

平成22年3月20日第57回応用物理学関係連合講演会 20a-TQ-8



AFM電流同時測定 (Conducting AFM) による ReRAM用アルミ陽極酸化膜の電流経路の観察

**Observation of Current Paths of Anodic Alumina for ReRAM
by Conducting AFM**

大吉啓司、児子精祐、井上純一、酒井治、
北澤英明、木戸義勇
(独) 物質・材料研究機構 (NIMS)

**Keiji Oyoshi, Seisuke Nigo, Junichi Inoue, Osamu Sakai,
Hideaki Kitazawa, Giyuu Kido
National Institute for Materials Science (NIMS)**

文部科学省 元素戦略プロジェクト 「アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発」

1) 背景

ユニバーサルメモリ、なぜ酸化アルミニウムか、
アルミ陽極酸化膜の製造方法、自己組織化膜構造

2) 実験

Conducting AFMの測定条件、ON/OFF操作とその確認法

3) 結果

アルミ陽極酸化膜の電流経路と繰り返しON/OFF動作、考察

4) まとめと今後の展望

背景1：次世代メモリ(ユニバーサル・メモリ)



● ユニバーサル・メモリ：以下の全ての特長を備えたメモリ

- ・ SRAM の高速アクセス(書き込み/読み出し)
- ・ DRAM の高集積
- ・ 不揮発性

FeRAM、MRAM、PRAM：

ユニバーサル・メモリ条件を満たしていないが各々の特長を活かした分野で、棲み分けした実用化が進められている

● ユニバーサル・メモリ候補の遷移金属酸化物 ReRAM の問題点

動作原理が明らかでない、材料にも依存⇒実用化上の問題点

本研究の目的：電流経路、微細化に関する調査

⇒Conducting AFMによる評価

背景 2 : なぜ酸化アルミニウムか

近未来の各国の資源の争奪激化⇒ありふれた元素で構成される機能性材料
低環境負荷

地球上の地表付近に存在する元素の割合 (クラーク数)

