

# 研究報告書

## 「極薄ナノ金属酸化膜をもつ抵抗変化型メモリ」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 大野 武雄

### 1. 研究のねらい

本研究課題のねらいは、次世代不揮発性メモリ素子として有望である抵抗変化型メモリについて、イオン伝導体として働く金属酸化膜の新しい形成手法を提案すると同時に、メモリ素子としての動作実証を行うことである。

抵抗変化型メモリの基本的な構造は金属/酸化膜/金属の多層構造であるが、本研究課題では特に金属酸化膜に注目する。従来までの研究で、金属酸化膜の厚さがある程度薄い場合には電圧印加することで金属酸化膜内部にて金属イオンが移動し、対向金属電極上における金属原子の析出反応によって金属フィラメントの形成が生じることが分かっている。本研究課題では、金属酸化膜の厚さ(成膜)方向に対してナノサイズ化を行い、非常に短い金属電極間距離を達成することで低しきい値電圧、高速スイッチ時間および低消費電力でのメモリ動作を得ることを目的とした。

極薄ナノ金属酸化膜を得るために、本研究課題では金属薄膜の新規な酸化手法を提案した。イオン伝導体として有効に働く金属酸化膜を形成するために、中性の原子状酸素ビームをナノ厚さの金属薄膜に照射する方法を試みた。原子状酸素ビームは電荷を有していないため試料のチャージアップ現象を回避でき、かつ装置構成上紫外線の照射も抑制される。加えて、10 eV 程度という比較的小さな運動エネルギーを利用した酸化反応であるため、室温付近でナノメートル厚さの酸化が可能である。つまり、ナノデバイスの特性に深刻な影響を与える欠陥・損傷の導入を抑制しつつ、かつ低温プロセスによる極薄ナノ金属酸化膜の形成が期待された。

本研究課題の目標は、中性の原子状酸素ビームを用いた金属酸化手法を適用することでイオン伝導体としてふるまう極薄ナノ金属酸化膜を形成し、0.1 V のしきい値電圧、10 ns のスイッチ時間および 0.1 pJ の消費電力で動作する抵抗変化型メモリを開発することである。得られる研究成果は、メモリ、ストレージ、ロジックシステムなどで構築される情報処理ナノエレクトロニクス分野に不可欠な超低消費電力動作する不揮発性メモリ素子の実現に貢献するものと期待される。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

中性の原子状酸素ビームをナノ厚さの金属タンタル(Ta)膜に室温で照射することでタンタル酸化膜( $Ta_2O_5$ )を形成し、それを抵抗変化型メモリのイオン伝導体層として適用した。試作したメモリ素子構造は銅(Cu)/ $Ta_2O_5$ /白金(Pt)である。得られた  $Ta_2O_5$  膜の厚さは 2~5 nm とナノスケールであり、室温という低温での金属酸化にも関わらず 1 T $\Omega$ という非常に高抵抗な値を得た。また、試作した抵抗変化型メモリは最小で 2.2 nm 厚さの  $Ta_2O_5$  膜を有する構造にて

スイッチ動作を示した。この結果は、原子状酸素ビームを用いて形成した  $Ta_2O_5$  膜がナノメートル厚さにおいてもスイッチ動作が可能であることを示している。

抵抗変化型メモリの動作特性として、しきい値電圧はオン・オフ動作ともに 0.2 V 以下の値を得た。しきい値電圧が低減した理由として、 $Ta_2O_5$  膜の厚さが 3 nm と非常に薄いことが考えられる。また、 $Ta_2O_5$  膜の膜密度を下げることでしきい値電圧が低減可能であるという知見も得られた。スイッチング時間に関してはこれまでのところ最も高速なもので 10 ns のオン時間を得ている。加えて、Cu と Pt の電極面積が 30 nm 四方のメモリ構造においてオフ抵抗値 20 G $\Omega$  という大きな値を得た。

マルチレベル(多値)でのメモリ動作を実現した。この結果は、厚さ 3 nm の  $Ta_2O_5$  膜中で Cu フィラメントのサイズ制御を実現したことを意味している。Cu 原子の共有結合半径から見積もると 3 nm は Cu 原子が 10 個程度配置される距離に相当する、つまり少ない数の Cu 原子や Cu イオンがスイッチ動作に寄与することが示唆された。

