

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

指導教員 白石 賢二 教授

名古屋大学大学院 工学研究科

計算理工学専攻

二宮 健生

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	不揮発性記憶メモリの動向	1
1.2	抵抗変化型メモリ (ReRAM) の概要	2
1.3	バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化動作メカニズム	7
1.4	本研究の動機	10
<b>第2章</b>	<b>抵抗変化材料の設計</b>	<b>15</b>
2.1	はじめに	15
2.2	材料選択の考え方	16
2.3	計算方法	17
2.4	反応エネルギーの計算結果	20
2.5	タンタル酸化物の積層構造	21
2.6	まとめ	23
<b>第3章</b>	<b>ReRAM デバイス構造</b>	<b>27</b>
3.1	はじめに	27
3.2	素子構造と製造プロセス	27
3.3	導電性フィラメントの構造	32
3.4	導電性フィラメントの伝導機構	36
3.5	まとめ	39
<b>第4章</b>	<b>低電流動作におけるリテンション特性</b>	<b>42</b>
4.1	はじめに	42
4.2	低電流化によるリテンション特性劣化	44
4.3	フィラメント特性のキャラクタリゼーション	47

4.4	リテンション不良原因 . . . . .	52
4.5	導電性フィラメントの微細化 . . . . .	57
4.6	微細な導電性フィラメントでのリテンション特性 . . . . .	62
4.7	スケーリングに対する見通し . . . . .	66
4.8	まとめ . . . . .	70
<b>第5章</b>	<b>多数回書き換え後のリテンション特性</b>	<b>75</b>
5.1	はじめに . . . . .	75
5.2	リテンション特性の書き換え回数依存 . . . . .	77
5.3	繰り返し動作中のフィラメント径拡大 . . . . .	77
5.4	フィラメント拡大モデル . . . . .	80
5.5	パルス幅の最適化によるフィラメント拡大抑制 . . . . .	88
5.6	まとめ . . . . .	89
<b>第6章</b>	<b>リテンションモデルから見た材料選択の妥当性</b>	<b>93</b>
6.1	はじめに . . . . .	93
6.2	実験および理論的手法 . . . . .	94
6.3	結果と考察 . . . . .	95
6.4	まとめ . . . . .	99
<b>結論</b>		<b>103</b>
<b>謝辞</b>		<b>106</b>
<b>研究業績</b>		<b>108</b>
<b>付録</b>		<b>112</b>

# 第1章 序論

## 1.1 不揮発性記憶メモリの動向

大容量の不揮発性メモリは、音楽プレーヤーやデジタルカメラ、スマートフォンやパソコン、近年ではデータサーバーなど至るところで使用されており、今や我々の生活に欠かせないものとなった。これの代表格であるNANDフラッシュメモリは、半導体プロセスの微細化技術の進展と多値化により容量密度を増加させ続けている [1]。微細化の限界にまで至った昨今においては、メモリを従来の2次元型から3次元構造にすることで更なる高記録密度化が進められている [2]。このように高容量化を続ける不揮発性メモリの市場は、今後も拡大し続ける一方であろう。一年間に生み出されるデジタルデータの量は増加し続けており、2020年には2014年の10倍、44 ZB/yearにまで達すると考えられている [3]。このようなビッグデータ時代を支える技術として、不揮発性メモリの重要性はますます高まってきている。一方で、情報量の劇的な増大に伴い、データの書き換えや読み出しにかかる電力の増加、そしてデータにアクセスするために必要となる時間が課題となってきている。このような課題を踏まえ、3次元構造のNANDフラッシュメモリの開発と平行して、高速かつ低消費電力での動作が可能な新規不揮発性メモリについての研究開発が盛んに行われている [4]。

高速・低消費電力動作の要求を満たすものとして、これまでに数種類の動作原理の異なる新規メモリが提案されてきた。図 1.1 に、これらの不揮発性メモリの容量増加トレンドを示す [5]。半導体関連の国際会議で特に注目されているものとして、抵抗変化型メモリ (Resistive Random access memory: ReRAM)、相変化メモリ (Phase Change RAM: PRAM) [6] が挙げられる。磁気抵抗メモリ (Magnetoresistive RAM: MRAM) は動作速度や書き換え回数において極めて優れているものの [7]、複雑な構造のため大容量化することが困難と言われている。

従って MRAM の主な応用としては、小容量で高性能が要求される、キャッシュメモリの SRAM や主記憶メモリの DRAM の置き換えが検討されている。これが実現されればタブレットやスマートフォンなどモバイル電子機器の待機消費電力を大幅に削減することが可能となり、「ノーマリーオフコンピューティング」の実現につながる。一方で ReRAM、PRAM については、書き換え回数こそ MRAM に劣るものの、シンプルな構成であることから大容量化に向けた研究開発が積極的に進められている。NAND フラッシュメモリが大容量化限界に至った後の次世代の主たるストレージ用途として用いることや、その高速性を活かして DRAM と HDD や SSD との間のアクセス速度のギャップを補うストレージクラスメモリとして応用することが提案されている [4, 8, 9]。