酸素 (49.5%) 第1位、アルミニウム (7.56%) 第3位

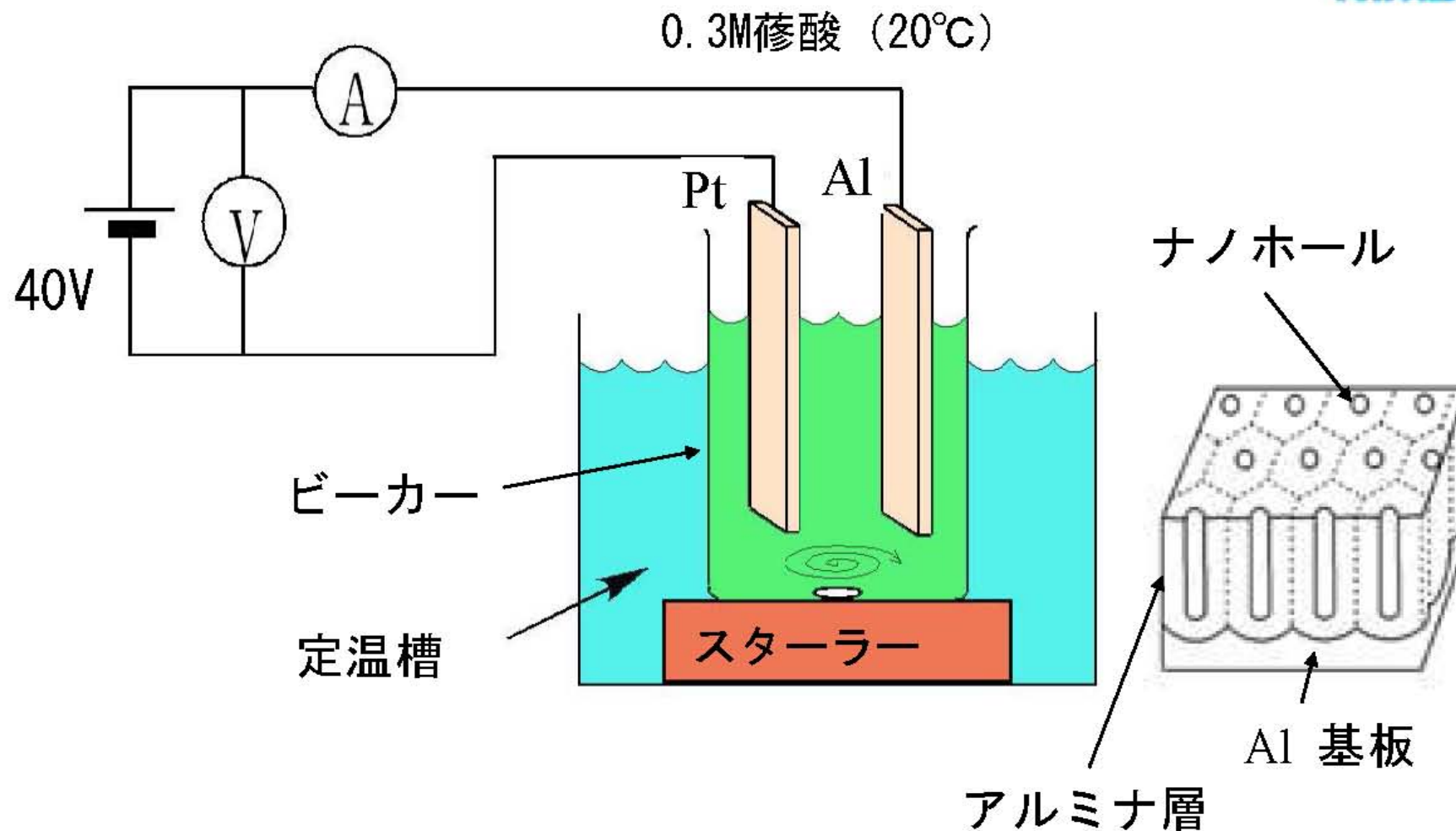
酸化アルミニウムは酸化ケイ素に次いで2番目に豊富

陽極酸化アルミニウムによる抵抗スイッチング効果

T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2669

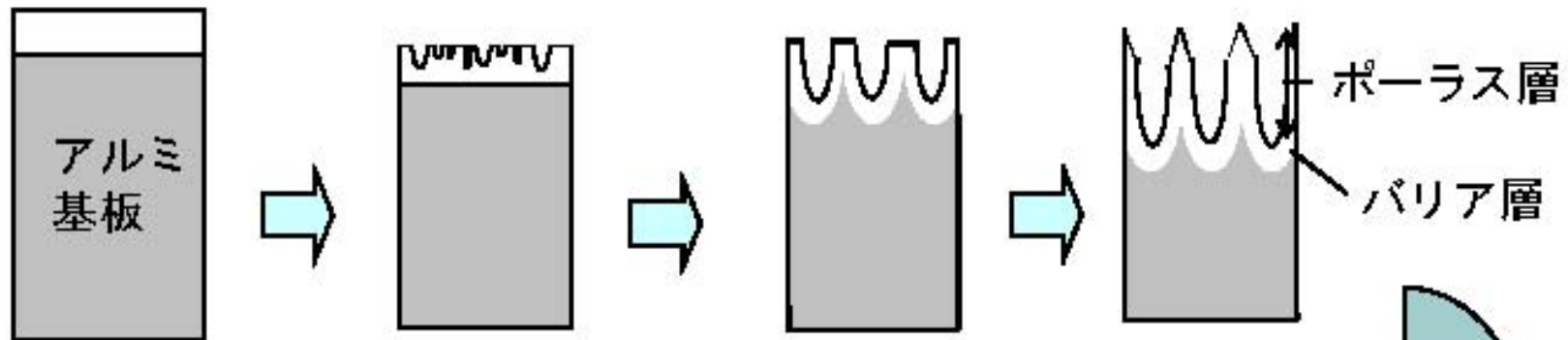
M. Tomizawa, S. Kuriki, G. Matsumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 14 (1975) 1615.

