

SiO_x/TiO₂ 積層した MIM ダイオードにおける抵抗変化特性評価大田 晃生[†] 福嶋 太紀[‡] 牧原 克典[†] 村上 秀樹[†] 東 清一郎[†] 宮崎 誠一[†][†] 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[‡] 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E-mail: [†] semicon@hiroshima-u.ac.jp

あらまし 比誘電率の大きく異なる SiO_x と TiO₂ を積層した Ti 電極 MIM ダイオードを RF スパッタリングにより形成し、X 線光電子分光分析(XPS)と電流-電圧(*I-V*)特性からその化学構造と抵抗変化動作を評価した。XPS 分析では、SiO_x/TiO₂ 界面の化学結合状態と Ti 電極堆積時に生じる SiO_x 層の還元反応を調べ、SiO_x 上に厚さ 5 nm 以上の TiO₂ 層を追加堆積することで還元反応を抑制できることを明らかにした。また、SiO_x/TiO₂ 積層した MIM ダイオードでは、フォーミング動作後にバイポーラ型の抵抗変化動作が生じた。SiO_x 膜厚および SiO_x/TiO₂ 二重積層がスイッチング特性に与える影響を評価した結果、厚さ 5 nm と 10 nm の SiO_x 層を厚さ 5 nm の TiO₂ 層で挟んだ二重積層構成で、2桁の抵抗比で~1.3 V 以下の動作電圧でスイッチング動作を得た。

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

Resistive Switching Properties of SiO_x/TiO₂ Multi-Stack in Ti-electrode MIM DiodesAkio OHTA[†], Motoki FUKUSHIMA[‡], Katsunori MAKIHARA[†], Hideki MURAKAMI[†],Seiichiro HIGASHI[†], and Seiichi MIYAZAKI[†][†] Graduate School of Advanced Sciences and Matter, Hiroshima University

Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima, 739-8530 Japan

[‡] Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 JapanE-mail: [†] semicon@hiroshima-u.ac.jp

Abstract Ti-electrode MIM diodes with SiO_x/TiO₂ stack structures have been fabricated on SiO₂/Si substrate by RF sputtering. The chemical bonding features in SiO_x/TiO₂ stack and the influence of the stack structure on the switching properties have been studied by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the current-voltage (*I-V*) characteristics. XPS analyses show that a reduction reaction of SiO_x with the Ti top electrode deposition is effectively suppressed by a formation of TiO₂ barrier layer in the thickness over 5 nm. For SiO_x/TiO₂ stacked MIM diodes, a distinct bipolar-type resistive switching of counter-clockwise rotation appear after an electro-forming process and impacts of SiO_x thickness and SiO_x/TiO₂ multi-stack on the switching behaviors have been investigated. The SiO_x/TiO₂ double-stacked sample shows better switching behavior such as the ON/OFF ratio of 2 order and the lower operation voltages below ~1.3 V.

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、従来の電荷蓄積型メモリに代わる新規不揮発性メモリ素子として注目されている[1, 2]。電気抵抗変化誘起層として、二元素系遷移金属酸化物[3-5]、

ペロブスカイト型酸化物[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。また、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。

これまでに、我々は、高周波(Radio Frequency:

RF)スパッタにより形成した SiO_x を Pt 電極で挟んだ MIM ダイオードにおいて、電気抵抗変化特性を評価した結果 [7, 8]、厚さ 4 nm 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、スイッチング動作が認められ、高抵抗状態(High Resistance State : HRS)から低抵抗状態(Low Resistance State : LRS)への抵抗変化(セット動作)時には、コンプライアンス電流値を設定する必要があり、NiO や TiO_2 と同様に、その電流レベルにより LRS 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、Ti 系電極を上部および下部に用いた場合では、初期状態および HRS の電流密度が大幅に増大し、HRS と LRS の抵抗比で表される ON/OFF 比が 1 桁程度しか得られなかった[9]。別途行った XPS 分析より、Ti 系上部電極スパッタ堆積時に SiO_x 膜からの顕著な酸素脱離が生じ、 SiO_x 絶縁性劣化が生じていることが分かった。

