

金属/TiO₂/金属積層構造の 抵抗スイッチング特性に対する電極材料の影響

沖元 直樹[†] 岩田 達哉[†] 西 佑介[†] 木本 恒暢^{†‡}

[†]京都大学工学研究科電子工学専攻 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

[‡]京都大学光・電子理工学教育研究センター 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

E-mail: okimoto@semicon.kuee.kyoto-u.ac.jp

あらまし 上部電極/TiO₂/Pt 積層構造において、上部電極材料が抵抗スイッチング現象に与える影響について調べた。上部電極として Pt、Ag、Al を用いた場合に、それぞれノンポーラ型、バイポーラ型、不安定なノンポーラ型の動作を示した。Pt、Ag 上部電極をカソードとして用いると類似の RS 特性が確認された。このことから、Pt、Ag の RS はアノード界面近傍で起こっていること示唆される。Al 上部電極をカソードとして用いた場合は、フォーミングオフとなり、続く RS も不安定であった。これは、Al/TiO₂ 界面で発生する酸化還元反応が影響していると考えられる。

キーワード ReRAM、TiO₂、電極材料

Effects of electrode materials on resistive switching characteristics of Metal/TiO₂/Metal stack structures

Naoki OKIMOTO[†] Tatsuya IWATA[†] Yusuke NISHI[†] and Tsunenobu KIMOTO^{†‡}

[†]Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University

[‡]Photonics and Electronics Science and Engineering Center (PESEC), Kyoto University

Kyotodaigaku-katsura, Nishikyo, Kyoto, 615-8510 Japan

E-mail: okimoto@semicon.kuee.kyoto-u.ac.jp

Abstract We have investigated the effects of the top electrode (TE) materials on the resistive switching (RS) characteristics of TE/TiO₂/Pt stack structures. TE/TiO₂/Pt with Pt, Ag, Al as a TE showed a nonpolar, bipolar, or unstable nonpolar type RS behavior, respectively. When TE was set as a cathode electrode, Ag-based devices showed similar characteristics to Pt-based ones. It is suggested that RS is induced near the anode. On the other hand, characteristics of Al-based devices differ from others, which the state of the devices after forming process showed High Resistance State (HRS) when Al was set as a cathodeelectrode. This result suggest redox reaction at Al/TiO₂ interface.

Keyword ReRAM, TiO₂, Electrode Material

1. 序論

現在の不揮発性メモリの中心であるフラッシュメモリは、微細化や性能の向上化において限界に達しつつある。そのため、次世代の不揮発性メモリの研究が活発におこなわれている。そのなかでも、抵抗スイッチング (Resistive Switching: RS) 現象を用いた、抵抗変化型メモリ (Resistive Switching RAM: ReRAM) は、高集積化に非常に優れていること、高速動作が可能であること[1]などから、フラッシュメモリにかわる新たな不揮発性メモリとして注目を浴びている。しかしながら、肝心の RS の動作原理は完全には解明されておらず、ReRAM の実用化の障害となっている。

RS は NiO[1,2]、TiO₂[3,4,5]、CoO[6]などの二元系酸化物や、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃[7]といったペロブスカイト系金属酸化物など多くの酸化物でみられ、さらにその動作モードもユニポーラ型、バイポーラ型と多様である。同じ酸化物でもユニポーラ型、バイポーラ型の動作を示すこと[3,4]や、電極の材料によっても動作モードが変わること[3,8]が報告されている。

本報告では、抵抗変化材料として、高い ON/OFF 比が得られること[5]や CMOS プロセスとの親和性も高い TiO₂ に着目し、電極材料として Pt、Ag、Al を用いたときの RS 特性の違いについて実験をおこなった。

2. 作製試料および実験方法

作製した試料は、 $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ 基板上の上部電極/ $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}$ 積層構造(図 1)である。 Ti は SiO_2 と Pt との密着性を向上させるための接着層である。まず、基板上に Ti および下部電極となる Pt を高周波スパッタリングにより全面堆積した。後に TiO_2 を高周波反応性スパッタリングにより 30 nm 堆積した。ターゲットには金属 $\text{Ti}(5\text{N})$ を用い、プロセスガスとして Ar を、反応性ガスとして O_2 を、それぞれ 8.7 sccm、1.3 sccm 導入した。プロセス圧力は 0.37 Pa で、基板温度は室温で堆積した。

