

Pt/SiO_x/TiN ダイオード構造の化学構造分析と 電気抵抗スイッチング特性評価

福島 太紀[†] 大田 晃生[†] 牧原 克典[†] 宮崎 誠一[†]

[†]名古屋大学 大学院工学研究科 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
[‡]広島大学 大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1
E-mail: [†] m_fukusi@nuee.nagoya-u.ac.jp, [‡] semicon@hiroshima-u.ac.jp

あらまし TiN 上に RF スパッタ形成した Si リッチ酸化膜(SiO_x)の化学結合状態を X 線光電子分光法(XPS)により評価し、Pt 上部電極を形成した MIM 非対称構造の抵抗変化特性を調べた。SiO_x 膜堆積直後において、SiO_x/TiN 界面に厚さ~5nm の TiON が形成されることが XPS 分析により明らかになった。また、ダイオード構造において、初期正電圧掃引時に~2V 近傍で電流値がコンプライアンス電流値まで急激に上昇するフォーミングが生じ、その後の正・負電圧交互掃引において、電流コンプライアンスを必要としないバイポーラ型のスイッチング動作が認められた。SiO_x/TiN 界面に形成された TiON の比誘電率を考慮すると、TiON 層が電流制御層として機能したと考えられる。また、負電圧でフォーミングを起こした場合、同様に抵抗変化動作が認められるものの、正電圧フォーミングに比べ抵抗変化動作が低電圧で生じることが分かった。この結果は、TiN および Pt 電極の仕事関数差によって生じる電位差に加えて、上部 Pt/SiO_x 界面に比べて、下部 TiN/SiO_x 界面において、酸化・還元反応が容易に起こることで低電圧動作が実現されたと解釈できる。

キーワード 抵抗変化型メモリ(ReRAM), Si 酸化物, 化学結合状態, 電気抵抗スイッチング特性

Evaluation of Chemical Structures and Resistive Switching Behaviors of Pt/ Si-rich Oxide/ TiN System

Motoki FUKUSHIMA[†], Akio OHTA[‡], Katsunori MAKIHARA[†], and Seiichi MIYAZAKI[†]

[†] Graduate School of Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 Japan

[‡] Graduate School of Advanced Sciences and Matter, Hiroshima University
Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima, 739-8530 Japan

E-mail: [†] m_fukusi@nuee.nagoya-u.ac.jp, [‡] semicon@hiroshima-u.ac.jp

Abstract We have fabricated Pt/Si-rich oxide (SiO_x)/TiN stacked MIM diodes and investigated an impact of the structural asymmetry on their resistive switching behaviors using by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and current-voltage (I-V) measurements. XPS analyses show that TiON interfacial layer was formed during the SiO_x deposition on TiN by RF-sputtering in an Ar+O₂ gas mixture. Distinct bi-polar type resistive switching was observed after an electro-forming process. There is no need to set the current compliance during the resistance switch from low to high states (SET process). Considering higher dielectric constant of TiON than SiO_x, the interfacial TiON layer can contribute to regulate the current flow through the diode. The clockwise resistive switching, in which the reduction and oxidation (Red-Ox) reactions can occur near the TiN bottom electrode, shows lower operation voltages below 1.5V and better switching endurance as much as 1.4 x 10³ as compared to the counter-clockwise switching where the Red-Ox reaction can take place near the top Pt electrode. The result implies that a good repeatable nature of the reduction and oxidation (Red-Ox) reactions at the interface between SiO_x and TiON/TiN in consideration of relatively high diffusibility of oxygen atoms through Pt

Keywords Resistive Random Access Memories (ReRAMs), Si Oxide, Chemical Bonding Features, Resistance Switching Property

