

硬 X 線光電子分光を用いた金属/酸化物ナノ界面で発現する
巨大電界誘起抵抗変化メモリ現象の機構解明
Hard x-ray photoemission study on the colossal electro-resistance effect at
metal/oxide interfaces

安原 隆太郎¹, 山本 大貴¹, 堀場 弘司¹⁻³, 組頭 広志¹⁻³, 魏 志強⁴,
菅谷 英生⁴, 高木 剛⁴, 池永 英司⁵, 尾嶋 正治¹⁻³
Ryutaro Yasuhara¹, Taiki Yamamoto¹, Koji Horiba¹⁻³, Hiroshi Kumigashira¹⁻³, Zhiqiang Wei⁴,
Hidetaka Sugaya⁴, Takeshi Takagi⁴, Eiji Ikenaga⁵, and Masaharu Oshima¹⁻³

¹東大院工, ²JST-CREST, ³東大放射光機構, ⁴パナソニック, ⁵高輝度光科学研究センター
¹The Univ. of Tokyo, ²JST-CREST, ³UT-SRRO, ⁴Panasonic, and ⁵JASRI

SPring-8 の BL47XU に設置された硬 X 線光電子分光装置を用いて、抵抗変化型ランダムアクセスメモリ素子として有望な電極/Ta₂O_{5-δ}/TaO_x 構造における電極/酸化物界面電子状態の電極依存性を調べた。その結果、抵抗変化を示す Pt/Ta₂O_{5-δ}および Ir/Ta₂O_{5-δ}界面においてのみ、Ta 4f 内殻準位に非常に鋭い“metallic screening”ピークが観測された。これらの結果は、電極と Ta 酸化物が反応せずに接していることがこの素子の抵抗変化において重要な要因であることを示している。

The electrode dependence of the electronic states at the electrode/oxide interface in electrode/Ta₂O_{5-δ}/TaO_x structures, which are promising for resistance random access memory devices, was studied using hard x-ray photoemission spectroscopy. Sharp “metallic screening” peaks were observed in Ta 4f core levels for Pt/Ta₂O_{5-δ} and Ir/Ta₂O_{5-δ} interfaces which show resistance-switching behaviors. The peaks, however, were absent at the interface without resistance-switching behaviors. These results indicate that the direct contact of electrodes with oxides without the formation of any transition layer due to interfacial chemical reactions plays an important role in the resistance switching in the devices.

キーワード：抵抗変化型ランダムアクセスメモリ、硬 X 線光電子分光、界面電子状態

背景と研究目的： デジタルカメラ、携帯電話などに代表される小型電子機器の普及により、不揮発性メモリの需要が年々拡大しており、新型不揮発性メモリの開発が急務となっている。なかでも、電圧パルス印加によって素子抵抗が不揮発かつ可逆的に変化する現象を利用した抵抗変化型ランダムアクセスメモリ（Resistance Random Access Memory: ReRAM）は、低コストと高速・大容量の両立が可能なることから新型不揮発性メモリとして有望視されている。このような優れた特性を有する ReRAM であるが、未だ実用化への目処は立っていない。その主たる原因は、抵抗変化の動作機構が解明されていないことである。この問題を解決するため、電界誘起抵抗変化現象の動作機構解明に向けた研究が盛んに行われている[1]。Sawa らは、ペロブスカイト型酸化物ヘテロ接合を用いて、界面数メートル領域における酸化物の構造制御が抵抗変化現象の発現に対し効果的であることを報告している[2]。また、Wei らは、電極/Ta₂O_{5-δ}/TaO_x 構造を用いた ReRAM 素子にお

いて、抵抗変化現象が上部電極の金属種に依存することを報告している[3]。これらの結果は、抵抗変化現象が酸化物のバルク特性に由来するのではなく、電極/酸化物界面が重要な役割を果たしていることを示している。このことから、金属/酸化物界面の電子状態を明らかにすることは、抵抗変化現象の機構解明に直接結び付くと考えられる。そこで本研究では、抵抗変化素子として有望な電極/Ta₂O_{5-δ}/TaO_x 構造における電極/酸化物界面電子状態の電極依存性を調べた。

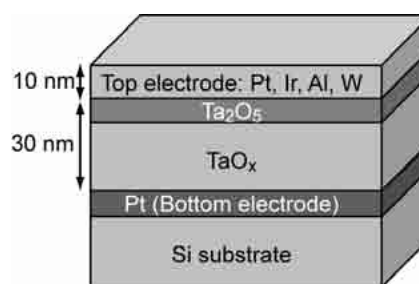


Fig. 1. Schematic side view of sample structures.