図 1.1 において特に目を引くのは、ReRAM の著しい大容量化の進展である。国際会議などで報告されている ReRAM の容量は、開発が後発にも係わらず他の新規不揮発性メモリと比べて急速に増加してきている。最近では 24 nm のプロセスルールを用いて試作された 32 Gb の大容量 ReRAM が報告されており [10]、高記憶密度に関して他のメモリよりも適していると期待できる。

## 1.2 抵抗変化型メモリ (ReRAM) の概要

ReRAM とは電圧印加による素子の抵抗値の変化を、データとして記録するメモリである。抵抗変化型メモリの呼称には ReRAM 以外にも OxRAM、RRAM などがあるが、ここでは ReRAM で統一する。また、同様な抵抗変化現象を利用したメモリとして、電界による Ag や Cu イオンの電解質への拡散を応用した CBRAM (Conductive Bridge RAM) [11] と呼ばれるメモリもあるが、本節では抵抗変化層に酸化物を用いるメモリについて説明する。ReRAM の記憶部である抵抗変化素子は、図 1.2(a) に示すように金属酸化物からなる抵抗変化層を電極で挟んだ構造を有している。このシンプルな MIM (Metal-Insulator-Metal) 構造は、先述した大容量化に対して非常に有利なものである。

金属酸化物の抵抗変化挙動が初めて報告されたのは 1960 年代である [12, 13]。ただし抵抗変化に必要な電圧は数 10 V と極めて高く、安定した動作も実現できていなかったことから、当時はメモリとして応用可能なものとして注目されてはいな

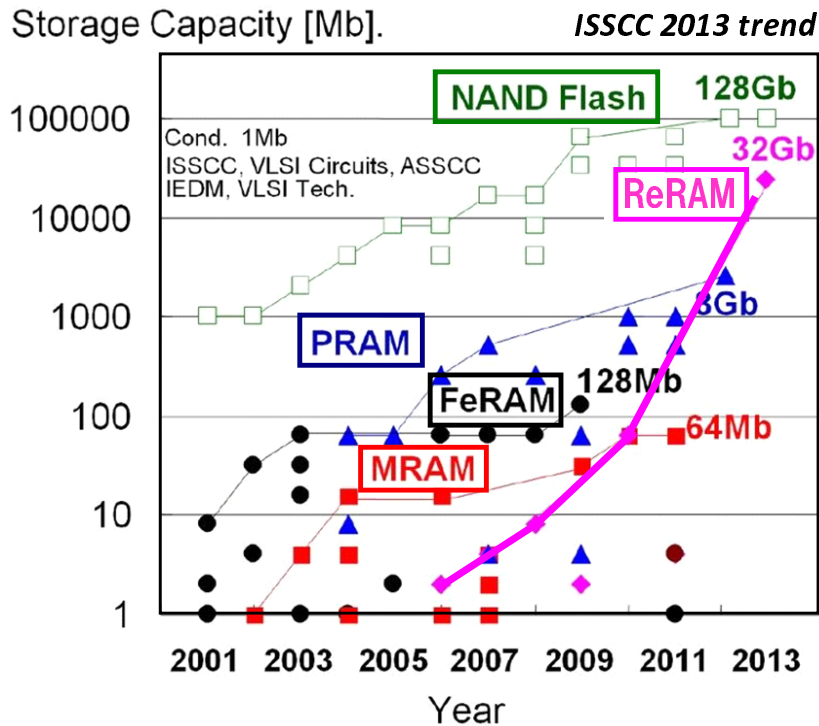


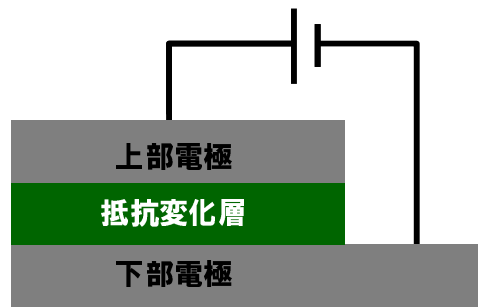
図 1.1: 各種不揮発性記憶メモリの容量トレンド [5]。保存されるデータ量の増大に伴い、NAND フラッシュメモリの大容量化が進められている。ReRAM の開発は FeRAM、MRAM、PRAM に比べ後発であるが、他の新規不揮発性メモリを上回る規模の大容量メモリアレイで動作が実証されている。

かった。2000 年代に低電圧でかつ安定して動作する抵抗変化素子が報告され始めたことで [14,15]、ReRAM への注目度は急速に高まった。この背景には、半導体プロセスの進展により微細な素子の製造が可能となり、金属酸化物を薄膜化してもリーク電流の小さい素子が作成できるようになったことがある。これ以降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 [16-18]。

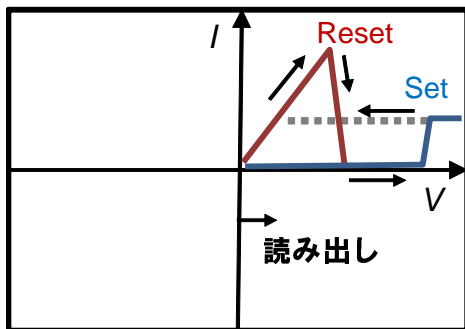
ReRAM は動作時に印加するパルスの極性に応じ、ニッケル酸化物に代表されるユニポーラ型 [19,20] と、ハフニウムやタンタルなどの酸化物を用いたバイポーラ型 [21] に分類される。どちらの場合もパルス電圧を印加することで、素子は高抵