背景 3 : アルミ陽極酸化膜の製造



MBE技術: Mediaeval Beaker Electrochemistry

背景 4 : 2 段陽極酸化法



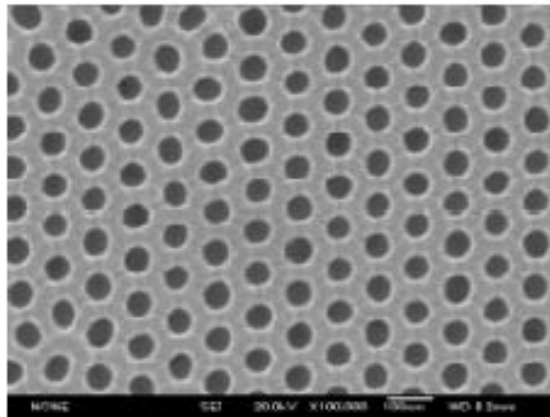
バリア層形成

不規則な微細孔

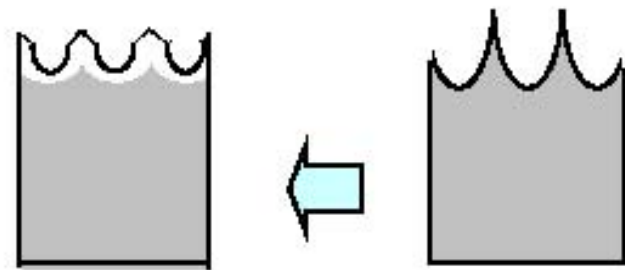
時間と共に構造が揃う

ポラス層
バリア層

0.3Mの蔘酸にて20°Cで3時間酸化



表面TEM像、穴と穴の間隔は50-150nmで制御可能



