

アルミ酸化膜のメモリ動作と電子状態の相関

久保田正人

Kubota Masato

1. はじめに

現在コンピュータの主記憶メモリとして、DRAM¹（ダイナミックランダムアクセスメモリ；Dynamic Random Access Memory）が広く活用されているが、電力を供給しないと記憶情報を保持できない（揮発性）ために、リフレッシュ動作が常時必要なので電力消費が大きいという問題を抱えている。DRAM素子を不揮発メモリ²素子で置き換えることができれば、消費電力を劇的に少なくできる。

消費電力課題を克服できる次世代不揮発メモリには、以下の特性が求められる。

- a) 低消費電力
- b) 高速応答性
- c) 大規模集積化
- d) 高耐久性（書き換え回数）

このような特性を示す次世代不揮発メモリとして、ReRAM（抵抗変化型不揮発メモリ）は有力な候補とされている。特に、遷移金属酸化物材料を用いたReRAMが広く研究されている。しかし、これらの材料では、電気が流れやすい状態（オン）と電気が流れにくい状態（オフ）の間で抵抗変化が生じる際に、いずれも価数変化や酸素イオンの移動を伴い、化学反応に付随する不可逆反応を回避できない。

1 集積回路中に組み込まれたコンデンサに貯めた電荷の有無で情報を記憶する仕組みだが、電荷は徐々に放電して失われる。このため一定時間ごとに情報を読み出し、書き込み直す“リフレッシュ”という操作を繰り返して記憶を保持し続ける必要がある

2 電力を供給しなくても記憶情報を保持できるメモリの総称

例えば、唯一実用化されているTa-ReRAMのメモリでは、タンタル原子の価数が5価（Ta₂O₅）から4価（TaO₂）となるように、遷移元素の価数が変わる。そのために、材料物質自体が変わってしまい劣化しやすい。したがって、書き換え回数には限界があり、DRAMの代替次世代不揮発メモリとすることは困難である。

2. アモルファスアルミ酸化物 ReRAM

そこで本研究グループは、遷移金属ではないアルミニウムを使ったアモルファスアルミ酸化物（AlO_x；**図1**）ReRAMの研究を進めている（アモルファスは、結晶とは異なり、原子が規則正しく並んでいない物質の状態である。また、酸素空孔が存在する）。

AlO_x-ReRAMには、次のような特長がある。

- ① 応答が高速で駆動電流が小さい。
- ② 稀少元素・有害元素を含まず環境負荷が低い。
- ③ オン・オフ抵抗比が非常に大きい。

筆者らは、ReRAMの材料として遷移元素を用いること自体が耐久性が低い要因であると考えている。耐久性の向上を図っていく上で、遷移元素を含まないAlO_x-ReRAMのメモリ動作のメカニズムを解明することは非常に重要である。そのために、筆者らは、放射光X線を用いて、AlO_x-ReRAMのオン・オフ状態の電子状態を解明することにした¹⁾。

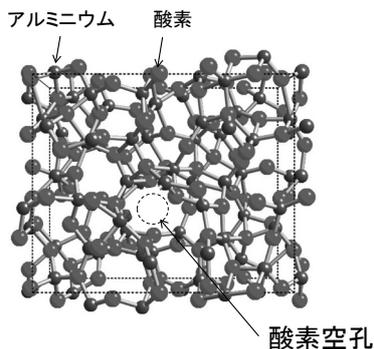


図1 アモルファスアルミ酸化物の内部構造のイメージ図

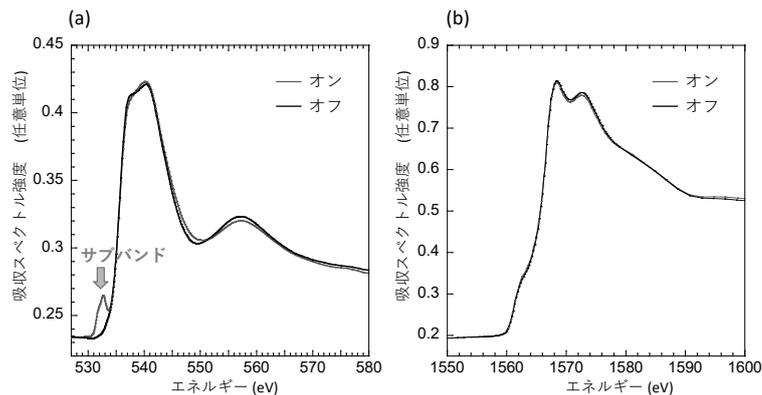


図2 オン・オフのメモリ状態での吸収スペクトル

(a) 酸素の吸収端近傍の吸収スペクトル, (b) アルミニウムの吸収端近傍の吸収スペクトル

3. XAFS 測定

放射光を用いた XAFS³ 測定により、物質の構成元素ごとの吸収スペクトルを測定することができる。最初に、酸素吸収端付近のエネルギーを持つ放射光を用いて、メモリのオン・オフ状態における酸素サイトの吸収スペクトル測定を行った(図2)。オン・オフ両状態において、酸素吸収スペクトルの 537.8 eV, 540.2 eV, 557.2 eV のエネルギー位置にピークが観測された。これらのピーク強度の大きさもほぼ同じであった。一方、オン状態ではバンドギャップ内の 532 eV 付近にピーク(サブバンド⁴; 図2(a) 矢印)が観測されたが、オフ状態ではサブバンドは観測されなかった。したがって、今回観測したサブバンドは、メモリのオン・オフ状態変化に伴い、酸素空孔周辺の電子状態が変わっていることを反映している。