そこで、本研究では、HRS 電流を低減し ON/OFF 抵抗比を向上すると共に、抵抗変化層へ効率的に電圧を印加するために、 SiO_x よりも高い比誘電率の TiO_2 を積層し、高精度に電流制御することを目指した。RF スパッタにより SiO_x と TiO_2 を積層した Ti 電極 MIM ダイオードを作成し、その化学結合状態と抵抗変化特性を評価した。

2. 実験方法

化学溶液洗浄した p 型 Si(100)基板(比抵抗: $\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$)上に熱酸化 SiO_2 膜を成長後、RF スパッタ(投入電力密度: 2.54 W/cm^2)により室温で SiO_x と TiO_2 を積層した MIM ダイオードを作成した。具体的には、Ti ターゲットを用いた Ar 雰囲気(1.1 Pa)で

厚さ 150 nm の Ti 下部金属層を SiO_2/Si 上に形成後、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(0.5 Pa)に切り替え、 TiO_2 層と SiO_x 層を交互に連続で堆積した。最後に、ステンシルマスクを用いて、20 nm もしくは 100 nm の Ti 上部電極(電極面積: $8.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)をスパッタ形成した。

試料作製過程で、単色化 $\text{AlK}\alpha$ 特性 X 線($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)およびシンクロトロン放射光($h\nu = 7939 \text{ eV}$)を励起光に用いた X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)により測定した内殻光電子信号より化学結合状態を調べた。また、MIM ダイオード作成後、電圧掃引による電流変化(I-V 特性)より、抵抗変化動作を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$ 積層構造の化学結合状態分析

SiO_x と TiO_2 の積層構造を作製するにあたり、まず $\text{AlK}\alpha$ 特性 X 線を用いた XPS より、 $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$ 界面近傍の化学反応および結合状態を調べた(図 1)。XPS 分析では絶縁膜層と下部電極との化学反応の影響を排除して評価・解析を行うため、Ti 層に代わり表面酸化や化学反応が生じ難い Pt 層を用いた。図 1 に示す各スペクトルの信号強度の規格と結合エネルギーの補正は、Ti $2p_{3/2}$ 信号の Ti 酸化成分で行った。Si $2p$ スペクトルでは、光電子脱出角度を浅くし表面敏感測定にするに伴い、Si-O 結合成分が増大することから、 TiO_2 よりも表面側に SiO_x が存在することが確認できる。また、Ti $2p_{3/2}$ 信号の Ti-O 結合成分の高結合エネルギー側(460 eV 付近)にわずかな信号が観測される。構