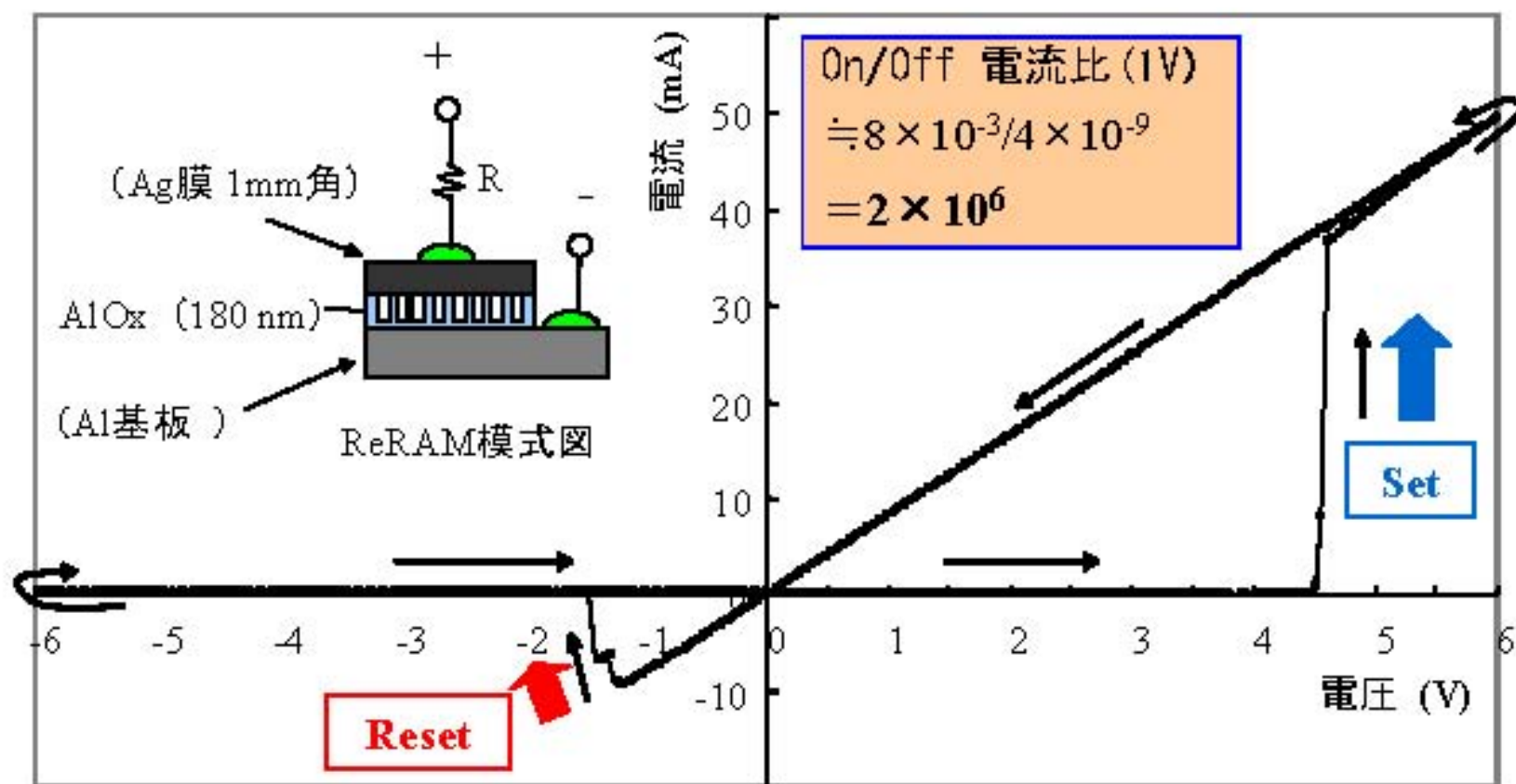
仕上酸化

酸化膜を
溶解除去

11~21秒酸化

リン酸(6wt%)クロム酸(1.8wt%)混合液

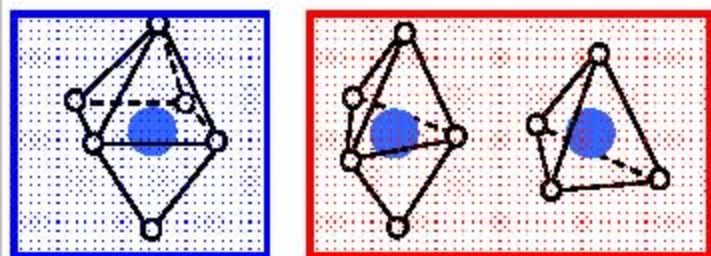
背景5：アルミ陽極酸化膜によるReRAMの I-V特性とOn/Off電流比



背景6：陽極酸化膜の構造



Duplex AlOx



T.Iijima et al.
Chem.Lett. 34, 9 (2005)

