

硬 X 線光電子分光による抵抗変化酸化物メモリデバイスの
局所領域での金属・酸化物界面状態解析
Local Structure Analysis of Metal/Oxides Interface for Resistance Random
Access Memories using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

^a魏 志強, ^a菅谷英生, ^a高木 剛, ^b安原隆太郎, ^b堀場弘司, ^b組頭広志, ^b尾嶋正治
^aZhiqiang wei, ^aHidetaka Sugaya, ^aTakeshi Takagi,
^bRyutaro Yasuhara, ^bKoji Horiba, ^bHiroshi Kumigashira, ^bMasaharu Oshima

^a松下電器産業株式会社, ^b東京大学
^aPanasonic Corporation, ^bThe Tokyo University

TaOx ReRAM の動作メカニズムを解明するため、専用のデバイスを用いて、高抵抗、低抵抗状態を設定し、硬 X 線光電子分光測定し、Ta 4d スペクトルの変化により酸化還元の証拠を世界で初めて確認できた。

キーワード： 抵抗変化メモリ、硬 X 線電子分光、酸化還元

背景と研究目的：

大容量化、超高速化を満たすポストフラッシュメモリとして、抵抗変化メモリ（Resistance Random Access Memory, ReRAM）が注目されており、さまざまな研究機関で、種々の材料を用いて研究開発が活発に行われている。しかしながら、その動作メカニズムに対しては、いくつかの仮説提唱されているものの、未だ解明はなされていない状態である。動作メカニズムの解明は、デバイス設計・信頼性の確立など、実用化にあたって最も重要な課題である。

これまで当社では、酸化鉄、酸化タンタルを用いた ReRAM の動作実証と、その動作モデルとして酸化・還元モデルを提唱してきている。^{1),2)} 電気特性の測定結果から、抵抗変化は陽電極界面付近で起きていることが明らかとなっており、電気パルスにより酸化・還元反応を起こすことにより高抵抗・低抵抗状態が発現するものと想定している。今回は、あらかじめ高抵抗、低抵抗状態に設定した実デバイス構造の電極界面付近の Ta の状態について、硬 X 線を用いた光電子分光で解析することにより、酸化・還元モデルを検証した。

実験：

抵抗変化は $3\mu\text{m}^2$ 以下の面積のデバイスでしか安定に動作しないが、硬 X 線光電子分光測定用のスポットサイズ ($20\mu\text{m} \times 1\text{mm}$) で測定できるように、専用のデバイスを作製した。図 1 (a) に示すように、 $1\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$ のデバイスを $7.5\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の領域にアレイ状に並べて、測定面積を拡大した構造である。また電氣的に動作させる用 PAD が行列の周囲で配置する。 $2\text{mm} \times 3\text{mm}$ のチップに $7.5\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ の TaOx を用いたメモリデバイス 2 つを配置し、線状 TaOx デバイスの周囲は SiO_2 で囲まれているため、Ta 4f スキャンにより測定位置調整可能である。メモリ領域がスポットサイズより小さいが、周囲 Ta がいないため、複数回測定し、積算により統計精度を得ることが可能である。図 1 (b) はアレイ状の 1 個デバイスの抵抗値のパルス回数の依存性を示す。

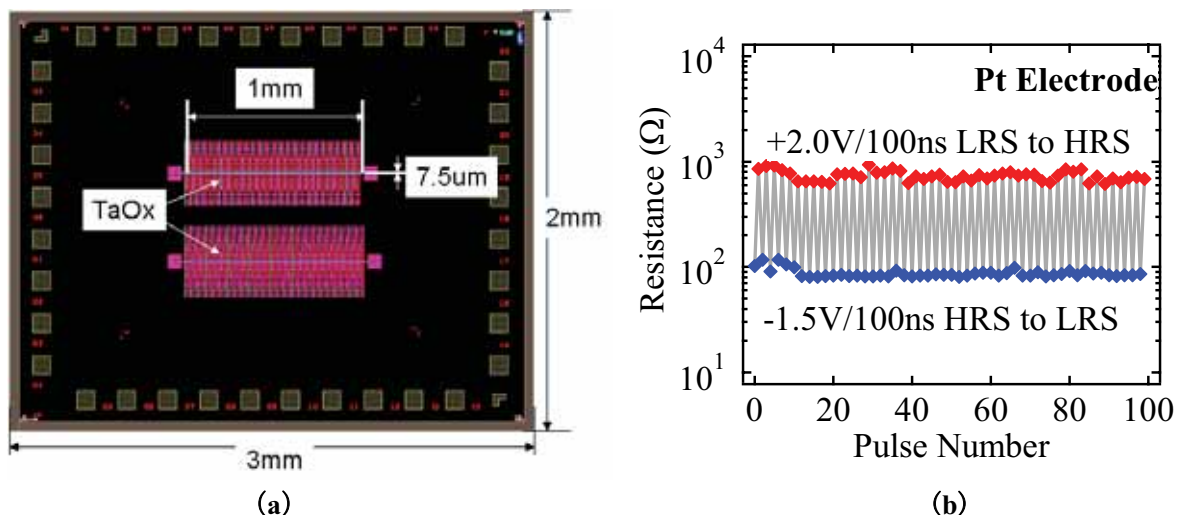
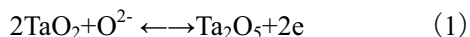