上部電極として用いる Pt 、 Ag 、 Al の膜厚はすべて 50 nm とし、メタルマスクを用いて円形電極を作製した。電極径は 100 μm である。 Pt は EB 蒸着を、 Ag および Al は抵抗加熱蒸着を用いて堆積をおこなった。

作製した試料の電流-電圧(I - V)特性は、半導体パラメータアナライザ(KEITHLEY 社製 4200-SCS)を用いて、二端子法により測定した。上部電極に正の電圧を印加した場合を、ここでは正バイアスとした。フォーミングおよびセット時のコンプライアンスは 10 mA とした。また高抵抗状態、低抵抗状態の抵抗値(それぞれ R_{HRS} 、 R_{LRS} とする)は電圧が 0.1 V のときの値を読み取った。

3. 実験結果

図 2 に、各素子の初期状態における I - V 特性を示す。すべての素子において、電流は正バイアスよりも負バイアスの方が流れやすかった。図 3 に各素子のフォーミング電圧を示す。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子および $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子は、正バイアスでのフォーミング電圧の方が小さかった。一方で、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子は、負バイアスでのフォーミング電圧の方が小さいという結果を得た。特に、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子においても正負で非対称性がみられた。この原因としては、スパッタリングによる TiO_2 堆積時に、下部電極が Ar イオンにさらされる可能性があげられる。

フォーミング後の RS の極性として、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子、 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子はそれぞれノンポーラ型、バイポーラ型、不安定なノンポーラ型の動作を示した。以下に各素子の詳細について述べる。

【Pt 上部電極】

図 4 に $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子の RS 特性を示す。セット電圧、リセット電圧の絶対値は正負バイアスともそれぞれ 1.5~3.0 V、0.8~1.5 V であり、バイアスによる大きな違いはみられなかった。すなわち、ノンポーラ型の動作を示した。 R_{HRS} 、 R_{LRS} はそれぞれ 1 k~1 M Ω 、40~60 Ω であった。

【Ag 上部電極】

図 5 に $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子の RS 特性を示す。正バイアスではリセットせず、負バイアスでのみリセットした。セット電圧は正バイアス、負バイアスでそれぞれ 0.1~1.0 V、-1.1 ~ -2.0 V であり、リセット電圧は、-0.5 ~ -1.2 V であった。正バイアスでのセット電圧が、負バイアスでのセット電圧より小さく、他の素子のセット電圧と比べても著しく小さかった。また、 R_{HRS} 、 R_{LRS} はそれぞれ 1 k~100 k Ω 、20 ~ 40 Ω であった。

Pt 上部電極素子に比べ、RS を発現した素子は少なかった。

【Al 上部電極】

図 6 に、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子の RS 特性を示す。他の素子と異なり、リセットした後の電流値に不安定な振動がみられた。セット電圧は正バイアス、負バイアスでそれぞれ 0.8 ~ 1.2 V、-1.5 V 程度であり、リセット電圧は正バイアス、負バイアスでそれぞれ 0.5~1.0 V、-0.5 ~ -1.0 V であった。負バイアスでのセット電圧が正バイアスでのセット電圧に比べて大きかった。そのため、負バイアスの場合はセットせずにコンプライアンスに達してしまうことも多かった。 R_{HRS} 、 R_{LRS} はそれぞれ 500 ~ 5 k Ω 、30 ~ 60 Ω であった。

RS を発現した素子は $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子よりもさらに少なかった。

また、負バイアスでフォーミングをすると、ほとんどの素子で次の状態は HRS となった(フォーミングオフ)。

4. 考察

二元系酸化物の RS を定性的に示したフィラメントモデル[2]において、局所的な導電パスであるフィラメントは、素子に同じ極性の電圧を印加し続けた場合、アノード界面近傍で切断、および再形成するということが、直接的[9]あるいは間接的[10]に確認されている。そこで本報告においても、フィラメントの切断、再形成がアノード界面近傍で起こると仮定して、話を進めることにする。