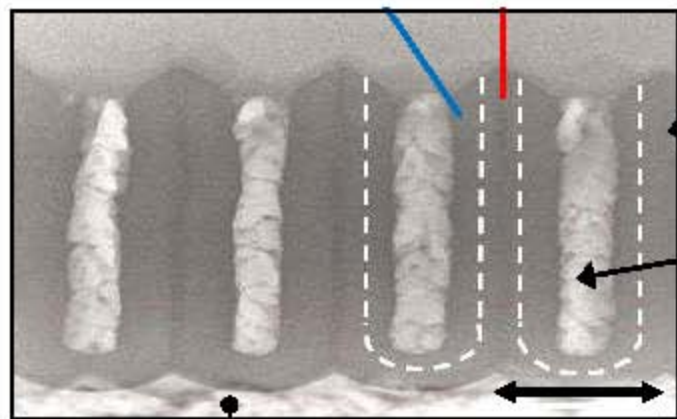
21.9T(930MHz)
固体NMR分光計

NMR分光結果

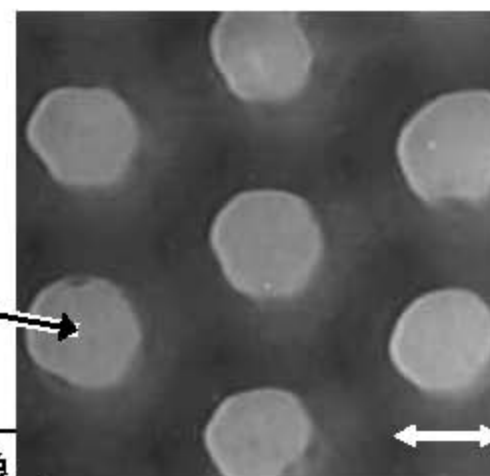


アモルファス状パターン
(電子線回折)

外層(outer layer) 内層(inner layer)



断面TEM像



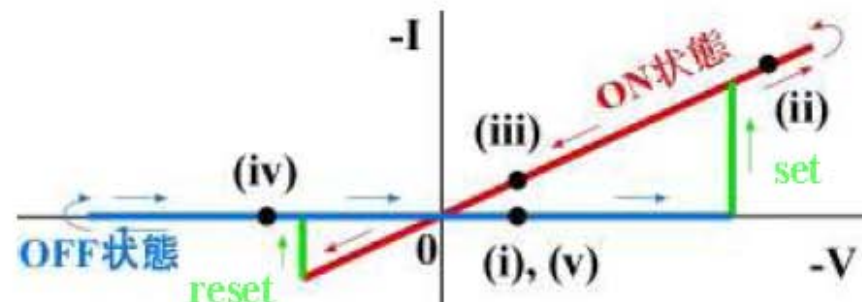
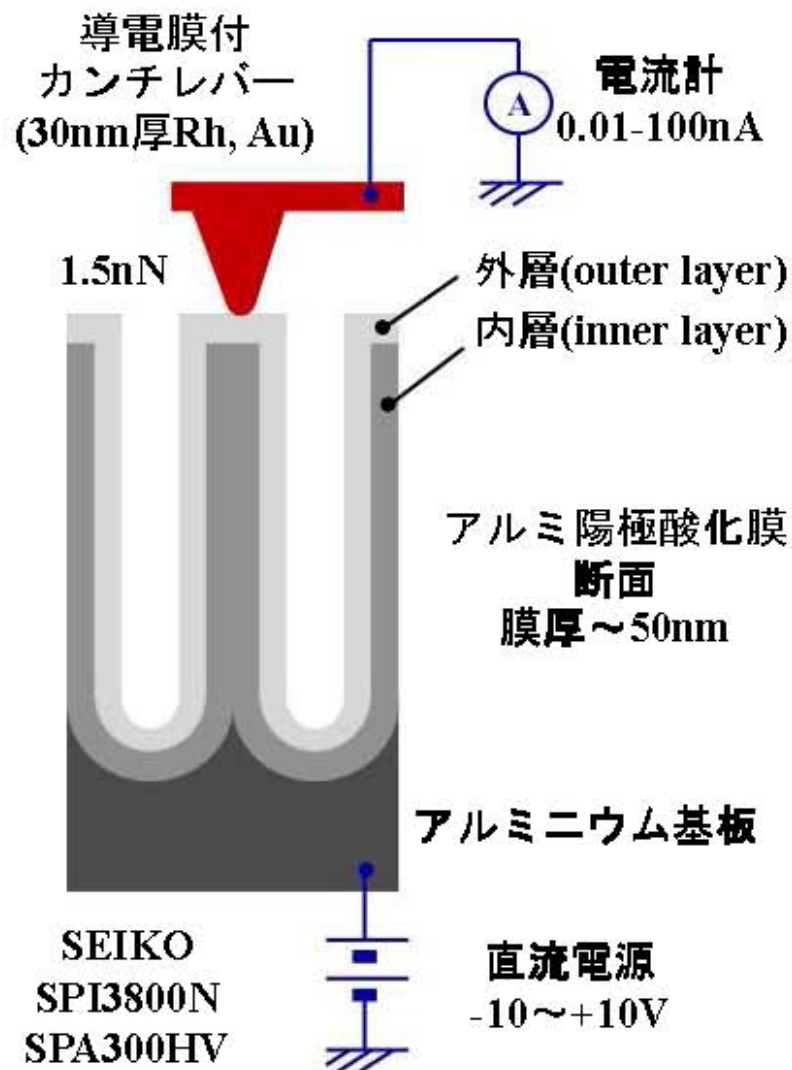
平面TEM像