実験： BL47XUに設置された硬X線光電子分光装置を用いて、電極/Ta₂O_{5-δ}/TaO_x構造[3]における埋もれた電極/酸化物界面の電子状態を測定した。電極として、抵抗変化を示すPtおよびIr、示さないAlおよびWを用いた。図1に測定した試料構造の詳細を示す。

結果、および、考察： 図2に Ta 4f内殻準位スペクトルの上部電極依存性(電極堆積前、Pt電極、Al電極)を示す。電極堆積前では観測されていなかった鋭いピークが Pt 堆積により 24 eV、26 eV 付近に観測された。しかしながら、このようなピークは Al 堆積では見られなかった。これらの結果は、堆積する電極によって界面構造の変化に違いが生じていることを示している。電極堆積後の界面化学状態をより詳細に調べるため、各スペクトルにおいて、Ta⁵⁺、Ta⁴⁺、Ta³⁺、Ta²⁺、“metallic

Table 1. Proportion of each chemical state for Ta 4f spectra. Values were obtained from the results of peak fitting shown in Fig. 2.

Electrode	5+	4+	3+	2+	MS
No electrode	0.29	0.13	0.26	0.31	-
Pt	0.31	0.12	0.17	0.26	0.14
Al	0.17	0.15	0.30	0.38	-

screening” (MS) ピーク[4]、および O 2s でピーク分離を行った。それらの結果をもとに、各化学状態に対応するピーク強度が総和に対して占める割合をまとめたものを表1に記す。表1から、抵抗変化を示さない Al 電極堆積においては、電極堆積前と比較して Ta⁵⁺成分のみが減少していることが分かる。このことは、Al/Ta₂O_{5-δ}界面において Al 金属と Ta イオンの間で Al の酸化、Ta イオンの還元といった酸化還元反応が生じていることを示している。同じく抵抗変化が見られない W 電極においても同様の振る舞いが観測された。一方、抵抗変化を示す Pt/Ta₂O_{5-δ}界面においては、23.4 eV に非常に鋭い MS ピークが観測されていることがわかる。このピークは Ta 酸化物が金属の極近傍に存在する時のみ観測されるものであり[4]、Pt/Ta₂O_{5-δ}界面では、堆積した Pt 電極が界面においても金属状態を保っていることを示している。このピークは同じく抵抗変化を示す Ir 電極においても同様に観測された。これらの結果から、堆積した金属電極と Ta 酸化物が反応することなく、つまり界面中間層を形成せずに、接していることがこの素子の ReRAM 動作において重要な要因であることを明らかにした。

今後の課題： 今回得られた界面電子状態の電極依存性から、電界誘起抵抗変化現象が電極/酸化物界面の酸化還元反応と深く関わっていることを明らかにした。しかしながら、ReRAM 素子の実用化のためには、より高い信頼性を有する素子の界面設計が必須である。そのため、今後は検出角度依存性の測定を行い化学状態の深さ方向に関する情報を得ることで界面構造を特定し、素子構造最適化への指針を得ていきたい。

参考文献

- [1] A. Sawa, Mater. Today **11**, 28 (2008).
- [2] A. Sawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 232112 (2006).
- [3] Z. Wei *et al.*, Tech. Dig. IEDM **2008**, 293.
- [4] F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B **30** 7236 (1984).

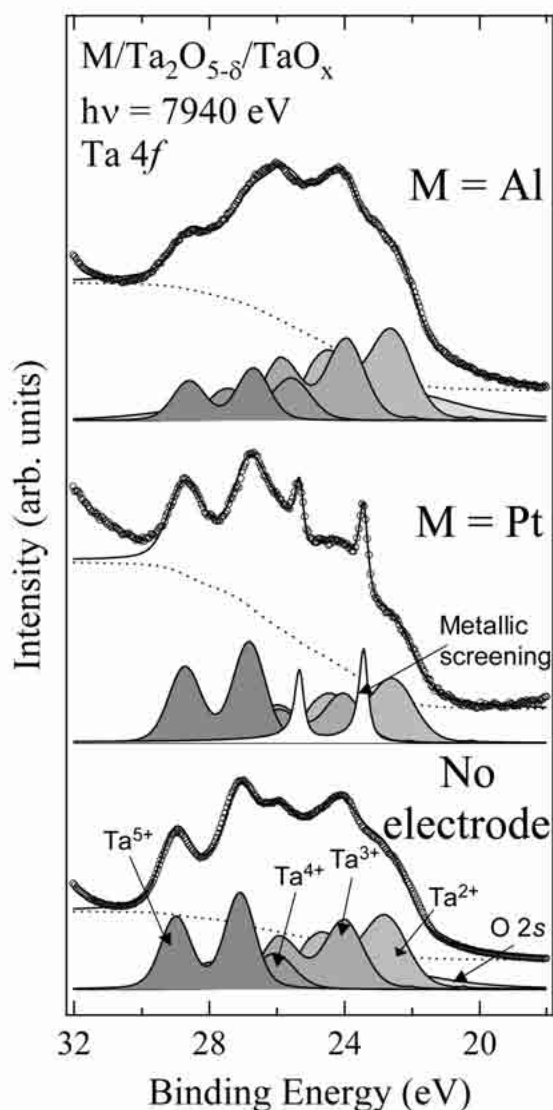


Fig. 2. Electrode dependence of Ta 4f core levels for electrode/Ta oxide interfaces.