抗状態 (High resistances state: HRS) と低抵抗状態 (Low resistance state: LRS) との間を可逆的に遷移する。そして HRS、LRS をそれぞれデータの「0」、「1」に対応させることで、メモリとして用いることができる。

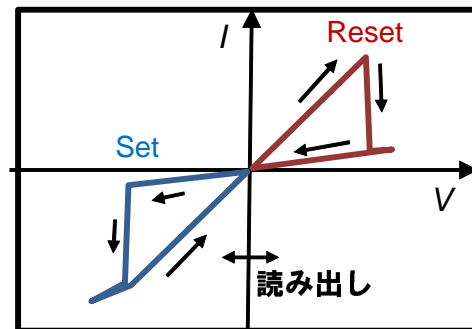
それぞれのタイプの ReRAM の抵抗変化挙動を、図 1.2(b)、(c) に示す  $I$ - $V$  特性の模式図を用いて説明する。図 1.2(b) に示すユニポーラ型では、LRS から HRS へと遷移させる高抵抗化動作 (Reset 動作)、HRS から LRS に遷移させる低抵抗化動作 (Set 動作) が同じ極性の電圧を用いて行われる。ここで示した例における Reset 動作では、上部電極に対して正極性の電圧を印加することで抵抗変化素子は LRS から HRS に遷移する。HRS にある抵抗変化素子に対し、同じ正の極性でかつ Reset 電圧よりも絶対値の大きい Set 電圧を印加すると、素子は LRS へと遷移する。他方、図 1.2(c) に示すバイポーラ型の ReRAM では、Set 動作と Reset 動作にはそれぞれ極性の異なる電圧が与えられる。ここで示した例では、負極性の電圧を印加することで抵抗変化素子が HRS から LRS へと遷移し、逆に正極性の電圧を印加すると LRS から HRS に遷移する。また、抵抗値を読み出す場合には Set、Reset よりも小さい電圧を印加し、素子に流れる電流値を検出する。ユニポーラ型の ReRAM とは異なり、Set 動作に大きな電圧が必要ないことは大きな利点である。また動作速度も一般的にはバイポーラ型の方が速い [16]。このためバイポーラ型の ReRAM は、消費電力と高速動作の観点からユニポーラ型に対して有利であると言われている。



(a)



(b)



(c)

図 1.2: (a)ReRAM を構成する抵抗変化素子の模式図。抵抗変化層を上部/下部電極で挟んだシンプルな構造は ReRAM の特長の一つである。(b)、(c) はそれぞれユニポーラ型 ReRAM、バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化  $I$ - $V$  特性を模式的に示した図である。ユニポーラ型は Set、Reset 動作が同一の極性の電圧で行われ、Set 電圧は Reset 電圧よりも一般的に高い。他方バイポーラ型は Set/Reset 動作がそれぞれ極性の異なる電圧で行われる。また、ユニポーラ型と異なり Set、Reset の電圧の絶対値はほぼ同等である。両者とも抵抗値の読み出しには、Set/Reset 電圧よりも絶対値の小さい読み出し電圧を印加して行う。



図 1.3 にバイポーラ型 ReRAM と他の不揮発性メモリの駆動電流・速度を比較して示す [5]。マイコンの混載メモリとして主として用いられている NOR 型 Flash メモリに比べ、ReRAM の書換えに要する時間は 4 桁以下と極めて高速である。また次世代の大容量メモリとして期待されている PRAM に比べても、速度・消費電力の観点から優位であることが示されている。さらに STT-MRAM(Spin-transfer torque MRAM) に匹敵する低駆動電流での動作も実証されている。実際のメモリとしての性能はアレイ規模やアーキテクチャに依存するため、図 1.3 からのみですべてのメモリ特性を説明できるわけではないことに留意したいが、このベンチマーク結果は ReRAM の極めて高いポテンシャルを示していると言える。