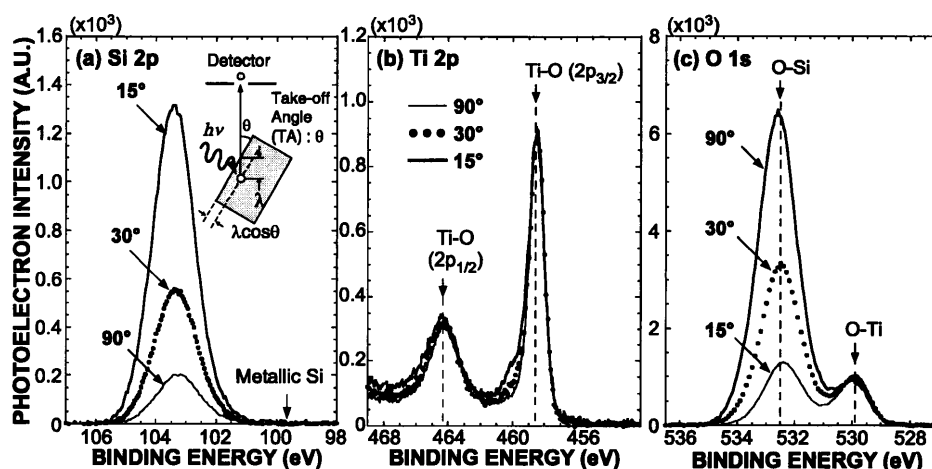


図 1 $\text{SiO}_x(4 \text{ nm})/\text{TiO}_2(4 \text{ nm})/\text{Pt}$ 構造の(a)Si 2p, (b)Ti 2p, および(c)O 1s 内殻光電子スペクトルによる $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$ 界面近傍の化学結合状態分析 各スペクトルは、単色化 $\text{AlK}\alpha$ 特性 X 線($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)を用いて光電子脱出角度 90° , 30° , および 15° で測定し、光電子強度は Ti $2p_{3/2}$ 信号の Ti-O 結合成分で規格した。

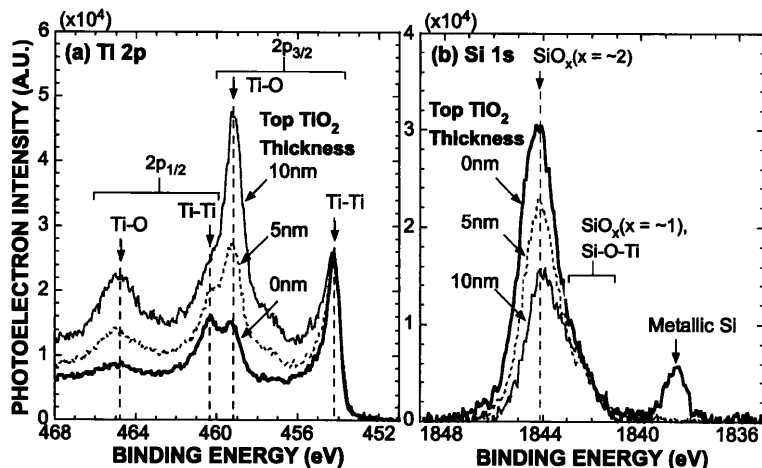


図 2 Ti 薄層(20 nm)/TiO₂(0, 5 および 10 nm)/SiO_x(5 nm)/TiO₂(5 nm)/Ti 構造の(a)Ti 2p および(b)Si 1s スペクトル 各スペクトルは、シンクロトロン放射光($h\nu = 7939$ eV @ SPring-8 BL46XU)を用いて光電子脱出角度 80° で測定し、その信号強度の規格と結合エネルギーの補正は金属 Ti に相当する Ti 2p 信号で行った。

成元素の電気陰性度(χ)を考慮すると、この高結合エネルギー側の成分は Ti(χ_{Ti} : 1.54)よりも電気陰性度の高い Si(χ_{Si} : 1.90)が O(χ_{O} : 3.44)を介した第二近接位置に配位したと解釈でき、わずかであるが SiO_x/TiO₂ 界面近傍で TiSi_xO_y が形成したことが示唆される。観測された Ti-O-Si 成分において、相対的な信号強度の光電子脱出角度依存性から見積もった TiSi_xO_y の平均厚みはおよそ 0.6 nm であった。O 1s スペクトルからも、Si-O および Ti-O 結合の 2 つの成分が明瞭に観測され、その光電子脱出角度依存性からも SiO_x/TiO₂ 積層構造が形成できていることが分かる。

次に、前回までに観測された Ti 上部電極堆積時の SiO_x の酸素脱離を抑制するために、SiO_x 上に厚さ 5 nm および 10 nm の TiO₂ を追加堆積し、硬 X 線 (入射エネルギー: 7939 eV) 励起による光電子放出測定(HAXPES)により厚さ 20 nm の Ti 薄層越しに SiO_x の化学結合状態を非破壊分析した(図 2)。測定は Ti 薄層の表面酸化膜を除去せずに行っているが、追加堆積した TiO₂ 層の厚くなるに伴い、Ti 2p スペクトルの Ti-O 結合成分の増大と、Ti 薄層の下部に存在する SiO_x に相当する Si 1s スペクトルの信号強度の減少が確認できる。SiO_x 上に Ti 電極を直接堆積した場合には金属 Si 成分の形成が認められるが、厚さ 5 nm 以上の TiO₂ を追加堆積することで SiO_x 層の還元反応が抑制できていることが分かった。

