

第 66 回応用物理学会春季学術
講演会に参加して

西 郷 太 輔

Taisuke SAIGO

電子情報学科 2018 年度卒業

1. はじめに

私は、2019 年 3 月 9 日から 12 日にかけて開催された第 66 回応用物理学会春季学術講演会に参加し、「Ga ベース液体金属合金の表面酸化膜制御による抵抗変化素子への応用」という題目でポスター講演を行った。

2. 背景

近年、IoT の発展とともに扱うデータ量は急増し、2020 年には、データ量が 44 [ZB] に達するといわれている。しかし、現在の利用されている半導体メモリは多くの技術開発がすすめられた結果、その微細化に限界がきている。そこで、さらなる微細化が可能となる次世代メモリが注目されている。微細化に期待できる素子として、抵抗変化型メモリ (Resistive Random Access Memory: ReRAM) が挙げられる。ReRAM は電圧の印加によって発生する抵抗スイッチング現象を利用し、抵抗状態で情報を記憶する。抵抗変化層を電極で挟んだ単純な構造であり微細なものができると期待されている。このような、素子作製のプロセスには、ドライプロセスが一般的に用いられる。また近年、常温で液体の金属は、その形状の自由度から新たな材料として注目されている。

そこで本研究では、液体金属合金に形成される表面酸化膜に注目した。液体金属の表面酸化膜は、大気中において自発的に形成され、さらに液体金属合金に形成される酸化膜は金属の酸化物とのギブスエネルギーの差によって決定する (Fig. 1)。本研究では、Ga-In-Sn 合金を電極とし、液体金属に自発形成される酸化物を抵抗変化層とした素子の動作実証

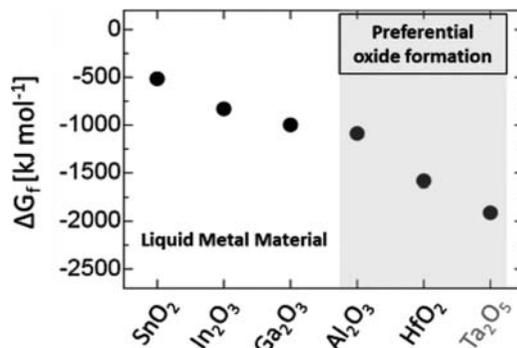


Fig. 1 金属の酸化物とのギブスエネルギーの差を目的とした。

3. 実験方法

素子の作製方法を以下に示す。はじめに SiO₂/Si 基板上に、フォトリソグラフィにより 10 μm 角の島状のレジストを形成後、下から順に、密着層 Al (10 nm)/電極 Au (10 nm)/絶縁層前駆体 Al (80 nm) を抵抗加熱蒸着を用いて成膜した。リフトオフにより、断面が露出したホールを作製し、UV オゾンによる酸化雰囲気下で 60 分間 Al を酸化させた。次に、絶縁膜として自己組織化単分子膜 (OPA.SAM) を Al 酸化膜に選択形成した。最後に、Ta 添加 Ga-In-Sn 合金を滴下し、真空引きにより脱泡を行った。これにより、Au 電極断面と液滴酸化膜と Ga-In-Sn の MIM 構造を作製した。比較のために、Ta を添加せずに作製した液体金属において、素子を作製した。また、Ga-In-Sn と Au の界面の酸化膜で抵抗変化が起こることを確認するために、絶縁膜である