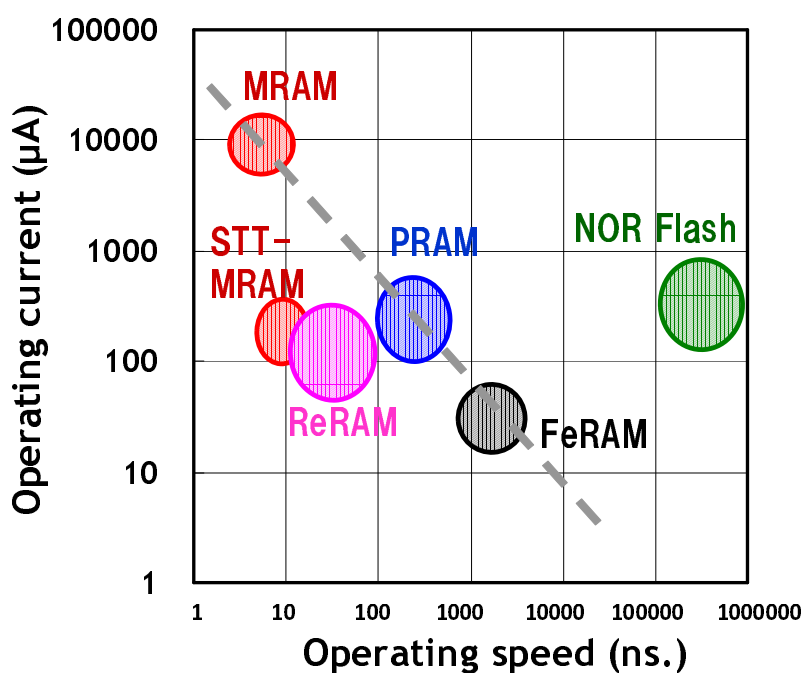


図 1.3: 各種不揮発性記憶メモリの駆動電流と動作速度のベンチマーク [5]。ReRAM は NOR 型 Flash メモリに比べて 4 桁以上の高速動作と、MRAM に匹敵する低電流特性を有する。

### 1.3 バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化動作メカニズム

続いてバイポーラ型 ReRAM の動作メカニズムについて説明する。数多くの報告により、抵抗変化現象は酸素欠損領域内の酸素移動により発現することがわかっている [23–28]。図 1.4 は ReRAM の抵抗変化動作の様子を、これらの報告に基づき模式的に示したものである。また、図 1.4 の (a)~(d) に対応した ReRAM の抵抗値変化の一例を図 1.5(a) に示す。図 1.2(c) では抵抗変化の極性について説明するため直流電圧を印加した時の抵抗値の変化挙動を示したが、実際に ReRAM を動作させる場合にはパルス電圧を用いる。フォーミング、Set、Reset 動作それぞれに用いた電圧パルスの模式的な波形を図 1.5(b) に示しておく。

抵抗変化層は絶縁性の金属酸化物により構成されるため、初期状態の抵抗変化素子は非常に高い抵抗値を持つ [図 1.4(a)]。これを抵抗変化させるためには、電圧印加により絶縁破壊することで、酸素欠損領域を形成する必要がある [図 1.4(b)]。このプロセスは一般にフォーミングと呼ばれ、フォーミングの電圧は Set、Reset 動作時に素子に与える電圧よりも大きい。フォーミングのために必要な電圧は、金属酸化物の種類と膜厚に依存する。図 1.5(a)、(b) に示した例では、初期状態で  $10^8 \Omega$  の抵抗値を有する抵抗変化素子に、負極性のパルス電圧 (電圧:  $-3 \text{ V}$ 、パルス幅:  $200 \text{ ns}$ ) を印加してフォーミングを行った。これにより素子の抵抗値は 4 桁低減し、 $10^4 \Omega$  程度となる。絶縁破壊後は主に酸素欠損で構成される電流パスが残り、この領域は一般に導電性フィラメント (Conductive filament: CF) と呼ばれている [図 1.4(b)]。

フォーミングによる導電性フィラメントの形成後、正極性の Reset パルス (電圧:  $+2 \text{ V}$ 、パルス幅:  $100 \text{ ns}$ ) を印加することで、素子は LRA から HRS となる [図 1.4(c)]。電極・抵抗変化層中に存在する酸素イオンは、電界と逆方向に移動する。また電圧印加によるジュール熱によりフィラメント周囲の温度は上昇するため、さらに酸素イオンが移動しやすい状態となる。図 1.4(c) 及び図 1.5(a) の例では、酸素イオンが上部電極方向に移動し、フィラメント内に酸素イオンが配位・結合することで、 $10^6 \Omega$  程度の抵抗値を有する HRS となる。Set 動作、すなわち HRS から LRS への動作の場合は、Reset とは逆の負極性の Set パルスを印加する [図 1.4(d)]。周囲の金属酸化物層は絶縁体であるため、電流は導電性フィラメント部に集中し、

