

報告番号	甲 第 11232 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 酸化物の材料設計と信頼性モデリングに基づく抵抗変化型メモリの量産化

氏 名 二宮 健生

論文内容の要旨

パナソニック株式会社は世界初となる抵抗変化型メモリ(ReRAM: Resistive Random Access Memory)の実用化に成功し、0.18 μm の CMOS プロセス技術を用いた ReRAM 内蔵マイコンの生産を 2013 年 8 月より開始した。ReRAM の特徴である低消費電力性能を活かし、電池駆動機器などの長時間駆動を実現している。本論文は量産化に臨み要求された技術のうち、ReRAM の記憶部である抵抗変化層の材料設計、信頼性モデリング及びそのモデルに基づくデータ保持特性(リテンション特性)の改善について報告するものである。以下、各章ごとに本論文の要約を記載する。

第1章 序論

保存されるデジタルデータ量の急速な増大に伴い、大容量かつ高速動作可能な新規不揮発性メモリに対する注目度が高まってきている。現在開発段階にあるいくつかのメモリの中でも、ReRAM は金属酸化物を電極で挟んだシンプルな構造による大容量化へのポテンシャルを有すること、そして 100 ns 以下での高速動作が可能なことから特に注目されている。このような動向を背景とし、本研究の目的は ReRAM の実用化に向けて、記憶部にどの酸化物材料を用いるかについての設計指針を明確にすること、そして信頼性モデリングに基づき要求される環境下においてもリテンション特性を保証していくことにある。

第2章 抵抗変化材料の設計

ReRAM の実用化を目指すに当たり、まず先に抵抗変化層に用いる材料を決定しなければならない。しかしながら、これまで実に数多くの酸化物が抵抗変化特性を示すことが報告されているものの、材料選択に関する指針は明確にされていなかった。そこで、ReRAM の

動作メカニズムである酸化/還元に着目し、最適な抵抗変化材料の選定を試みた。つまり、可逆的な抵抗変化を安定して行うためには、酸化/還元反応エネルギーの低い材料系を選択する必要があると考えたのである。化学熱力学に関する情報が未知の材料を含めた検討を行うため、反応エネルギーの導出には第一原理計算を用いた。種々の酸化物とその亜酸化物との間の酸化・還元反応エネルギーの計算結果は、タンタル酸化物が抵抗変化材料の最有力候補であることを示していた。実際にタンタル酸化物を用いた ReRAM を試作して評価したところ、 10^9 回以上の良好な繰り返し書き換え特性を確認することができた。この材料は他のグループにも追試され、他の材料よりも優れた書き換え回数を示すことが実証されている。

第3章 ReRAM デバイス構造

続いて上記の手法で選択したタンタル亜酸化物、及び化学量論組成を有するタンタル酸化物の積層膜を抵抗変化層に用いた ReRAM を作成し、抵抗変化の発現場所である導電性フィラメントの観察とその伝導機構の調査を行った。新規材料であるタンタル亜酸化物は金属タンタルをターゲットに用い、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気での反応性スパッタ法により成膜される。得られた厚さ 30 nm のタンタル亜酸化物の抵抗率はおよそ $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ と、金属に近い伝導特性を示す。続いて EBAC(Electron Beam Absorbed Current)法を用いて抵抗変化素子の低抵抗領域を検出することで、導電性フィラメントが素子内にただ一つだけ存在することを確認した。低温領域の温度特性を評価することで、フィラメントの導電機構がホッピング伝導であることを明らかにした。これらの成果は以下に述べる信頼性モデルの構築を行っていく上での基礎となるものである。