実験に用いた素子は、下部電極を Pt で統一した。そのため、下部電極をアノードとして用いた場合には、素子の RS 特性は類似の傾向を示すと考えられる。ここでは簡単のため、それぞれの素子における、フォーミングで負バイアスのみを印加した(下部電極をアノードとした)場合を比較した。

4.1. $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子と $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子との比較

$\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子および $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子について、下部電極をアノードとして用いた場合の I - V 特性を図に示す。抵抗値は $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子の方が一ケタ大きい、

両者の I - V 特性は類似した傾向を示している。すなわち、負バイアスで RS を続けた場合には、フィラメントの切断と再形成がアノード側、すなわち、共通する TiO_2/Pt 界面近傍で起こっていることを示していると考ええる。

ところで、Ag を電極として用いた場合には、電極材料自身が導電性フィラメントとなる、CBRAM として動作する可能性が考えられる。他機関の報告で、 $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子において TiO_2 内部に Ag フィラメントが存在することが TEM により確認されている [11]。CBRAM では、Ag 電極に正バイアスを印加するとセット、負バイアスを印加するとリセットするバイポーラ型の動作を示す。

今回作製した $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子では、正負両方のバイアスでセットが可能であることは CBRAM の動作と反するが、正バイアスでリセットしなかった点は CBRAM と合致する。これは、導電性フィラメントとして、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子の場合と同じ起源を有するフィラメント（ここでは便宜上、 V_0 フィラメントとする）と、Ag フィラメントの 2 種類が混在すると仮定することにより説明できる。LRS の状態で Ag に正バイアスを印加すると、 V_0 フィラメントの切断が起こるとしても、Ag フィラメントの形成も進み、リセットが起こらない。一方、負バイアスでのセットは V_0 フィラメントによりセットが起こる。

4.2. $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子について

次に、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子について考える。 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子において負バイアスでフォーミングすると、フォーミングオフになってしまう。さらに、続く RS も不安定である。これは Al 特有の現象が影響していると考えられる。

Pt や Ag の場合と異なる点として、Al の還元力があげられる。Al の還元力は Ti の還元力より大きいため、Al と TiO_2 の界面では酸化還元反応により AlO_x が生成される [3]。この AlO_x が、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子特有の特性に影響していると予想する。

他機関により、 $\text{Ta}/\text{CoO}/\text{Pt}$ 素子において (Ta の還元力 $>$ Co の還元力)、 Ta/CoO 界面には Ta 酸化膜が形成されており、Ta 側に負バイアスをかけるとフォーミングオフになることが確認されている [6]。酸化力の強い電極に負バイアスをかけた際にフォーミングオフとなる現象が、今回作製した $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子でもみられた可能性がある。

また、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ru}$ および $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ru}$ 構造の素子 (Ru は不活性電極) では、後者の RS の方が不安定であるという報告がある [12]。今回作製した $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子においても RS が不安定であったことから、 Al/TiO_2 界面に存在する AlO_x 内でフィラメントの切断、再形成

が起こっていることが考えられる。

5. まとめ

上部電極/ TiO_2/Pt 素子において、上部電極を変えたときの RS の特性の違いを調べた。上部電極が Pt、Ag、Al の場合に、それぞれ、ノンポーラ型、バイポーラ型、不安定なノンポーラ型の動作を示した。 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子と $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子については、負バイアスで繰り返しした場合の RS 特性が類似していることから、フィラメントの切断と再形成がアノード界面で発生していると考えた。なお、Ag においては、2 種類のフィラメントが共存している可能性についても言及した。一方、 $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ 素子においては、 Al/TiO_2 界面に存在する AlO_x が RS 特性を大きく支配していることが示唆された。