Al基板

100nm

50nm

実験：Conducting AFMの測定条件、ON/OFF操作とその確認法

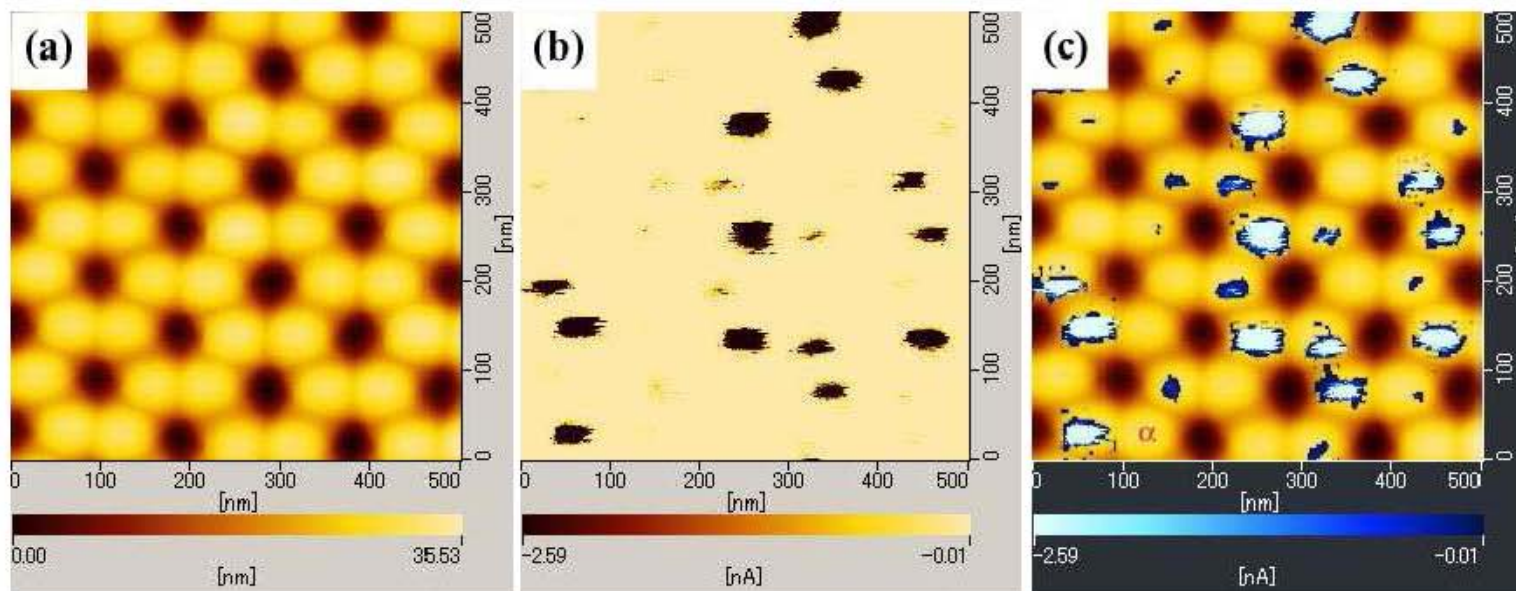


理想的な抵抗スイッチング特性

Conducting AFMによる ON/OFF 操作と確認方法

- (i) 微小電圧 (-0.4V) で走査し、電流が検出できないことを確認
- (ii) -2V~-10V で走査し、setを実行 (ON 状態に)
- (iii) 微小電圧 (-0.4V) で走査し、電流経路の形成を確認
- (iv) +0.4V 以上で走査し、resetを実行 (OFF 状態に)