抵抗変化型メモリの応用展開として、メモリ素子を複数個配置したメモリアレイ構造を試作し、そのアレイ中に画像記憶するデモンストレーションを試みた。入力頻度を変えて画像記憶を行うと、画像記憶の保持時間の差異や記憶量(メモリの抵抗値)のアナログ経時変化を再現でき、いわゆる短期記憶と長期記憶の特性を表現できることを確認した。

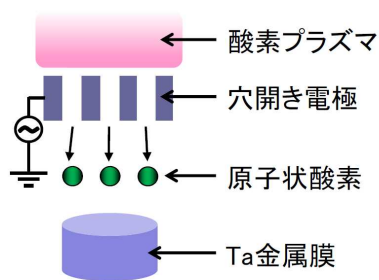


図 1 金属酸化を行う装置の構成。

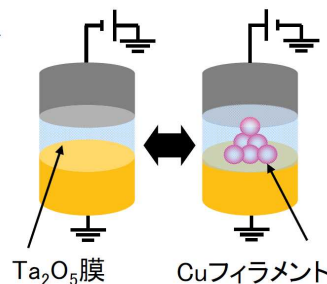


図 2 金属酸化膜を持つ抵抗変化型メモリの動作。

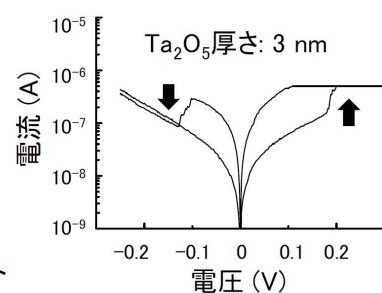


図 3 抵抗変化型メモリの電流-電圧特性。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「極薄ナノ金属酸化膜の形成」

本研究テーマでは、中性化した原子状酸素ビームを用いて金属 Ta 膜の室温酸化を行いナノメートル厚さの金属酸化膜の形成を行った。目標は高い絶縁性を有しかつ 5 nm 以下の厚さをもつ極薄ナノ金属酸化膜の実現である。原子状酸素ビームの生成には、酸素プラズマ中の酸素イオンが高アスペクト比の穴開き電極を通過する際に穴の側壁に衝突することを利用して電荷交換による中性化反応を利用している。

得られた  $Ta_2O_5$  膜の厚さは 2~5 nm であり、例えば厚さ 3 nm において 1 T $\Omega$  という非常に高抵抗な値を得た。この値は抵抗変化型メモリの高いオフ抵抗値を得るために有効である。また、透過型電子顕微鏡観察によって  $Ta_2O_5$  膜はアモルファス層であることを確認した。X 線反射率測定からは  $Ta_2O_5$  膜の膜密度は約 7.5 g/cm<sup>3</sup> となり、バルクの  $Ta_2O_5$  の値 8.2 g/cm<sup>3</sup> のおよそ 90% という高密度な金属酸化膜が形成可能であった (T. Ohno et al., JJAP 55, 2016)。

また、金属 Ta 以外にも、原子状酸素ビームによってチタン、タングステン、アルミなどの各種金属の室温酸化が可能であることを確認し、アルミ酸化膜に関してはゲルマニウムの high-k MOS 構造への適用が可能であることを示した(T. Ohno et al., APL 107, 2015)。

#### 研究テーマ B「抵抗変化型メモリの試作」

本研究テーマでは、極薄ナノ金属酸化膜を持つ抵抗変化型メモリの試作とその動作実証を行った。試作したメモリ素子構造は Cu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt である。

メモリ動作のしきい値電圧に関してはオン・オフ動作ともに 0.2 V 以下の値を得た(T. Ohno et al., APL 106, 2015)。この値はこれまでの報告例と比較して最も低い値の一つに位置しており、それは Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の厚さが数 nm と薄いことに起因すると考えられる。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜密度がバルクのそれよりも低いほうがしきい値電圧を低減できることも分かった。しかしながら、目標値 0.1 V まで低減することは出来なかった。スイッチ時間に関しては、3.25 V のパルス信号入力時に 10 ns を確認し、目標値を達成した。また、スイッチ時間は大きな電圧値を用いると短くなることを確認した。一方で、消費電力に関しては、高周波測定系およびデバイス構造の電気寄生成分の低減が十分に行えなかったことが原因で、目標値 0.1 pJ を得ることが出来なかった。