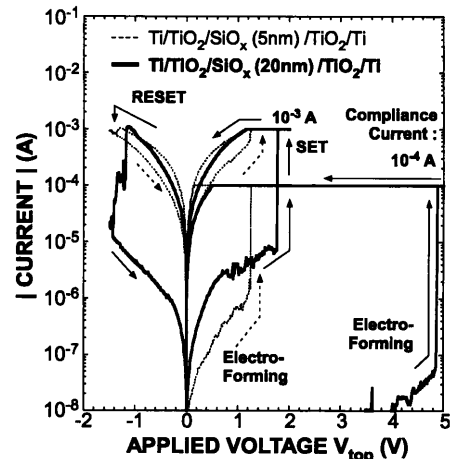


図 3 Ti/TiO₂(5 nm)/SiO_x(5 および 20 nm)/TiO₂(5 nm)/Ti MIM ダイオードの I-V 特性 Ti 上部電極面積は $8.32 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ であり、フォーミング動作時およびセット動作時には電流制限値をそれぞれ $1.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ および $1.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ に設定した。

3.2 Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIM ダイオードの抵抗変化特性評価

XPS 分析結果を踏まえ、Ti 電極と厚さ 5 nm の TiO₂ で SiO_x を挟んだ MIM ダイオードを作製し、抵抗変化特性を評価した。図 3 には、初期状態から電気抵抗のスイッチング動作を得るまでの典型的な I-V 特性を示す。5 nm もしくは 20 nm どちらの厚さの SiO_x においても、上部 Ti 電極への正バイアス側へ電圧掃引によりフォーミングと呼ばれる初期低抵抗化が生じ、その後、負バイアス側で LRS から HRS に切り替わるリセット動作、正バイアス側で HRS から LRS へスイッチするセット動作が生じるバイポーラ型のスイッチングが繰り返し観測された。図 4 に観測されたフォーミング動作に必要な電圧および電界を SiO_x 膜厚に対してプロットした。図中には、同様に RF スパッタ形成した厚さ 20 nm から 40 nm の SiO_x を Pt 電極で挟んだ MIM ダイオードのフォーミング動作[7]も参考として示す。SiO_x/TiO₂ 積層では、SiO_x の厚みに対してフォーミング動作に必要な電圧はほぼ線形に増大し、電界も 2 MV/cm でほぼ一定である。この傾向は、Pt/SiO_x/Pt ダイオードの場合と同様であることから、TiO₂ と SiO_x の積層構造であるが主に SiO_x の部分で初期低抵抗化・導電性パス形成が生じていることが示唆される。また、別途 C-V 特性より見積もった TiO₂ と SiO_x の比誘

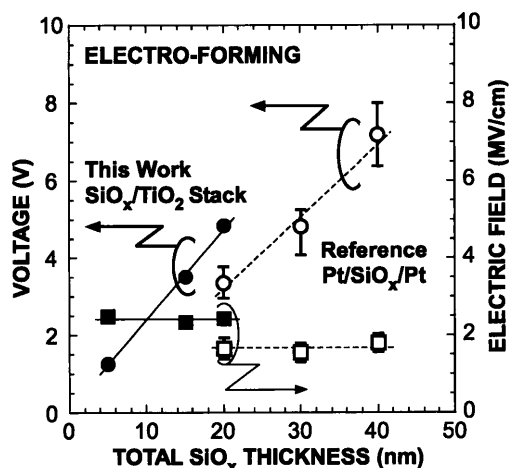


図4 Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIM ダイオードで観測されたフォーミング時の電圧および電界の SiO_x 膜厚依存性。参考として、厚さ 20 nm, 30 nm, および 40 nm の SiO_x を Pt 電極で挟み込んだ MIM ダイオードで観測された結果 [7] も示す。