- (v) 微小電圧 (-0.4V) で走査し、電流が検出できないことを確認
- (vi) (i)~(v) の繰返しにより複数回の ON/OFF 操作を実行

結果 1 : Conducting AFMによる 表面像・電流像・合成像



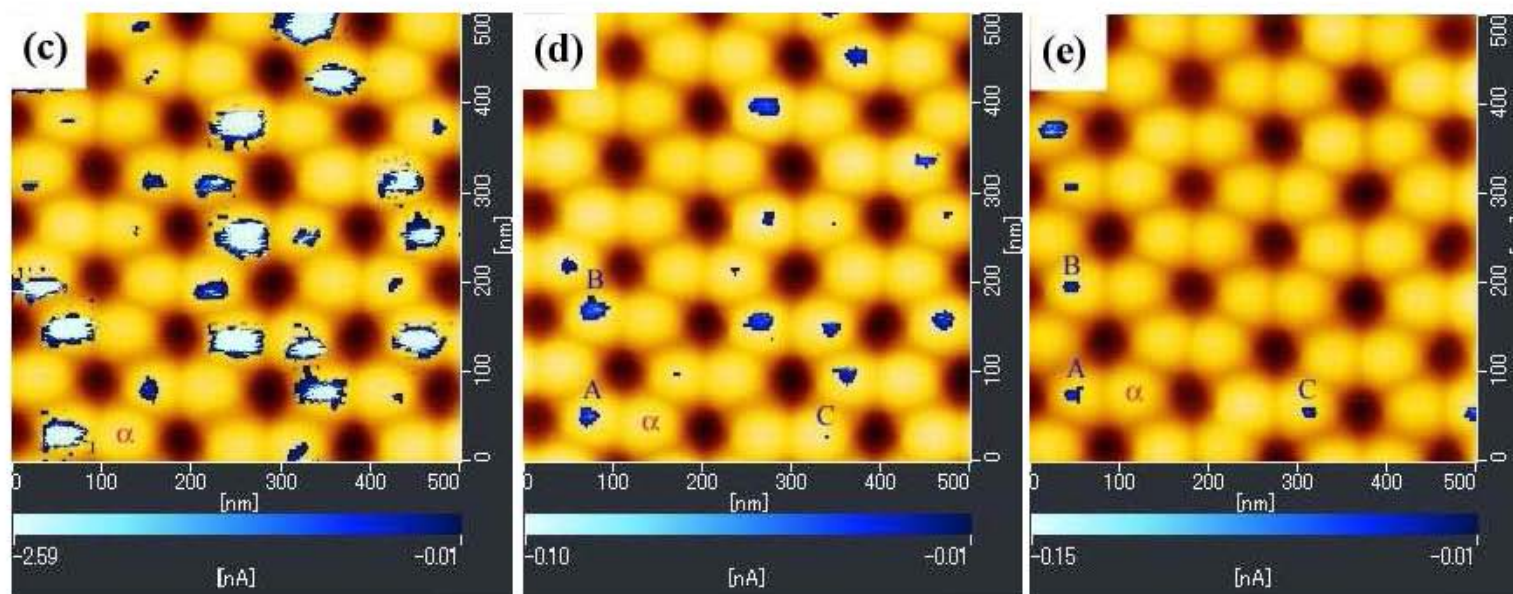
(a) 表面像

(b) 電流像、

(c) 合成像

測定点 (ii) (set実行時 : 電圧-2.75V) の測定結果、多くのポイントで電流を観測

結果 2 : Conducting AFM によるON/OFF操作



(c) 測定点 (ii)
(set操作 : 電圧-2.75V)