以上のように、数値目標に関しては未達成な点があるものの、中性化した原子状酸素ビームを用いて形成した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜をもつ抵抗変化型メモリにおいてスイッチ動作を実証した。これまでのところ、最も薄いもので 2.2 nm 厚さの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜での動作確認をしており、この値は抵抗変化型メモリ構造における金属酸化膜の値としては最小である。また、Cu と Pt の電極面積が 30 nm × 30 nm のメモリ構造において、大きなオフ抵抗値 20 GΩ と小さなオン電流値 60 nA を得た。

その他の重要な結果として、マルチレベル(多値)でのメモリ動作を示した(T. Ohno et al., APL 106, 2015)。具体的には、メモリ構造に電圧印加してオン状態を得る際に流れる電流を制限することでオン抵抗のマルチレベル化を行った。その結果、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中での Cu フィラメント先端部と対向金属電極との距離の差に依存したマルチレベルなオン抵抗値を観測した。この時流れる電流はトンネル電気伝導である。また、Cu フィラメントが対向電極に対し単一原子コンタクト(量子ポイントコンタクト)する状態も確認した。以上の結果は、厚さ 3 nm の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中で Cu フィラメントのサイズ制御に成功したことを意味する。Cu 原子の共有結合半径から見積もると 3 nm は原子が 10 個程度配置される距離に相当し、つまり、少ない数の Cu 原子(Cu イオン)がスイッチ動作に寄与することが示唆された。

#### 研究テーマ C「抵抗変化型メモリのアレイ化」

本研究テーマでは、上記で試作した抵抗変化型メモリを複数個配置したメモリアレイ構造を試作し、その動作のデモンストレーションとして画像記憶処理を行った。本さきがけ研究者はこれまでに、一つの抵抗変化型メモリ構造が短期記憶と長期記憶の両方の状態をつくりだす現象を観測しており(T. Ohno et. al. Nature Mater. 10, 2011)、ここではそれを実デバイス・システムレイヤーで実行することを目的とした。

アレイ化の方法として、上部電極と下部電極がクロスする部分に抵抗変化型メモリが配置

されるクロスバー構造を作製した。ここで、抵抗変化型メモリ一つが画像の一画素に対応する。このメモリアレイ部に入力頻度を変えて画像情報を入力することで画像記憶の保持時間の差異や記憶量(メモリの抵抗値)のアナログ経時変化を確認した。例えば、1秒間隔で複数回入力した画像の記憶量は一定値を保つのにに対し、10秒間隔での入力では記憶量が時間経過とともに徐々に低下した。上記の結果は、いわゆる脳型やニューロモルフィックの分野における短期記憶と長期記憶の特性を再現している。

抵抗変化型メモリの試作やメモリアレイ化においては金属膜の成膜やクロスバー構造作製のための各種パターニングが必要であったが、その際には外部共用設備である文科省・ナノテクノロジープラットホームの支援が不可欠であった。さきがけ研究期間内に、北大、東北大、物材機構、筑波大、産総研および東工大のナノプラの支援のもと各種デバイスプロセスを遂行した。

### 3. 今後の展開

本研究課題で得られたスイッチ動作のしきい値電圧 $\pm 0.2$  V は抵抗変化型メモリの従来研究と比べて最も低い値の一つであり、低消費電力化に対して有効な結果である。また、わずかに数ナノメートル厚さの金属酸化膜によってスイッチ動作を得た点や銅フィラメントの形成サイズを制御した点は、高集積化に重要な微小サイズの抵抗変化型メモリの開発における今後の発展を推し進めると考えられる。加えて、本研究課題で得られた極薄金属酸化膜は抵抗変化型メモリ以外、例えば MOS 構造や強誘電体メモリなどの各種デバイスへの展開も期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

研究目的の達成状況について、メモリ素子動作の数値目標という観点では未達成と言わざるを得ない。特に、消費電力については目標値に対して桁で到達できなかった。一方で、抵抗変化型メモリの脳型・ニューロモルフィック動作への展開を進めることができた点は今後の研究発展が見込めると考えられる。