続いて、アルミニウムの吸収端近傍のエネルギーを持つ放射光を用いて、アルミニウムサイトの吸収スペクトル測定を行った(図2(b))。スペクトルのピークが出現するエネルギー位置やスペクトル強度は、オン・オフ状態で顕著な変化は観測されなかった(オン状態とオフ状態では、アルミニウムサイトの電子状態の変化は、ほとんどなかった)。このこ

3 物質による X 線の吸収の度合いが、X 線のエネルギーによってどのように変わるか(スペクトル)を測定する手法。スペクトルの形からそれぞれの元素の化学状態や磁性を知ることができる。X-ray absorption fine structure の頭文字をとって XAFS と呼ぶ

4 バンドギャップ内の伝導電子が存在できるエネルギー準位

とは、AlO_x-ReRAM のオン・オフの切り替わり時には化学変化が生じていないことを意味している。

4. 酸素空孔モデル

従来の半導体はデバイス作製時に元素ドーピング量に応じてキャリア数が決まる。したがって、デバイス作製後に元素ドーピングによるキャリア数自体を変えることはできない(キャリア濃度分布は電界効果によって制御できるが、全体のキャリア数自体は変わらない)。また、半導体内にある酸素空孔等の欠陥は、制御不能な電子準位を形成することにより電気特性を劣化させる要因となるために排除されてきた。これに対して、筆者らはアモルファスアルミニウム酸化物に存在する酸素空孔(Vo; Oxygen Vacancy)の有用性に注目している。酸素空孔を電子が入り出す可逆的な電子ポケットとして活用できるため、アモルファスアルミニウム酸化物は、全く新しい電子材料として多様な用途に活用できると考えている。

本研究グループは、AlO_x-ReRAM のメモリ動作を説明するために酸素空孔モデルを提唱している^{1,2)}。これは、アモルファスアルミニウム酸化物内に存在する酸素空孔に電子が入り出すことにより、低抵抗・高抵抗状態の2つの状態間を切り替えられるというモデルである(図3: 酸素空孔に電子がない Vo²⁺ クラスタ(左図)と電子がある Vo¹⁺ クラスタ(右図))。電子の出入りにおいて、クラスタの膨張・収縮だけが生じることにより、クラスタ構造と電子状

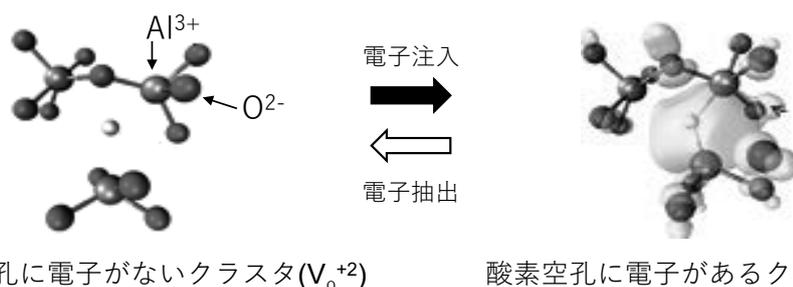


図3 酸素空孔クラスタの電子注入・抽出による変化

態が安定化する。したがって、化学変化に伴う副生成物が生じないため、 $\text{AlO}_x\text{-ReRAM}$ が劣化しにくい。試料に電子が注入されると V_0^{+1} クラスタが増えて重なることにより伝導性が良くなる。逆に電子が抽出されると、 V_0^{+1} クラスタの重なりが途切れることにより絶縁化する。この際に、酸素空孔に電子が入るとバンドギャップ内にサブバンドが形成されて低抵抗状態になり、電子が出るとサブバンドが消滅し高抵抗状態になる。

本研究では、放射光を用いて元素選択的に吸収スペクトルを測定することにより、オン・オフのメモリ動作において、酸素空孔周辺の酸素サイトの電子分布が変化することを直接観測することに成功した。オン状態のキャリア（電子）は、酸素サイトに広がっているのに対して、アルミニウムサイトには電子が広がっていないことを明らかにした。また、本実験で観測したサブバンドのエネルギー位置は、第一原理計算結果と良い一致をみた³⁾。これらのことは、本研究グループが提唱してきた酸素空孔モデルを支持するものである。

5. 今後の展望

$\text{AlO}_x\text{-ReRAM}$ は、高速応答性、低消費電力、オン・

オフ抵抗比が 10^6 と非常に大きい、フォーミングが不要なといったいくつもの特長がある。これらの特長は、 $\text{AlO}_x\text{-ReRAM}$ の次世代不揮発メモリとしての活用にとって優位であると考えている。

本研究を通じて、アモルファスアルミ酸化膜が化学変化を起こすことなく、メモリ動作することが明らかになった。また、酸素とアルミニウムは、地球上の地表付近に多く存在する元素であり、アモルファスアルミ酸化膜は環境に優しいといった特長もある。したがって、今後、消費電力が非常に少ない次世代不揮発メモリとして、開発が進むことが期待される。

本研究は、加藤誠一氏、兒子精祐氏（国立研究開発法人 物質・材料研究機構）、雨宮健太氏（大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構）との共同研究である。

参考文献

- 1) Kubota, M., *et al.*, *AIP Advances*, 9, 095050 (2019)
- 2) Nigo, S., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 112, 033711 (2012)
- 3) Momida, H., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 042102 (2011)

（国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構）