文 献

- [1] L. Goux, J. G. Lisoni, X. P. Wang, M. Jurczak, and D. J. Wouters, "Optimized Ni oxidation in 80-nm contact holes for integration of forming-free and low-power Ni/NiO/Ni memory cells", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.56, no.10, pp.2363-2368, Oct., 2009.
- [2] J. F. Gibbons and W. E. Beadle, "Switching properties of thin NiO films", *Solid-State Electron.*, vol.7, no.11, pp.785-797, Nov., 1964.
- [3] W.-G. Kim and S.-W. Rhee, "Effect of the top electrode material on the resistive switching of TiO_2 thin film", *Microelectron. Eng.*, vol.87, pp.98-103, May, 2009.
- [4] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, "Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ Stack", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, vol.10, no.8, pp.G51-G53, May, 2007.
- [5] 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 TiO_2 Thin Films Grown by Atomic-Layer Deposition", *J. Appl. Phys.*, vol.98, no.3, pp.033715-1-033715-10, Aug., 2005.
- [6] H. Shima, F. Takano, H. Muramatsu, H. Akinaga, Y. Tamai, I. H. Inque, and H. Takagi, "Voltage polarity dependent low-power and high-speed resistance switching in CoO resistance random access memory with Ta electrode", *Appl. Phys. Lett.*, vol.93, no.11, pp.113504-1-113504-3, Sep., 2008.
- [7] J. R. Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, and N. A. Pertsev, "Resistive switching in metal-ferroelectric-metal junctions", *Appl. Phys. Lett.*, vol.83, no.22, pp.4595-4597, Dec., 2003.
- [8] T. Bertaud, D. Walczyk, Ch. Walczyk, S. Kubotsch, M. Sowinska, T. Schroeder, Ch. Wenger, C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, V. Jousseau, and H. Grampeix, "Resistive switching of HfO_2 -based Metal-Insulator-Metal diodes: Impact of the top electrode material", *Thin Solid Films*, vol.520, pp.4551-4555, Nov., 2011.
- [9] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, 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 TiO_2 resistive switching memory", *Nat. Nanotech.*

vol.5, pp.148-153, Jan., 2010.

- [10] K. M. Kim, B. J. Choi, Y. C. Shin, S. Choi, and C. S. Hwang, "Anode-interface localized filamentary mechanism in resistive switching of TiO_2 thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol.91, no.1, pp.012907-1-012907-3, Jul., 2007.
- [11] C.-P. Hsiung, H.-W. Liao, J.-Y. Gan, T.-B. Wu, J.-C. Hwang, F. Chen, and M.J.Tsai, "Formation and Instability of Silver Nanofilament in Ag-Based Programmable Metallization Cells", *ACS Nano*, vol.4, no.9, pp.5414-5420, Aug., 2010.
- [12] K. M. Kim, B. J. Choi, B. W. Koo, S. Choi, D. S. Jeong, and C. S. Hwang, "Resistive Switching in $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Ru}$ Stacked Structures", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, vol.9, no.12, pp.G343-346, Sep., 2006.