第4章 低電流駆動におけるリテンション特性

ReRAM を大容量化していくためには、駆動電流を下げていくことが要求される。残念ながら低い駆動電流で動作させた場合には、データ保持中にフェイルビットが発生し、リテンション特性は大きく劣化する。このようなリテンション不良の原因を突きとめるためには、抵抗を担う導電性フィラメントの状態がどのようなものであるか調べる必要があると考えた。導電性フィラメントの伝導機構であるホッピング-パーコレーション伝導に基づき、フィラメントの径、及びその中に含まれるホッピングサイトの密度などのフィラメント特性は、伝導式からキャラクターゼーションすることが可能である。得られたフィラメント特性を用いてリテンション不良との相関を調査した結果、長時間のデータ保持を実現するためには、ホッピングサイト密度を高く保つ必要があることが初めて明らかとなった。そして、低電流においても十分なホッピングサイト密度を維持するためには、導電性フィラメント自体を微細化しなければならない。導電性フィラメントの径は酸化物を絶縁破壊することで形成され、その際に流れる電流を抑制することで制御できる。この考えに基づき ReRAM 素子内の負荷抵抗成分を調整し、微細な導電性フィラメントを形成することに成功

した。この取り組みの結果、80 μA の低い駆動電流においても 150 $^{\circ}\text{C}$ で 500 時間以上の良好なリテンション特性を実証した。信頼性予測の活性化エネルギーから、これは 85 $^{\circ}\text{C}$ で 10 年以上のデータ保持期間に相当し、実用化に十分な特性である。また、構築したリテンションモデルに基づき ReRAM の駆動電流のさらなる低減に対する見通しについて考察し、タンタル酸化物を用いた ReRAM の駆動電流は 20 μA 程度まで低減できると推定するに至った。さらに駆動電流を下げていく場合には、ホッピングサイトの密度だけではなく、導電性フィラメント内に含まれるサイトの数の制御が必要とされてくると予測している。

第5章 多数回書き換え後のリテンション特性

10⁵ 回以上 ReRAM を書き換えた後では、第 4 章で議論した低電流駆動時に見られたものと同じように、データ保持中にフェイルビットが発生するようになる。これは多数回の書き換えを行うことにより、導電性フィラメント径が拡大してしまうことが原因であることを、前述したフィラメントキャラクタリゼーション手法と EBAC 法による直接観察から突き止めた。この導電性フィラメントの物理的な拡大は、抵抗変化動作時のジュール熱により導電性フィラメント周囲から酸素イオンが拡散することによるものである。従って動作時に与える電力、もしくはパルス幅を制御することにより導電性フィラメント径の拡大を抑制できる。与える電力を低くすることで拡散を促進する温度上昇が抑制され、パルス幅を短くすることは拡散時間の短縮につながる。このフィラメント拡大モデルに基づき、抵抗変化時に与えるパルス条件を最適化し、10⁶ 回後の書き換えの後でもフェイルビットの発生を抑制することに成功した。

第6章 リテンションモデルから見た材料選択の妥当性

最後に、導電性フィラメント周囲からの酸素拡散がデータ保持特性に影響を与える事実に基づき、再度タンタル酸化物を選択した妥当性を検証した。酸素拡散の駆動力となるのは、導電性フィラメント内とその周囲との酸素化学ポテンシャルの差であり、これは材料に依存するものである。タンタル酸化物やハフニウム酸化物などの主要な ReRAM 材料について、この酸素化学ポテンシャル差を理論値に基づき計算した結果は、検証した材料の中ではタンタル酸化物が最もフィラメント径が拡大しにくいことを示唆していた。これはタンタル酸化物が、書き換え特性だけではなくデータ保持特性の観点からも適切な材料であることを意味する。実際に計算結果から予測された通り、実験による評価によっても、タンタル酸化物はハフニウム酸化物に比べ酸素拡散しにくいことを確認した。

本論文で示した結果は、冒頭で述べた ReRAM の量産化に貢献したのみでなく、タンタル酸化物を用いた ReRAM の更なる大容量化のポテンシャルを示唆するものであり、混載マイコン以外にも様々なメモリアプリケーションに利用できることを示すものである。