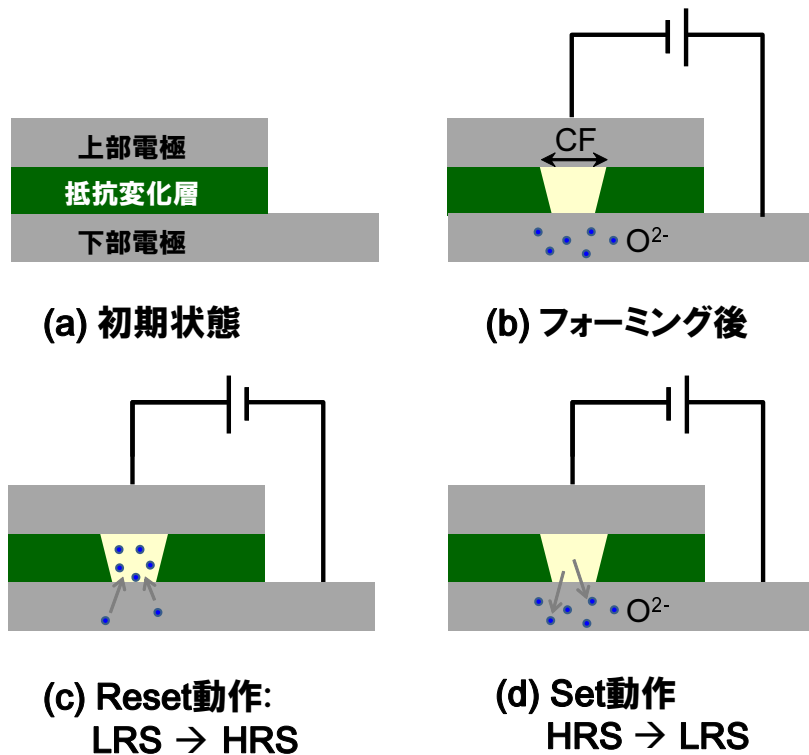


図 1.4: バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化動作モデルを説明するための模式図。初期状態では抵抗変化層は絶縁体のため、伝導パスは存在しない (a)。フォーミングの印加による絶縁破壊で導電性フィラメントを形成後 (b)、Reset 動作 (c)、Set 動作 (d) により酸素イオンが移動する。

発生するジュール熱のため局所的に温度が上昇する。電界と熱の両方にアシストされ、導電性フィラメント内の酸素イオンが下部電極側に移動し、フィラメント内の酸素イオンの数が減少する。図 1.5(a) に示す例では、Set パルス (電圧:  $-2.2$  V、パルス幅: 100 ns) を与えた結果、抵抗変化素子は HRS から LRS と変化している。Reset/Set のパルス電圧を繰り返し印加することで、図 1.5(a) に示すように抵抗値は可逆的な変化を繰り返す。抵抗変化動作において下部電極と導電性フィラメントとの酸素イオンの受け渡しが行われ、下部電極は酸素リザーバー層として

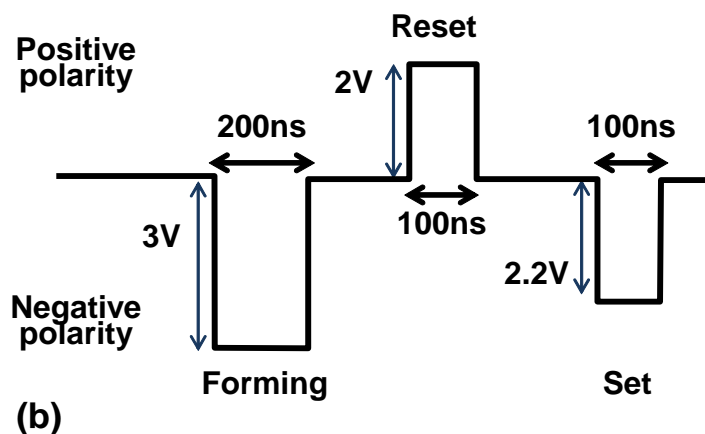
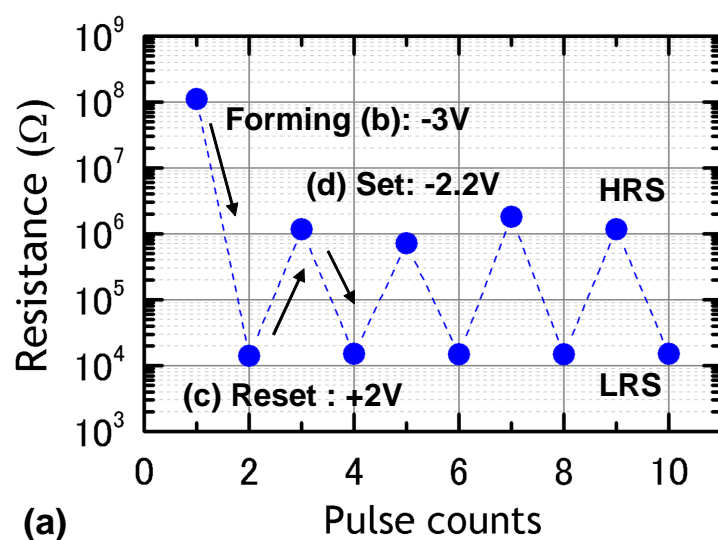


図 1.5: パルス電圧を用いたフォーミング、Set/Reset 動作による抵抗変化素子の抵抗値の変化挙動 (a)、及びそれぞれのオペレーションに対するパルス波形の模式図 (b)。初期状態では抵抗変化層は絶縁体であるため高い抵抗値 ( $10^8 \Omega$ ) を有する。フォーミングの電圧パルス (電圧:  $-3 \text{ V}$ 、パルス幅:  $200 \text{ ns}$ ) の印加による絶縁破壊で導電性フィラメントを形成後、Reset 動作 (電圧:  $+2 \text{ V}$ 、パルス幅:  $100 \text{ ns}$ )、Set 動作 (電圧:  $-2.2 \text{ V}$ 、パルス幅:  $100 \text{ ns}$ ) により酸素イオンが電界方向に応じて移動する。これにより抵抗変化素子の抵抗値は、 $10^6 \Omega$  と  $10^4 \Omega$  の間を可逆的に変化する。

機能する [28]。また HRS と LRS の抵抗値の違いはフィラメント内の酸素イオンの数に起因するものであることから、ReRAM の抵抗変化現象は酸化・還元反応により発現するものであると言える。図 1.5(b) に示した例ではパルス幅を 100 ns に設定したが、さらに短くすることもできる。本論文の第 5 章で示すが、10 ns でも抵抗変化現象は発現する。このように極めて短いパルス幅でも抵抗変化することは、ReRAM が高速動作可能な主たる理由の一つである [29]