1. はじめに

抵抗変化型メモリ (Resistive Random Access Memories: ReRAMs)は、不揮発性、高速応答、低消費電力動作、微細化・高集積化等の観点から、従来の電荷蓄積型の MOS メモリに代わる不揮発性メモリ素子として注目されている[1,2]。これまでに、電気抵抗変化誘起層として、二元素系遷移金属酸化物[3,4]、ペロブスカイト型酸化物[5]、有機材料[6]など様々な材料で研究が進められているが、我々は、現行の Si-ULSI テクノロジーと整合性の高い Si 酸化物(SiO_x)に注目している。さらに、 SiO_2 は、 NiO や TiO_2 などの有力な二元素系遷移金属酸化物に比べて、約 9.0eV の広いバンドギャップを持つことから[7, 8]、ON 状態および OFF 状態における電流の大幅な低減が期待される。これまでに、高周波(Radio Frequency: RF)スパッタにより形成した Si リッチ酸化膜(SiO_x : $x=1.8$)を Pt 電極で挟んだ ReRAM において、電気抵抗変化特性を定量評価した結果 [9, 10]、厚さ 4nm 以上の SiO_x において、フォーミングと呼ばれる絶縁破壊に類似した急激な電流増大の後に、印加電圧の極性に依存しないユニポーラ型のスイッチング動作が認められ、さらには、OFF 状態から ON 状態への抵抗変化 (SET 動作)時には、コンプライアンス電流値を設定する必要があり、その電流レベルにより ON 状態における電流値の変調が可能であることを報告した。また、スイッチング特性の O_2 熱処理温度依存性において、 SiO_x 中の酸素欠損が重要な役割を果たすことを明らかにし、 SiO_x の抵抗変化動作が、 TiO_2 などと同様な電圧印加による酸化・還元反応と局所的な加熱に起因した可逆的な現象[11]であると解釈できることを報告した。スイッチング特性の向上には、抵抗変化材料特性のみならず、金属電極界面での化学反応性や熱的安定性が極めて重要であると考えられるが、金属電極が Si 酸化物のスイッチング特性に与える影響については、系統的な議論がなされていないのが現状である。

そこで、本研究では、実際に DRAM のストレージキャパシタに電極材料として導入され、さらには、素子の微細化や既存の Si プロセスとの親和性が高く、純金属と比較して酸素原子との反応性の低い金属窒化物である TiN に注目し、抵抗変化層である SiO_x を Pt および TiN 電極で挟んだ非対称構造なダイオードにおいて、非対称性が抵抗変化特性に与える影響を定量評価した。

2. 実験方法

化学溶液洗浄した p 型 Si(100)基板(比抵抗: $\sim 10\Omega\cdot\text{cm}$)上に、厚さ 30nm の熱酸化 SiO_2 膜を成長後、Ti ターゲットを用いた N_2 雰囲気下(1.1Pa)の RF スパッタリングにより厚さ $\sim 100\text{nm}$ の TiN 層を基板温度 300°C および

投入電力密度 $5.09\text{W}/\text{cm}^2$ で堆積した。その後、大気暴露せずに同一チャンバーにて、Ar と O_2 のガス流量が 1:1 の混合ガス雰囲気(0.5Pa)に切り替え、投入電力密度 $2.54\text{W}/\text{cm}^2$ で Si ターゲットをスパッタリングし、厚さ 5nm の Si リッチ酸化層(SiO_x)を堆積した(基板温度 300°C)。 SiO_x 堆積後、大気圧にて、乾燥 O_2 雰囲気中 300°C の熱処理を 10 分間行った。最後に、ステンシルマスクを用いて、 SiO_x 上に直径 $500\mu\text{m}$ の Pt 上部電極を DC スパッタリングにより形成した。

試料作製過程で、単色化 AlK α 特性 X 線($h\nu = 1486.6\text{ eV}$)を用いた高分解能 X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)により SiO_x/TiN 下部電極界面近傍の化学結合状態を評価した。また、MIM ダイオード作成後、電圧掃引による電流-電圧(I-V)特性から、抵抗変化動作を評価した。

