

ZrO_x系抵抗変化メモリに向けた金属 Zr の酸化アニール条件探索

Investigation of annealing condition of metal-Zr for ZrO_x-based resistive random switching memory devices

結城賢采(電気電子工学科)

Kento Yuuki

高機能デバイス研究室

指導教員

相川慎也 准教授

1. 諸言

情報化社会の進展に伴い、次世代メモリデバイスの開発が求められている。メモリデバイスの材料として酸化物を用いた強誘電体メモリ、磁気抵抗変化メモリ、相変化メモリ、抵抗変化メモリ(ReRAM)の研究が行われている。中でも ReRAM は構造が簡易であり、素子を高密度に構成することが可能であることから注目されている¹⁾。

ReRAM の抵抗変化材料として ZrO_x が報告されている。ZrO_x系 ReRAM の動作は酸素空孔フィラメントの形成によって制御されている。酸素空孔フィラメントを効果的に形成するには ZrO_x 内での酸素空孔制御が必要である。一般に ZrO_x 抵抗変化層を成膜するには ZrO₂ が出発材料として用いられる²⁾。しかしながら、Zr は酸素解離エネルギーが高いため、酸素空孔を作りにくいことが知られている。

そこで、本研究では金属 Zr の酸化アニール条件を最適化することで、ZrO_x系 ReRAM の抵抗変化層として適用することを目的とする。このため、ZrO_x を抵抗変化層に用いた ReRAM において、金属 Zr の最適酸化条件を明らかにするとともに、アニール処理が IV 特性に及ぼす影響を調査する。

2. 実験方法

電子ビーム蒸着装置を用いて、Si 基板上に Mo(50nm)下部電極、Zr(25nm)/SiO₂(10nm)積層抵抗変化層を蒸着し、卓上型ランプ加熱装置を用いて酸素雰囲気下でアニールを施した。温度は 200、400、600[°C]、時間は 1、15、30[min]とし、これらを組み合わせ計 9 通りの条件で行った。その後、Cu(50nm)上部電極を蒸着し、IV 特性を評価した。作製フローと ReRAM の断面図を図 1 に示す。

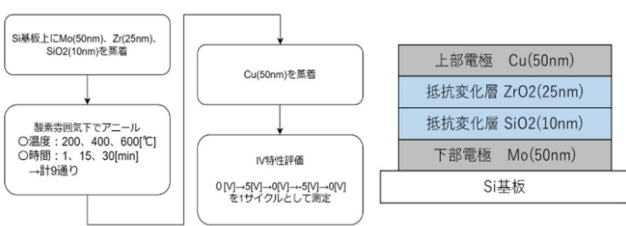


図 1. ReRAM の製作フローと断面概要図

3. 結果及び考察

図 2 に作製した ReRAM の典型的な IV 特性を示す。導通状態のときは、金属的なオーミック挙動を示した。絶縁状態

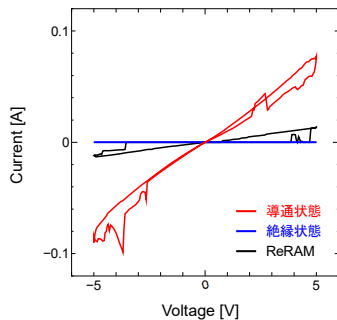


図 2. 作製した ReRAM の典型的な IV 特性

では電流値は 10^{-7} [A]程度であった。ReRAM として動作した素子では 4.6[V] で急激に電流が上昇した(Set 動作)。また、-3.5[V] で高抵抗状態となり、電流が流れなくなった(Reset 動作)。

表 1 にアニール温度と時間、およびその条件で得られた特性を示す。通常、1 分のアニールでは 25[nm] の Zr を完全に酸化させ、絶縁的挙動に導電性を変換することは難しい。また、30 分のアニールでも 200[°C] で完全酸化させられるとは考えにくい。そこで、アニール時に表面形態変化が生じている可能性を考え、顕微鏡観察を行った。

表 1. アニール条件と素子動作状態

		時間[min]		
		1	15	30
温度[°C]	200	I	C	I
	400	I	C	I
	600	C	Re	Re

I : Insulative、C : conductive、Re : ReRAM

典型的な各動作状態における ZrO_x 表面の光学顕微鏡像を図 3 に示す。各状態において、このスケールでは特段大きな差異は見られなかった。そのため、ReRAM の挙動と表面形態の関連性に言及するにはさらなる微細構造の観察が可能な電子顕微鏡を用いる必要がある。現状、600[°C]、15[min]および 30[min] のアニール条件で ReRAM 動作が得られたためこの 2 つの ReRAM の特性を比較したところ、15[min] では最大の On/Off 比が 10^1 程度だったのに対し、30[min] では 10^4 程度が得られた。

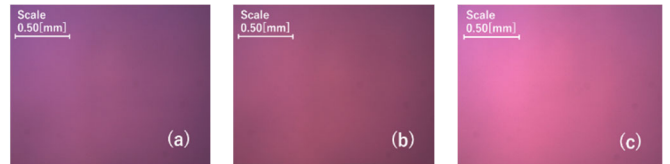


図 3. (a) ReRAM 状態、(b) 導通状態、(c) 絶縁状態のときに観測された ZrO_x 薄膜表面の光学顕微鏡像

4. 結論

ZrO_x系 ReRAM の抵抗変化層として適用するため、金属 Zr の酸化条件探索を行った。9 通りの条件の中で 600[°C]、15[min] と 600[°C]、30[min] の 2 通りで Set、Reset 動作が確認できた。表面形態変化の可能性を考え、光学顕微鏡で観察を行ったが、現時点では ReRAM 挙動と表面形態の関連性を言及できるような結果は得られなかった。そのため、さらなる微細構造の観察のため、電子顕微鏡を用いたアニールの影響調査を続ける。

5. 参考文献

- 1) H. Kishi, et al. J. Vac. Soc. Jpn., vol. 54, No.10, p.43-47 (2011).
- 2) H. Zhai, et al. J. Mater. Sci. Technol., vol. 39, No.7, p.676-680 (2016).