## 1.4 本研究の動機

上述のようにパイポーラ型の ReRAM は大容量化と高速動作において優れたポテンシャルを有しており、次世代の不揮発性メモリとして様々な用途に展開することが期待できる。その抵抗変化動作メカニズムも、多くの報告により解明されてきた [23–28]。残る課題として、ReRAM が本当に実用化可能かどうか、そして商品として利用する価値があるか見極めていくことが要求されてくる。

このためには、明確な根拠に基づき判断していかなければならないことがいくつかある。まず第一は、実用化に向けてどの抵抗変化材料を選択するか判断することである。現在ハフニウムやタンタル酸化物など様々な材料が抵抗変化挙動を示すことが報告されている一方で、どの酸化物が最適な抵抗変化材料であるかについての明確な知見は得られていない。実用化への判断を行う前に、予めどの材料を用いるべきかの指針を示しておく必要がある。量産の現場において材料変更は大きな足枷となるため、後からより良い材料が見つかったとしても簡単には変更できないのである。第二に ReRAM の信頼性に対する見通しを立てておくことが求められる。不揮発性メモリである ReRAM には、書き込まれたデータを長期に渡り保持することが要求される。ReRAM のデータ保持期間が有限であることはわかっており、実際に使用される環境下において要求される期間データを保持できるか見通しておく必要がある。実際の環境としては ReRAM を低い駆動電流で動作させた時、そして繰り返し書き換えた後の二つが挙げられる。ReRAM を微細化し大容量化していくためには、素子サイズあるいはメモリ容量に応じて駆動電流を下げていく必要がある。また、NAND フラッシュメモリでは書き換えを繰り返すことでシリコン酸化物中に欠陥が形成され、データ保持特性が劣化することが知ら

れている。ReRAMの動作原理はフラッシュメモリとは異なるが、同様な劣化の有無があるか検証した上で、何回書き換えた後でもデータ保持特性を維持する必要がある。

このような要求に基づき、本研究では量産化に向けた酸化物材料の設計と信頼性モデリングに取り組んだ。まず、抵抗変化メカニズムである酸化・還元に着目し、第一原理計算を用いて酸化・還元の反応エネルギーを計算することで、最適な抵抗変化材料の選定を行った。反応エネルギーが最少となる材料系を選択することにより、より安定した書き換え特性が実現できると考えたのである。この結果は、全くの新規材料であるタンタル亜酸化物が、良好な抵抗変化特性を有することを示していた(第2章)。この計算結果に基づき選択した材料を用いた抵抗変化素子を作成し、抵抗変化の発現場所である導電性フィラメントの直接観察と、その伝導機構について調査した。信頼性モデリングのためには、抵抗を担う導電性フィラメントがどのような状態であるか把握しておくことが必須となるためである(第3章)。続いて、微細・大容量 ReRAM 実現の観点から要求される、低電流駆動時におけるデータ保持特性を評価した。残念ながら、駆動電流を下げることでデータ保持特性は大きく劣化してしまう。この解決のためには導電性フィラメント自体を細線化し、その中に含まれる伝導パスの密度を向上させることが必要と見出した(第4章)。さらに第4章で得られた信頼性モデルを活かして、繰り返し書き換えた後のデータ保持特性の劣化課題に取り組んだ。抵抗変化時に発生するジュール熱により導電性フィラメントが拡大し、多数回書き換えた後では長期に渡りデータを保持することができなくなる。この改善のためには、Reset パルス条件の最適化による酸素拡散の抑制が鍵であることを突き止めた(第5章)。最後に、構築したデータ保持特性劣化のメカニズムの観点から、再度選定した材料が妥当であったかについて調査した(第6章)。その結果、タンタル酸化物は安定な抵抗変化のみでなく、データ保持特性の観点からも適切な材料であることを確認した。本論文にて述べた成果は、パナソニック株式会社の世界初となる ReRAM 量産化に対して、大きく貢献するものであった。