3. 実験結果および考察

TiN 下部電極上に SiO_x を堆積し、 300°C で O_2 熱処理した試料において、 SiO_x/TiN 界面近傍の化学結合状態を XPS により評価した。図 1(a)および 1(b)には、光電子脱出角度 90° および 30° で測定した Ti2p および Si2p スペクトルを示す。Ti2p スペクトルにおいて、下部 TiN 電極に相当する Ti-N 結合成分(結合エネルギー:456eV)に加えて、その高結合エネルギー側に Ti-O 結合成分(459eV)が明瞭に観測される。光電子脱出角度を 90° から 30° に浅くし、表面敏感測定にすると、Ti-O 結合成分に比べて Ti-N 結合成分は大きく減少する。一方、図 1 (b)に示す Si2p スペクトルの Si-O 結合成分は、表面敏感測定に伴い増大する。これらの結果は、 SiO_x/TiN 界面での酸化反応の進行を示唆する。これまでに同様の堆積条件において、反応活性な O ラジカルによりスパッタ中に Pt 電極表面が酸化すること[10]が分かっていることから、 SiO_x 堆積中に TiN 表面の酸化が進行したと解釈できる。また、同様に測定した O1s スペクトル(図 2(a))では、図 1 の結果と同様に表面敏感測定に伴う顕著な Si-O 成分の増大が認められた。さらに、N1s スペクトル(図 2(b))では、下地の Ti-N 結合成分に加えて、N-O 結合成分が明瞭に観測され、その光電子脱出角度依存性から、TiN 表面酸化時に N 原子が取り込まれた結果、 SiO_x/TiN 界面に TiON 層が形成していることが分かる。この際、 SiO_x 中への顕著な N 原子の混入は認められなかった。これらの各結合成分の信号強度比より、TiON 界面層と SiO_x 層の平均化学組成を大まかに見積もった結果、TiON 層の化学組成比は $\text{Ti} : \text{O} : \text{N} = 1 : 2.5 : 0.2$ であり、N-O 結合の形成に起因して酸素リッチ組成であった。また、 SiO_x 層では $\text{Si} : \text{O} = 1 : 1.8$ であり Si リッチ酸化膜が形成されていることが分かる。

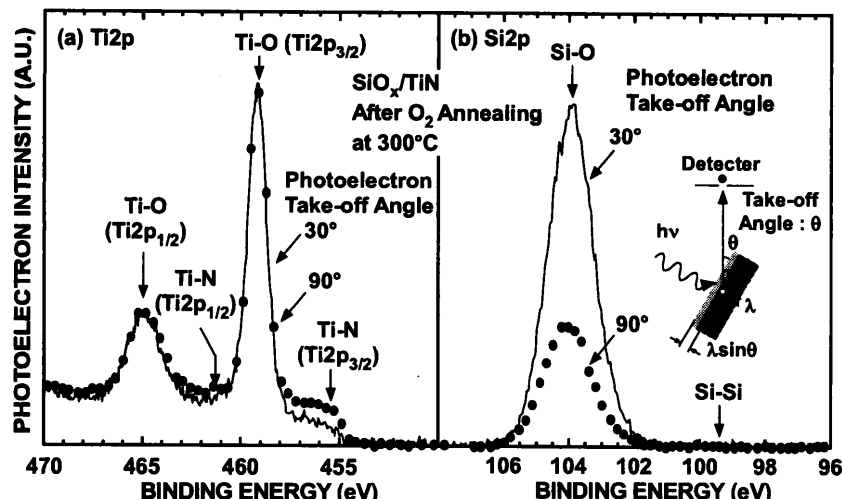


図1 TiN電極上に厚さ5nmのSiO_xを堆積し300°C O₂熱処理した試料の(a)Ti2pおよび(b)Si2pスペクトル 各スペクトルは、光電子脱出角度は90°および30°で測定し、光電子強度は図2に示すO1s信号のTi-O結合成分で規格した。