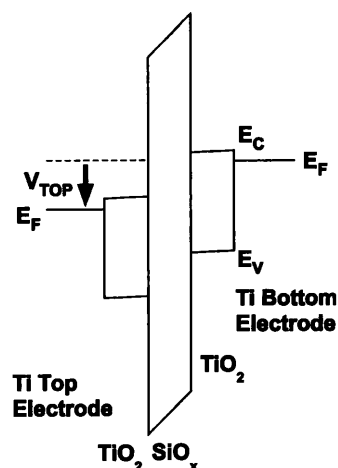


図5 フォーミング時に Ti 上部電極へ電圧印加した時の Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIM ダイオードのエネルギーバンドダイアグラム

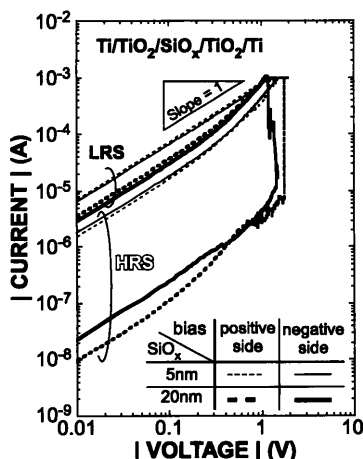


図6 Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIM ダイオードのフォーミング動作後に観測されたスイッチング I-V 特性の両対数プロット。図中の破線と実践は、それぞれ負および正電圧掃引した時の電流変化に対応する。

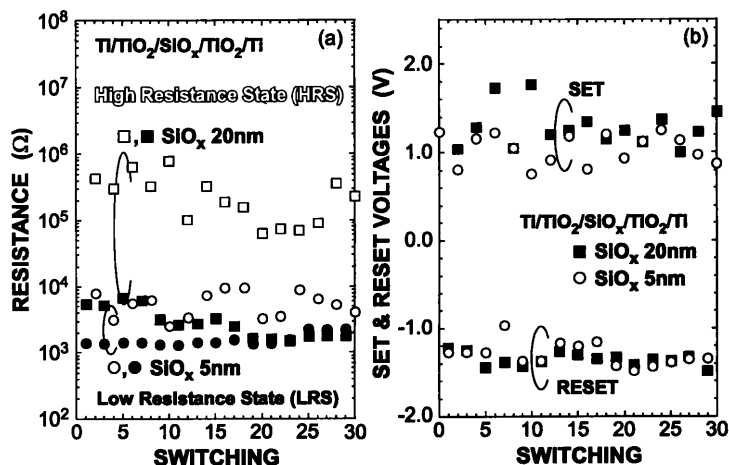


図7 SiO_x の厚さが異なる Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIM ダイオードの (a) 各抵抗状態の抵抗値と (b) 動作電圧のスイッチング回数依存性。図 7(a) に示す LRS および HRS の抵抗値は、Ti 上部電極へ -0.1V および 0.1V 電圧印加した時の電流値から算出した。

電率はそれぞれ ~40 と ~4 であった。したがって、図 5 のエネルギーバンド構造に示す様に、掃引した電圧の大部分が SiO_x に印加され、初期の伝導パス形成（フォーミング）が生じたと考えられる。

フォーミング動作後、スイッチング時の I-V 特性を両対数プロットにまとめた(図 6)。膜厚 5 nm の SiO_x では、LRS において、オーミック伝導が支配的であり、金属的な振る舞いを示す導電性フィラメントパスが電極間に形成した可能性が考えられる。一方、20nm の SiO_x では、LRS および HRS のどちらにおいても非線形の電流変化が観

測され、LRS においてもトラップや障壁を介した伝導であり、スイッチング時には SiO_x の一部が低抵抗化し、SiO_x/TiO₂ 界面近傍で可逆反応が生じている可能性が高い。また、図 7 に LRS および HRS の抵抗値とセットおよびリセット動作時の電圧値をスイッチング回数に対してまとめた。5 nm の SiO_x では HRS と LRS の抵抗変化比(ON/OFF 比)は 5 程度であり、20nm の厚膜にすることで HRS の抵抗値が 1 桁近く増大し、ON/OFF 抵抗比が 50 程度となる。積層した TiO₂ の厚みは一定で、SiO_x 膜厚の違いによりスイッチング特性が変化して