(d) 測定点 (iii) 1回目
(電圧-0.4V)

(e) 測定点 (iii) 2回目
(電圧-0.4V)

- ・パイポーラ型のスイッチング現象を観測
- ・Setで電流が観測されたポイントの一部でフィラメントが形成
- ・ほとんどのフィラメントは3つの空孔の中心付近に位置
- ・一部のフィラメント (A~C) がスイッチング現象を反復

結果 3 : 実験結果と考察



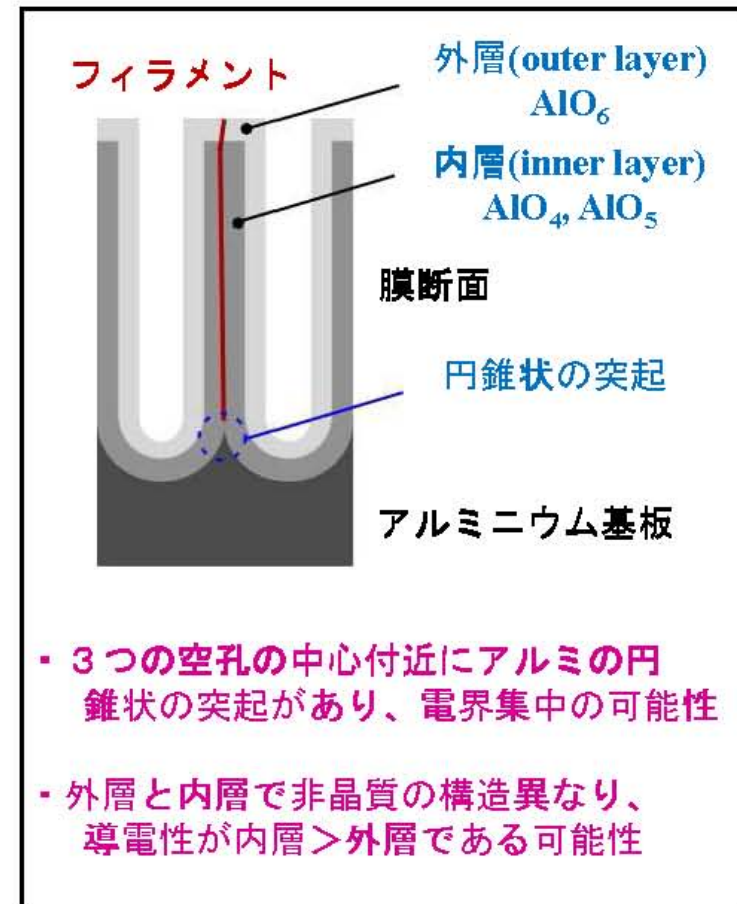
実験結果

- 1) バイポーラ型のスイッチング現象を観測
- 2) Setで電流が観測された多くのポイントの一部でフィラメントが形成
- 3) ほとんどのフィラメントは3つの空孔の中心付近に位置
- 4) 一部のフィラメント (A~C) がスイッチング現象を反復

考察 2)

- ・ ON/OFF 操作により、局所的な原子構造が別の準安定状態か結晶に変化する可能性

考察 1)



まとめと今後の展望



まとめ

- ・ **Conducting AFM**により、**スイッチング現象を確認する方法を開発**
- ・ **アルミ陽極酸化膜の電流経路の端部を確認**
- ・ **大多数の電流経路が一度のスイッチングで消滅、一部のみ反復**
他の材料系で報告されているフィラメントの挙動とは異なる ⇒ **非晶質**

今後の展望

- ・ **スイッチング現象の反復を繰り返す局所構造の調査と形成法の確立**
- ・ **自己組織化構造を持たない非晶質AlO_x膜（例：スパッタ膜）の評価**