図1. 硬 X 線電子分光測定用デバイス (a) とその抵抗変化 (b)

結果および考察：

図2に TaOx ReRAM デバイスの高抵抗 (HRS 赤線)、低抵抗状態 (LRS 青線) の Ta 4d 5/2 光電子分光の結果を示す。Ta₂O_{5-δ} ピークを基準として、高抵抗から低抵抗変化すると、TaO_{2-β} 量が増加していることが分かる。抵抗変化の酸化・還元モデルは電圧印加により、式(1)に示す反応式に従って、TaO₂ と Ta₂O₅ の割合により抵抗変化している。実験結果とこのモデルはよく一致していることが分かる。



専用のデバイスを設計し、測定を行い Ta 4d スペクトルの変化により酸化還元の証拠を世界で初めて確認できた。この結果より、硬 X 線光電子分光は抵抗変化メカニズム解明に有用な方法と確認した。

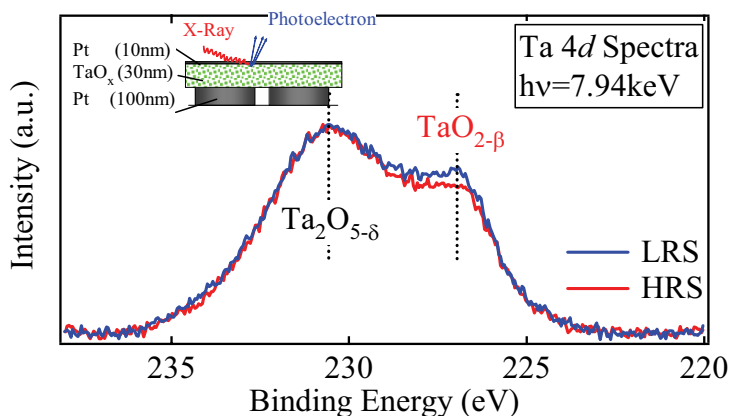


図2. 高抵抗、低抵抗状態の Ta 4d スペクトル

今後の課題：

Ta 4d スペクトルの変化により酸化還元の証拠を確認できた。しかし、デバイス周囲には SiO₂ が存在するため O 2s のスペクトルと Ta 4f とが重なり、定量化しやすい Ta 4f のスペクトルを得ることができなかった。

デバイスを最適化するためには、酸化還元量の定量化が必要である。そのため、デバイス周囲の SiO₂ がない構造に変更した新たな専用デバイスを設計し、このデバイスの硬 X 線光電子分光を行う。これにより Ta 4f を測定・解析し、抵抗変化による価数変化の定量化を期待できる。

参考文献：

- [1] “Electroforming and resistance-switching mechanism in a magnetite thin film”, A. Odagawa, Y. Katoh, Y. Kanzawa, Z. Wei, T. Mikawa, S. Muraoka, and T. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* 91, 133503 (2007)
- [2] “Fast switching and long retention Fe-O ReRAM and its switching mechanism” S. Muraoka, K. Osano, Y. Kanzawa, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, Y. Katoh, Z. Wei, T. Mikawa, K. Arita, Y. Kawashima, R. Azuma, K. Kawai, K. Shimakawa, A. Odagawa, and T. Takagi, *IEDM 2007*
- [3] “Nature of Well-Screened State in Hard X-ray Mn 2p Core-Level Photoemission of La_{1-x}Sr_xMnO₃ Films”; K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* 93, 236401 (2004)