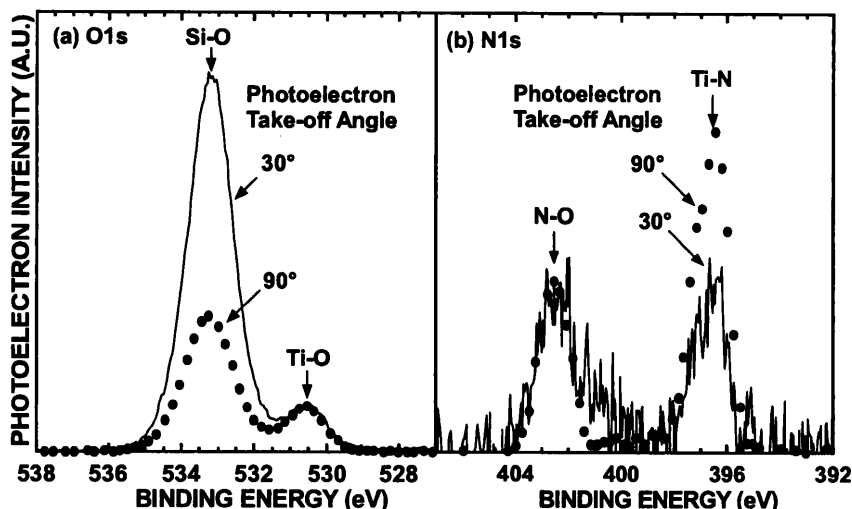


図2 TiN電極上に厚さ5nmのSiO_xを堆積し300°C O₂熱処理した試料の(a)O1sおよび(b)N1sスペクトル 図1と同様に、各スペクトルは、光電子脱出角度は90°および30°で測定し、光電子強度はO1s信号のTi-O結合成分で規格した。

SiO_x上にPt電極を形成した非対称構造のMIMダイオードを形成し、抵抗変化特性を調べた結果を図3(a)および(b)に示す。上部Pt電極電圧を0Vから負バイアス側へ初期電圧掃引した場合、コンプライアンス電流レベル(5.3x10⁻¹A/cm²)まで急激に電流値が上昇し、フォーミングと呼ばれる初期低抵抗化が生じる。次に、フォーミング時とは異なる極性の電圧を掃引すると、低抵抗状態(LRS)の電流は、急激に低下し、LRSから高抵抗状態(HRS)に切り替わる(リセット動作)。尚、LRSの電流は印加電圧に対してほぼ線形に変化することから、オーミック伝導が支配的である。その後、再度フォーミング時と同じ極性で電圧掃引した場合、HRSからLRSへスイッチするセット動作が認められ

た。このセット動作時には、これまでのPt/SiO_x/Ptダイオードのユニポーラ特性の場合とは異なり、コンプライアンス電流の設定が不必要であった。これは、SiO_xに比べてTiON層の比誘電率が十分に高いことを考慮すると、界面に形成された極薄TiON層が電流抑制に寄与していることで解釈できる。尚、このようなセット・リセット動作が印加電圧の極性に依存するバイポーラ型スイッチング動作が繰り返し観測され、初期掃引を負バイアス印加においても、同様の結果が認められた。また、フォーミング動作の電圧極性が負電圧では時計回り(図3(a))、正電圧では反時計回りの電流変化であり(図3(b))、動作電圧の極性も異なることから、SiO_x層と下部もしくは上部電極の可逆的な電気化学反