## 引用文献

- [1] 電子情報通信学会「知識ベース」8群2編 情報ストレージ.
- [2] R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Kido, H. Tanaka, Y. Komori, M. Ishiduki, J. Matsunami, T. Fujiwara, Y. Nagata, L. Zhang, Y. Iwata, R. Kirisawa, H. Aochi and A. Nitayama: VLSI Tech. Dig., 2009, p. 136.
- [3] IDC Data Growth, Business Opportunities, and the IT Imperatives  
<http://www.emc.com/leadership/digital-universe/2014iview/executive-summary.htm>.
- [4] 日経エレクトロニクス 2015年8月号 p. 29.
- [5] ISSCC 2013 Trend, <http://isscc.org/trends/>.
- [6] H.-S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, and K. E. Goodson: Proc. IEEE **98** (2010) 2201.
- [7] B. N. Engel, J. Akerman, B. Butcher, R. W. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam, G. Grynkewich, J. Janesky, S. V. Pietambaram, N. D. Rizzo, J. M. Slaughter, K. Smith, J. J. Sun, and S. Tehrani: IEEE Trans. Magnetics **40** (2005) 132.
- [8] G.W. Burr, J.C. Scott, C.H. Lam, K. Gopalakrishnan, and R.S. Shenoy: IBM J. of Research and Development **52** (2008) 449.
- [9] K. Takeuchi: ECS Transactions **58** (2013) 3.
- [10] T.-Y. Liu, T. H. Yan, R. Scheuerlein, Y. Chen, J. K.Y. Lee, G. Balakrishnan, G. Yee, H. Zhang, A. Yap, J. Ouyang, T. Sasaki, S. Addepalli, A. Al-Shamma, C.-Y. Chen, M. Gupta, G. Hilton, S. Joshi, A. Kathuria, V. Lai, D. Masiwal, M. Matsumoto, A. Nigam, A. Pai, J. Pakhale, C. H. Siau, X. Wu, R. Yin, L. Peng, J. Y. Kang, S. Huynh, H. Wang, N. Nagel, Y. Tanaka, M. Higashitani, T. Minvielle, C. Gorla, T. Tsukamoto, T. Yamaguchi, M. Okajima, T. Okamura, S. Takase, T. Hara, H. Inoue, L. Fasoli, M. Mofidi, R. Shrivastava, and K. Quader: ISSCC Dig. Tech. Pap., 2013, p. 210.

- [11] K. Aratani, K. Ohba, T. Mizuguchi, S. Yasuda, T. Shiimoto, T. Tsushima, T. Sone, K. Endo, A. Kouchiyama, S. Sasaki, A. Maesaka, N. Yamada, and H. Narisawa: IEDM Tech. Dig., 2007, p. 783.
- [12] T. W. Hickmott: J. Appl. Phys. **33** (1962) 2669.
- [13] J. F. Gibbons, and W. E. Beadle: Solid-State Electron **7** (1964) 785.
- [14] W. W. Zhuang, W. Pan, B. D. Ulrich, J. J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D. R. Evans, S. T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Iganatiev: IEDM Tech. Dig., 2002, p. 193.
- [15] I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U.-I. Chung, and J. T. Moon: IEDM Tech. Dig., 2004, p. 587.
- [16] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot: Adv. Mater. **21** (2009) 2632.
- [17] H. Akinaga and H. Shima: Proc. IEEE **98** (2010) 2237.
- [18] H.-S. P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen, and M.-J. Tsai: Proc. IEEE **100** (2012) 1951.
- [19] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J. S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park: Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5655.
- [20] K. Tsunoda, K. Kinoshita, H. Noshiro, Y. Yamazaki, T. Iizuka, Y. Ito, A. Takahashi, A. Okano, Y. Sato, T. Fukano, M. Aoki, and Y. Sugiyama: IEDM Tech. Dig., 2007, p. 767.
- [21] Y. S. Chen, H. Y. Lee, P. S. Chen, P. Y. Gu, C. W. Chen, W. P. Lin, W. H. Liu, Y. Y. Hsu, S. S. Sheu, P. C. Chiang, W. S. Chen, F. T. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: IEDM Tech. Dig., 2009, p. 105.
- [22] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, H. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: IEDM Tech. Dig., 2008, p. 293.



- [23] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 033715.
- [24] B. Chen, Y. Lu, B. Gao, Y.H. Fu, F.F. Zhang, P. Huang, Y.S. Chen, L.F. Liu, X.Y. Liu, J.F. Kang, Y.Y. Wang, Z. Fang, H.Y. Yu, X. Li, X.P. Wang, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong: *IEDM Tech Dig.*, 2011, p. 283
- [25] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: *IEDM Tech. Dig.*, 2011, p. 721.
- [26] H. Y. Jeong, J. Y. Lee, and S.-Y. Cho: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 042109.
- [27] N. Xu, B. Gao, L.F. Liu, B. Sun, X.Y. Liu, R.Q. Han, J.F. Kang and B. Yu: *VLSI Tech. Dig.*, 2008, p. 100.
- [28] X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong: *IEEE Trans. Electron Devices* **59** (2012) 1172.
- [29] A. Kawahara, R. Azuma, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Katoh, Y. Hayakawa, K. Tsuji, S. Yoneda, A. Himeno, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, and K. Aono: *IEEE J. Solid-State Circuits* **48** (2012) 178.

## 第2章 抵抗変化材料の設計

### 2.1 はじめに

これまでに多種の酸化物が抵抗変化特性を示すことが報告されてきた。図 2.1 に示すのは、主たる論文や国際会議において 2012 年に報告された抵抗変化層に用いられた材料の比率である。抵抗変化材料としてよく知られている酸化チタン [1]、酸化ハフニウム [2]、酸化ニッケル [3] に加え、酸化アルミニウム [4]、酸化タングステン [5] 等も抵抗変化特性を示す。ここに示した以外の材料も含めると、実に 30 種類以上もの酸化物が ReARM 材料として報告されている。このように次々と新規の材料が報告されることは、第 1 章で説明した抵抗変化のメカニズムに基づき考えれば何ら不思議ではない。導電性フィラメントを形成するためには絶縁性のある材料であればよく、電界により酸素を移動させるためには酸素がイオン化されていればよい。多くの金属酸化物はこの要件に当てはまる。