いることから、先ほどと同様に観測された電気抵抗変化は主に SiO_x で生じていることが示唆される。また、厚膜にすることでセット動作時の電圧がわずかに大きくなる傾向がみられ、低電圧動作化には SiO_x の薄層化が有効だと考えられる。

3.3 SiO_x 薄膜を 2 分割積層した MIM ダイオードの抵抗変化特性評価

動作電圧を極力低く抑えながら ON/OFF 抵抗比を増大するため、 SiO_x 薄膜を 2 分割で積層したダイオードを作製した。

TiO_2 層厚を 5 nm 一定として、厚さ 10 nm および 5 nm の SiO_x 層を TiO_2 層で挟んだ二重積層構成の MIM ダイオード (Ti 電極) では、図 3 および 7 に示すスイッチング特性と同様に、フォーミング動作後に ON/OFF 比が 1 桁以上の明瞭なバイポーラ型の抵抗変化動作が観測された (図 8)。LRS 電流は電圧に対して非線形に変化し、LRS から HRS に変化するリセット動作は、急峻ではなく、電圧に対して徐々に電流値が減少する傾向が見られた。そこで、このリセット動作に着目し、セット動作が生じる正バイアス側の掃引電圧を 1.5 V で一定にし、リセット動作が生じる負バイアス側の掃引電圧を -1.5 V から -2.2 V まで変化させ抵抗変化特性を調べた。図 9 は、観測された抵抗値の変化を (a) スwitching 回数および (b) 掃引電圧幅に対してプロットした。多少のばらつきが見られるものの、負バイアス側の掃引電圧が -1.5 V の場合では、ON/OFF 抵抗比が最少で 1 桁程度であり、

その掃引電圧幅を増大させることにより徐々に HRS の抵抗値が増大し、-2.2 V においては抵抗比が 2 桁程度まで増大する。また、動作電圧においては (図 10)、負バイアス側の掃引電圧幅に対する大きな動作電圧の変化は観測されず、平均してセット動作は 1 V 以下で、リセット動作は 1.3 V 程度で動作する低電圧動作が観測された。 TiO_2 と SiO_x を積層することで、抵抗比を減少させることなく低電圧の動作が可能であった。

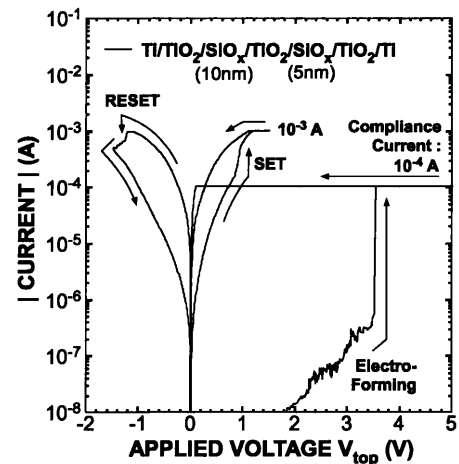


図 8 SiO_x を 2 分割積層した $\text{Ti}/\text{TiO}_2(5\text{nm})/\text{SiO}_x(10\text{nm})/\text{TiO}_2(5\text{nm})/\text{SiO}_x(5\text{nm})/\text{TiO}_2(5\text{nm})/\text{Ti}$ MIM ダイオードの I-V 特性 図 3 および図 7 で示す I-V 特性と同様に、フォーミング動作時およびセット動作時には電流制限値をそれぞれ $1.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ および $1.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ に設定した。