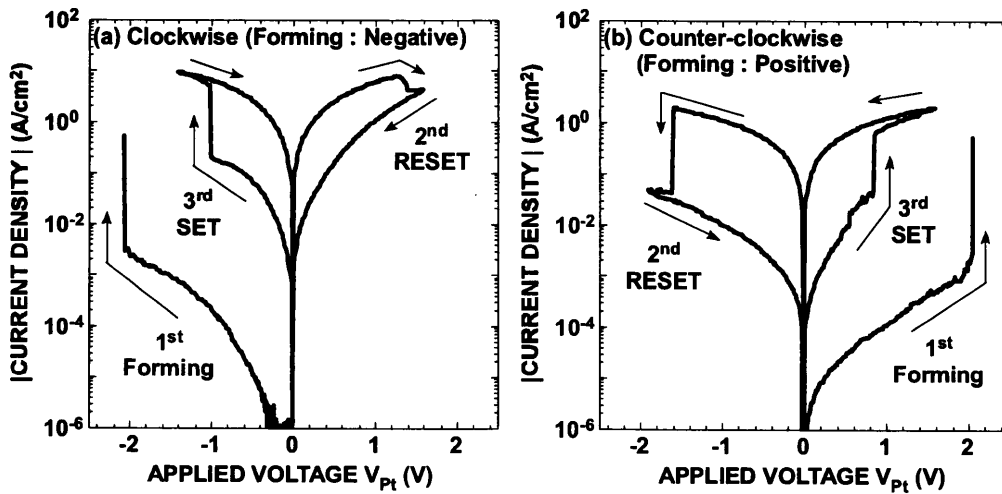


図 3 (a)負および(b)正電圧印加でフォーミングした Pt/SiO_x/TiON/TiN ダイオードの典型的なバイポーラ型抵抗変化 I-V 特性 Pt 上部電極の直径は 500 μ m、フォーミング動作時の電流制限値は、 $5.3 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ に設定した。

応が抵抗変化動作に寄与していると考えられる。

観測された 2 種類の時計回りと反時計回りのバイポーラ型スイッチング特性を比較するため、200mV における電流密度から LRS および HRS の抵抗値を算出し、スイッチング回数に対してまとめた結果を図 4 に示す。電流変化が時計回りのバイポーラ型スイッチングでは (図 4(a))、 1.4×10^3 回以上のスイッチングが観測され、初期に 1.0×10^2 程度あった HRS と LRS の抵抗変化比 (ON/OFF 比)は、スイッチング回数と共に 1×10^1 まで徐々に減少した。一方、電流変化が反時計回りの場合では (図 4(b))、スイッチング回数が大幅に減少 (3.5×10^2) し、HRS のばらつきが増大するものの、LRS に比べて ~ 5 倍の高抵抗化が認められた。この高抵抗化は、仕事関数の異なる Pt と TiN 電極を用いた非対称なエネルギー

バンド構造に起因して、Pt 電極への正電圧掃引では SiO_x 膜に印加される電圧が減少すると考えられる。また、電極界面近傍での微量の酸素の授受 (酸化・還元反応)が SiO_x の抵抗変化動作に寄与していると仮定すると、酸化・還元反応はフォーミング動作の電圧極性が負電圧 (電流変化: 時計回り) では TiON/TiN 下部電極近傍、対照的に正電圧 (電流変化: 反時計回り) では Pt 上部電極界面で起こると解釈できるため、観測された抵抗変化特性は SiO_x と TiON/TiN 近傍での酸化・還元反応の高い再現性を示唆している (図 5(a))。一方、上部 Pt/SiO_x 界面近傍では、酸素が Pt 側に透過し、スイッチングが生じにくくなると考えられる (図 5(b))。

電流変化が時計回りおよび反時計回りのそれぞれのバイポーラ型スイッチング動作において、セット電

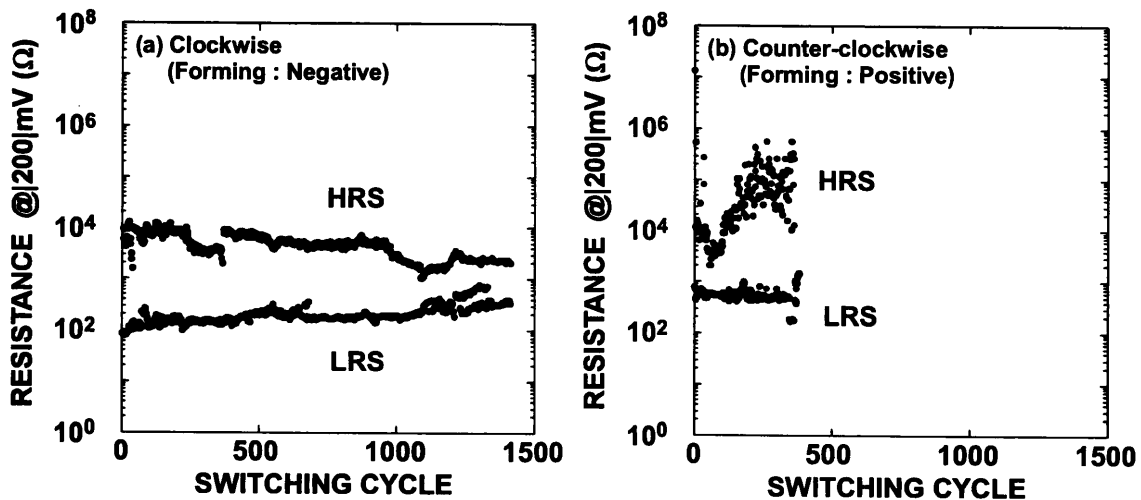


図 4 Pt/SiO_x/TiON/TiN ダイオードにおける (a)時計回りおよび (b)反時計回りのバイポーラ型スイッチング動作の ON/OFF 比 HRS および LRS における抵抗値は、印加電圧 200mV における電流密度から算出した。

