祐、加藤誠一、北澤英明
特願 2012-180536 (出願日 : 2011. 2. 21)
4. 「MIS 構造の抵抗変化型メモリ素子」
児子精祐、原田善之、加藤誠一、木戸義勇
特願 2011-192222 (出願日 : 2011. 9. 5)
5. 「抵抗変化メモリ素子」
児子精祐、勝満徳、佐藤正幸、笹島裕一
特願 2012-192699 (出願日 : 2012. 8. 31)
6. 「無接点マイクロリレー」
児子精祐、加藤誠一、北澤英明、宇野義雄
特許 第 5266472 号 (登録日 : 2013. 5. 17)