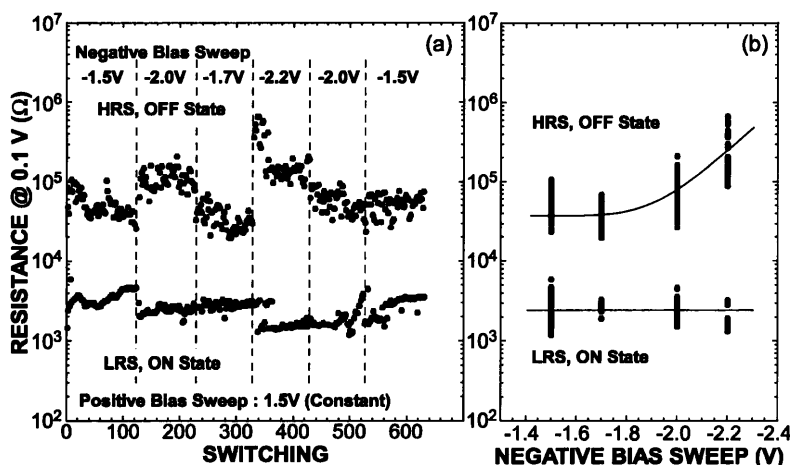


図 9 図 8 に示す SiO_x を 2 分割積層した $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ MIM ダイオードの異なる負電圧掃引幅で測定した (a) 抵抗値のスイッチ回数依存性および (b) 抵抗値の掃引電圧幅依存性 LRS および HRS の抵抗値は、Ti 上部電極へ -0.1V および 0.1V 電圧印加した時の電流値から算出した。

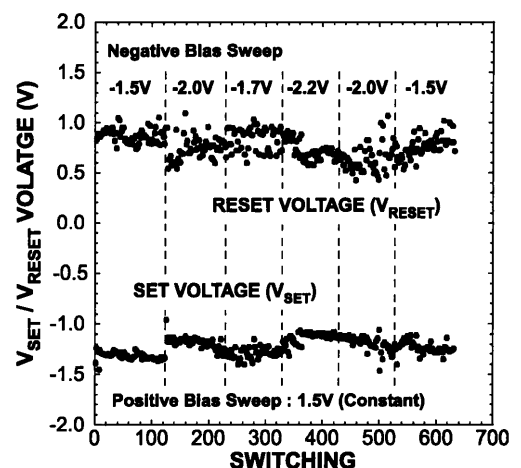


図 10 図 8 および図 9 に示す SiO_x を 2 分割積層した $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{SiO}_x/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ MIM ダイオードの異なる負電圧掃引幅で観測された動作電圧のスイッチ回数依存性

4. 結論

RFスパッタによりTi電極とSiO_x/TiO₂積層構造を用いたMIMダイオードを作成し、その化学結合状態と抵抗変化動作を調べた。

XPS分析より、Ti電極スパッタ堆積時に生じるSiO_x層の還元反応(金属Siの形成)を、厚さ5nm以上のTiO₂層を追加堆積することで抑制できた。Ti/TiO₂/SiO_x/TiO₂/Ti MIMダイオードでは、フォーミング動作後にバイポーラ型のスイッチング特性が観測された。また、SiO_x層を5nmから20nmに厚膜にすることで、HRSの抵抗値とスイッチング動作電圧の増大が観測された。SiO_x層二分積層した場合には、~1.3V以下の動作電圧でON/OFF抵抗比が2桁以上の抵抗変化動作を得た。リセット動作が生じる負バイアス側の掃引電圧幅を変化させることで、HRS電流レベルの制御が可能であった。

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および科学研究費補助金 若手研究(B) (課題番号25790058)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を利用して行った。また、硬X線を用いた光電子分光分析は大型放射光施設SPring-8にて行い(課題番号:2012B1881)、御指導頂いた崔芸涛博士、陰地宏博士、孫珍永博士(JASRI)に感謝致します。

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] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2012) 06FF02.
- [9] A. Ohta, M. Fukushima, K. Makihara, S. Higashi, and S. Miyazaki, "Resistive Switching Behaviors of Si-rich Oxide with Ti-based Electrodes," *5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitride and Nanomaterials 2013*, P1089, p.113.