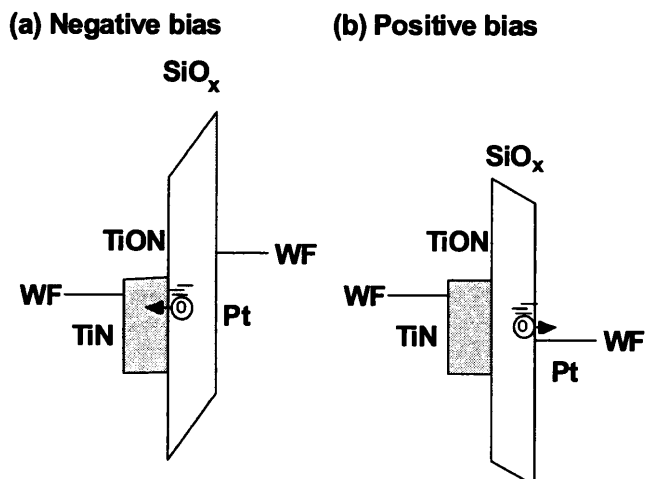


図5 Pt 上部電極に(a)負および(b)正電圧印加によりフォーミングした Pt/SiO_x/TiON/TiN ダイオードのエネルギーバンド図

圧 (V_{SET}) およびリセット電圧 (V_{RESET}) のばらつきを比較した結果を図 6(a) および 6(b) に示す。フォーミング動作の極性に依らず V_{SET} のばらつきには大きな違いは観測できない。また、Pt/SiO_x/Pt ダイオードで観測されたユニポーラ動作[9,10]とは異なり、時計回りおよび反時計回りのどちらのスイッチングにおいても、リセット電圧 (V_{RESET}) はセット電圧 (V_{SET}) よりも 0.7V 程度大きく、電流変化が反時計回りの場合に比べ時計回りの場合では、リセット電圧が 0.3V 程度低電圧となる。これは、LRS の電流増大による局所過熱が酸化・還元反応を促進した可能性が考えられる。したがって、仕事関数の異なる電極で構成した非対称構造において、