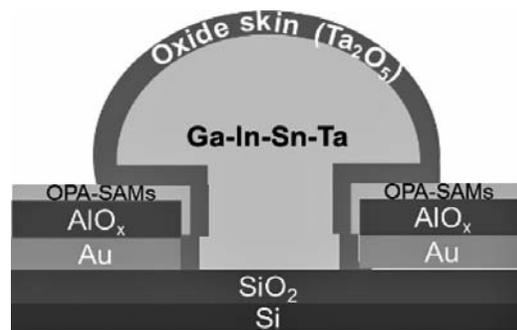


Fig. 2 液体金属素子の構造

SAM/ AlO_x の絶縁性評価を行った。その後、絶縁破壊した両素子の絶縁膜を SEM.EDS により比較した。

4. 実験結果

Fig. 3 (a) に Ga-In-Sn 抵抗変化特性を示す。陽極を Ga-In-Sn として、電圧を +3.2 V まで掃引した後、+3.2 V から -3.0 V まで逆掃引し、-3.0 V から 0 V まで掃引した。又正バイアスにて、電流コンプライアンスは 100 μA として測定をおこなった。また、Fig. 3 (a) は電流値を絶対値で、対数軸を取っている。低抵抗化は 2.1 V で起こり、-1.3 V から -3.0 V にかけて高抵抗化が確認された。抵抗値は初期抵抗が、3.54 M Ω 、Set 後 587 k Ω 、Reset 後 1.91 k Ω となった。初期抵抗と Reset 後の抵抗値を比較すると、3.54 M Ω から 1.91 M Ω と前後に大きな差がない。抵抗成分である Ga_2O_3 の膜厚の大部分が抵抗変化に寄与していると言える。酸化物の抵抗変化は、抵抗変化層の電極界面付近の局所的な範囲で起こることが知られており、抵抗変化層が非常に薄い事が予測される。Fig. 3 (b) に Ta 添加 Ga-In-Sn 抵抗変化特性を示す。陽極を Ta 添加 Ga-In-Sn として、電圧を +1.2 V まで掃引し、+1.2 V から -1.2 V まで逆掃引した後、+1.2 V から 0 V へと掃引した。また、正バイアスにおいて、電流コンプライアンスは、10 μA として制限した。なお、Fig. 27 は電流値を絶対値で、対数軸を取っている。

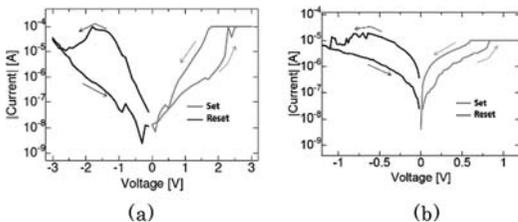


Fig. 3 I-V 特性

(a) Ga.In.Sn 素子 (b) Ta 添加 Ga.In.Sn 素子

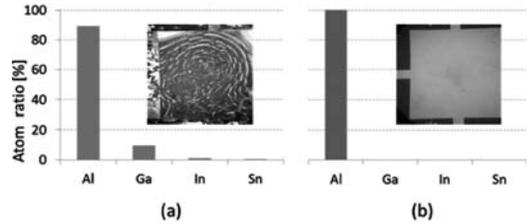


Fig. 4 電圧掃引後の絶縁膜の EDS 元素分析
(a) SAM/ AlO_x 絶縁膜において絶縁破壊後
(b) Ta 添加 Ga.In.Sn 素子

作製素子は、+0.7 V において低抵抗化し、-0.65 V から -1.2 V にかけて高抵抗化した。閾値が Ta を添加することで変化しており、表面酸化膜の違いによる特性の変化であると考えられる。

Fig. 4 (a) に、電圧掃引後の EDS 元素分析の結果を示す。Fig. 4 (a) より、SAM/ AlO_x 絶縁膜において絶縁破壊が起こった場合は、Ga, In, Sn が検出されており、絶縁膜に Ga.In.Sn が拡散していることがわかる。これに対して Fig. 4 (b) より、今回測定した素子においては、SAM/ AlO_x 絶縁膜から Ga, In, Sn が検出されなかった。以上の結果より、今回観測された抵抗変化は、Au と Ta 添加 Ga.In.Sn の界面で起こったと言える。

5. まとめ

今回観測された抵抗変化は、絶縁膜評価結果より、Au と Ta 添加 Ga.In.Sn 金属の界面で起こったと言える。また、その界面には、Ta を添加したことにより、ギブスエネルギーの一番小さな Ta_2O_3 膜が形成されていると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導頂いた山本伸一先生、番貴彦先生に心より感謝いたします。そして、日頃の研究においてご協力していただき、活発な議論をしていたいただいた山本研究室の同級生、先輩方に御礼申し上げます。