研究の進め方について、研究実施体制は、研究補助者および学生がともにゼロであったこともあり、当初計画を完全には遂行できなかった。しかし、特に最終年度に関しては文科省・ナノプラ事業を積極的に活用できたため、前年度まで遅れていた分をある程度は取り戻せた。また、研究費執行状況に関しては、当初計画にはなかった新規の酸化装置の購入を第3年次に承認いただいたが、独自装置ということもあり業者選定・仕様決定・設計作製などに予想外の時間が掛かったことが原因で導入時期が大幅に遅れた点が反省点である。導入させていただいた装置は他所に無い独自なものであるから、さきがけ研究終了後も積極的に活用することでこれまで以上の成果を得る予定である。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果について、新しい金属の酸化手法を提案した点に意義があると考えている。本研究課題ではその金属酸化膜を用いた抵抗変化型メモリの動作実証を行い、デバイスレベルで適用可能であることを示した。この点は、ナノエレクトロニクス分野への応用が可能であることを意味しており、極薄金属酸化膜が必要な

デバイスに対して新しいデバイスプロセスの選択肢を提供できたと考えている。

本さきがけ・ナノエレ領域では研究総括・横山先生の方針でさきがけ研究者間の連携を強く推奨されていた。その大きな理由として、素材・デバイス・システムの各レイヤー間の融合が大きなブレークスルーを生み出すからである。その観点で、複数のさきがけ研究者達とともに定期的に討論・連携を行う研究会に参加している点は今後の研究発展に有効であると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

原子スイッチ系の不揮発性メモリは、「中性酸素ビームを用いた電子デバイス成膜プロセス」の優位性実証を行う対象の1つであるとみなすことができる。そのように考えれば、十分に高い絶縁性と、適切な金属元素拡散性を備えた、アモルファス  $Ta_2O_5$  膜の形成に成功し、抵抗変化型メモリ動作の確認まで至ったことは、最低限の目標には達成したとして評価される。また、低温で均質な酸化膜を形成できるプロセスであるという特徴を生かして、さきがけ一期生の安藤研究者(スピントルク発生用の酸化層形成)、岡田研究者(金属/Si 接合の電子状態制御)と共同研究を開始していることは、「同じ研究領域に集まった様々な機関やバックグラウンドの研究者と交流・触発しながら、個人が独立した研究を推進する」という「さきがけ」ならではの研究展開と考えられる。さらに、ニューロモルフィック素子への応用を目指して、シナプス動作抵抗変化メモリの画像記憶デモを開始しており、今後の研究進捗に期待したい。

一方、抵抗変化型メモリの動作実証に関しては、科学技術及び社会・経済への波及効果が乏しいが、「中性酸素ビームを用いた電子デバイス成膜プロセス」の優位性を示すのであれば、膜厚・界面の評価(平滑性など形態評価、電子状態評価を含む)、析出する金属フィラメントのサイズ制御可能性の評価、イオン種・UV 光の影響の見極め、TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)等の電気特性評価等を実施すべきだった。今後に期待する。

外部との研究交流を始められたが企業とも連携を組み、ReRAM の問題点を把握しその解決策を考えることをやってみてほしい。画像記憶の実験など手を広げるのではなく、今の問題を把握し、追及することで ReRAM に活かされると思われる。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. T. Ohno and S. Samukawa. Resistive switching in a few nanometers thick tantalum oxide film formed by a metal oxidation. Appl. Phys. Lett. 2015, 106, 173110-1-4.
2. T. Ohno, D. Nakayama and S. Samukawa. Al and Ge simultaneous oxidation using neutral beam post-oxidation for formation of gate stack structures. Appl. Phys. Lett. 2015, 107, 133107-1-3.
3. T. Ohno and S. Samukawa.  $Ta_2O_5$ -based redox memory formed by neutral beam oxidation. Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, 06GJ01-1-3.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(一般講演) T. Ohno et al.. Tantalum Oxide Resistance Change Memory Formed by Neutral Beam Technique. 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学淵野辺キャンパス, 2014 年 3 月 18 日.

(招待講演) T. Ohno. Nanoionic switches for neuromorphic electronics. The 13th International System-on-Chip Conference, Exhibit & Workshops, University of California, Irvine, USA, Oct. 21 (2015).

(招待講演)大野武雄. 原子スイッチー原子とイオンの移動を制御して動作するナノデバイスー. 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会第 186 回研究集会, 産業技術総合研究所つくば中央, 2015 年 11 月 13 日.