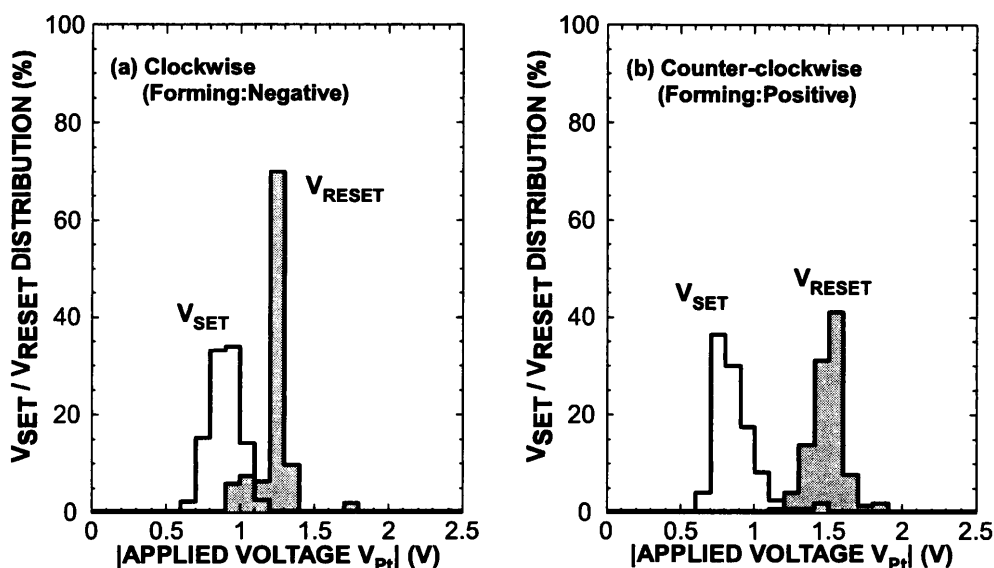


図6 Pt/SiO_x/TiON/TiN ダイオードにおける(a)時計回りおよび(b)反時計回りのバイポーラ型スイッチング動作のセット (V_{SET}) およびリセット電圧 (V_{RESET}) の分布

内部電位を効果的に利用することが、動作電圧の低減に有効である。

4. 結論

RF スパッタ作成した SiO_x に Pt 上部電極と TiN 下部電極で構成した積層構造の化学結合状態と抵抗変化特性を調べた。XPS 分析より、SiO_x 形成中に TiN 表面の酸化反応が進行し、TiON 層が SiO_x/TiN 界面に形成することが明らかになった。フォーミングによる初期低抵抗化後、セット動作時に電流コンプライアンスを必要としないバイポーラ型の抵抗変化動作が観測された。これは、界面に形成した TiON 層が電流抑制層として寄与した可能性が考えられる。また、フォーミング時の電圧極性に対応して、セットおよびリセット動作時の電圧極性も変化する事から、電極界面近傍での微量の酸素の授受(酸化・還元反応)が抵抗変化動作に寄与していると考えられる。SiO_x と TiON/TiN 下部電極近傍で酸化・還元反応をさせた場合では、 1.4×10^3 程度のスイッチング回数と 1.5V 以下の低電圧動作が得られた。これは、電極材料との反応性に加え、上部・下部電極の仕事関数差を反映した結果と考えられ、非対称構造は ReRAM 動作の低電圧化に有効である可能性が示唆される。

5. 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人中国電力技術研究財団の支援を受け、広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所の施設を用いて行った。

文 献

- [1] T. W. Hickmott, "Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films," *J. Appl. Phys.*, Vol. **33** (1962) pp. 2669-2682.
- [2] I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D. S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, H. I. Chung and J. T. Moon, "Highly Scalable Non-volatile Resistive Memory using Simple Binary Oxide Driven by Asymmetric Unipolar Voltage Pulses," *Proc. of IEDM Tech. Digest.*, 2005, pp. 587-590.
- [3] J. F. Gibbons and W. E. Beadle, "Switching properties of thin NiO films," *Solid-State Electron.*, Vol. **7** (1964) pp. 785-797.
- [4] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, "Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition," *J. Appl. Phys.*, Vol. **98** (2005) pp. 033715-1-033715-3
- [5] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, "Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layer," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **88** (2006) pp. 232112-1-232112-3.
- [6] L. V. Gregor, L. H. Kaplan, "Electrical conductivity of thin polymer films," *Thin Solid Films*, Vol. **2** (1968) pp. 95-103.
- [7] S. Miyazaki, "Photoemission Study of Energy-band Alignments and Gap-state Density Distributions for High-k Gate Dielectrics," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **19** (2001) pp. 2212-2216.
- [8] J. Robertson, "Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **18** (2000) pp.1785-1791.
- [9] A. Ohta, Y. Goto, S. Nishigaki, G. Wei, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, "Characterization of Resistance-Switching of Si Oxide Dielectrics Prepared by RF Sputtering," *IEICE TRANSACTIONS on Electronics*, Vol. **E95-C** (2012) pp.879-884.
- [10] A. Ohta, Y. Goto, S. Nishigaki, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Evaluation of Chemical Bonding Features and Resistance Switching Behaviors of Ultrathin Si Oxide Dielectric Sandwiched Between Pt Electrodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, (2012) in press.
- [11] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jsng, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, "Atomic Structure of Conducting Nanofilaments in TiO₂ Resistive Switching Memory," *Nature Nanotechnology*, Vol. **5** (2010) pp.148-153.