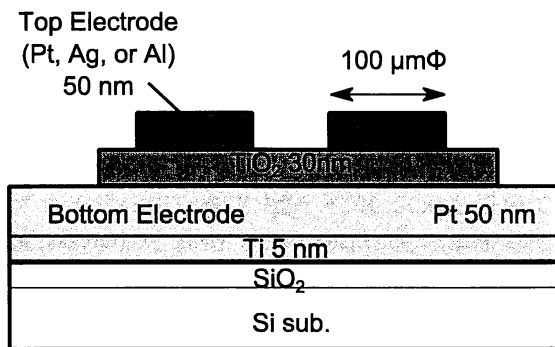


図 1 作製素子の断面図

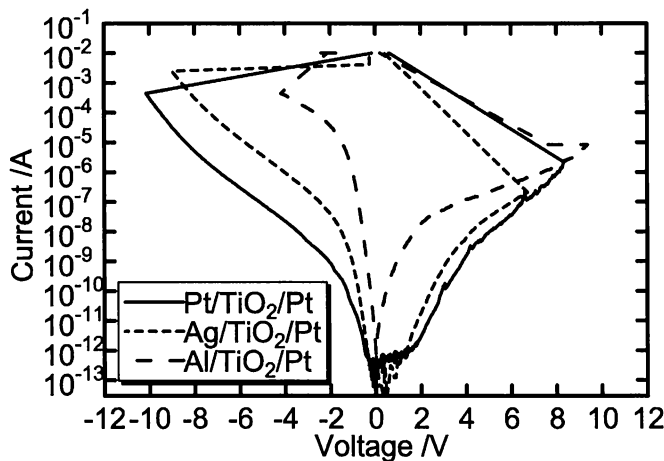


図 2 (Pt, Ag, Al)/ TiO_2 /Pt 素子の初期状態における I - V 特性

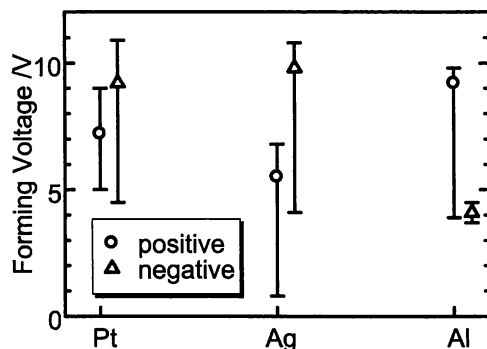


図 3 (Pt, Ag, Al)/ TiO_2 /Pt 素子のフォーミング電圧
シンボルは中央値、エラーバーは最大値、最小値をあらわす

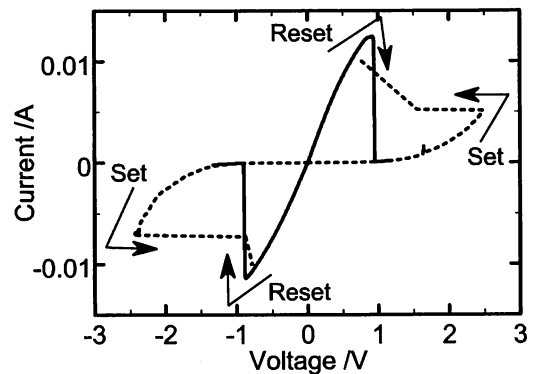


図 4 Pt/ TiO_2 /Pt 素子の典型的な RS 特性

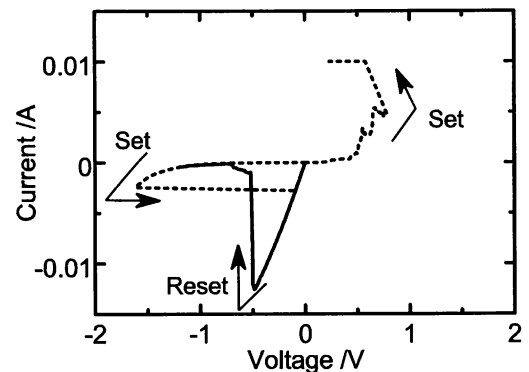


図 5 Ag/ TiO_2 /Pt 素子の典型的な RS 特性

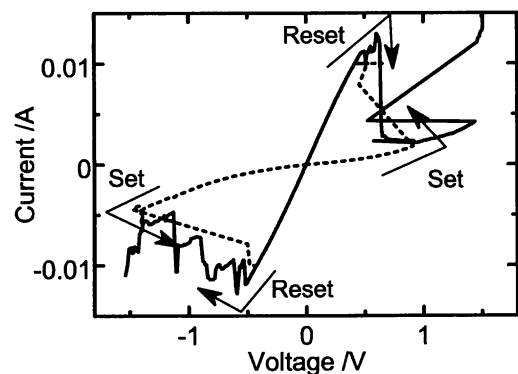


図 6 Al/ TiO_2 /Pt 素子の典型的な RS 特性

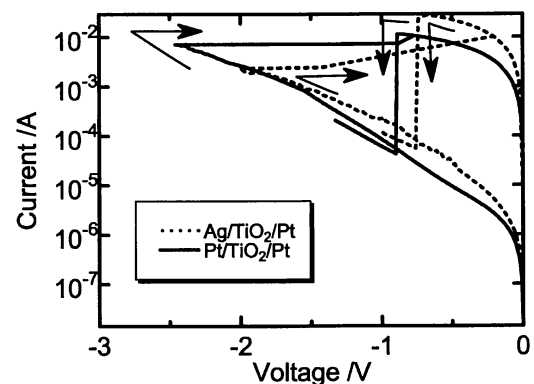


図 7 Pt/ TiO_2 /Pt 素子と Ag/ TiO_2 /Pt 素子の負バイアスで RS 特性の比較