一方で、ReRAM に用いる材料としてどの酸化物が安定した抵抗変化動作を示すか、あるいはその酸化物をどのように最適化していけば高い書き換え回数を実現できるかについて、具体的な設計指針は未だ報告されていない。本章では抵抗変化メカニズムである酸化・還元に基づき、最適な材料選択とその使い方について検証した結果について報告する。まず、酸化・還元が双方向に安定して発現する系を調べるため、第一原理計算を用いてを種々の材料について反応エネルギーを調べた。さらに計算結果を踏まえて、導電性フィラメントとの酸素イオン受け渡しを担う酸素リザーバー層について提案した [6]。上述の考えに従い設計した材料を用いた抵抗変化素子は  $10^9$  回以上の書き換え回数を実現しており、他の材料を用いた ReRAM よりも優れていることが実証された。

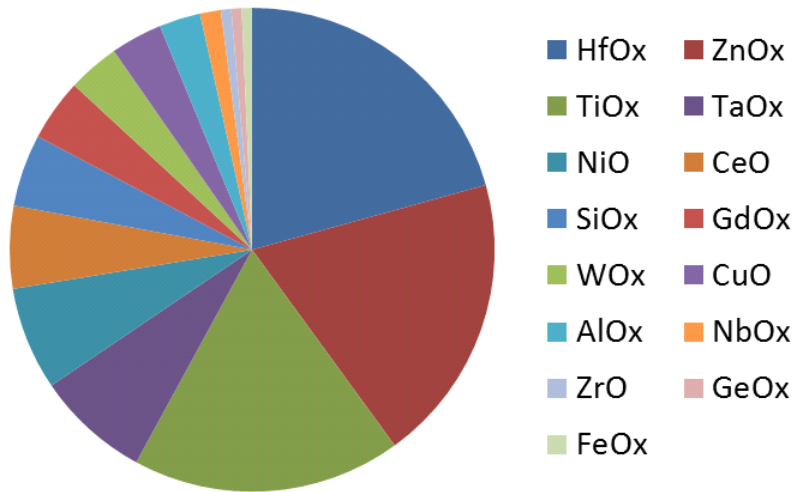
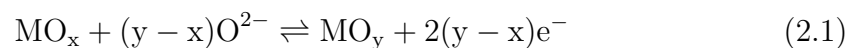


図 2.1: ReRAM に関する報告を抵抗変化層に用いられた材料により分類し、その比率を円グラフ化した結果。2012 年に IEDM、VLSI 等の半導体に関する国際会議や、Journal of Applied Physics や IEEE Transactions on Electron Devices 等の主要な論文誌で発表された 380 以上の文献から抽出した。主に用いられている材料はハフニウム、亜鉛、チタン、タンタルの酸化物であることがわかる。また、文献数としては少ないものの、ニオブ、ジルコニウム、ゲルマニウムの酸化物も抵抗変化材料として検討されている。

## 2.2 材料選択の考え方

前章で述べたように ReRAM の抵抗変化現象は、酸化・還元反応により発現するものであることが多くの研究者により認知されている。酸化・還元を生じさせる酸素イオンの移動方向を決めるものは電界であり、抵抗変化においては以下の式で表される反応が進行している。



ここで、M は任意の金属元素、x, y は  $x < y$  を満たす正数である。式 2.1 において、左辺が低抵抗状態 (Low Resistance State: LRS)、右辺が高抵抗状態 (High

Resistance State: HRS) に相当する。例えば Reset 動作 (LRS から HRS への抵抗変化) では、電界により引き寄せられた酸素イオンが酸素含有率の低い  $\text{MO}_x$  と反応して、より酸素含有率の高い  $\text{MO}_y$  となる。例外はあるものの、一般に金属亜酸化物の抵抗値はその酸素含有率に依存するため、 $\text{MO}_y$  の抵抗率は  $\text{MO}_x$  よりも大きい [7]。従って式 2.1 の反応が右方向に進行することで、素子は LRS から HRS に変化する。また、式 2.1 の右辺において、反応後に発生する電子は電界方向に従い、正電圧が印加されている電極側に移動していく。

このような酸化・還元反応に従えば、LRS、HRS の両状態が共に安定に存在しうる ReRAM とは、式 2.1 の反応エネルギー ( $\Delta G$ ) が小さい材料であるはずである。すなわち、図 2.2(a) に示したように、LRS、HRS のギブス自由エネルギーの差が小さいことが、安定した抵抗変化動作に適している。図 2.2(a) および (b) にそれぞれ示した活性化エネルギー  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$  の材料間の差よりも、 $\Delta G$  の違いの方が抵抗変化挙動に与える影響が大きいと考えたのである。他方、図 2.2(b) に示すような  $\Delta G$  が大きい材料については、LRS あるいは HRS のどちらかが安定となるため多数回の書換えには向かない。

ReRAM における酸化還元反応を議論する上では、定比組成の酸化物と、その亜酸化物との反応エネルギーを考える必要がある。残念ながら亜酸化物についての化学熱力学データは少なく、抵抗変化材料の候補を絞るには不十分である。そこで、第一原理計算を用いて種々の酸化物における反応エネルギーを算出し、最適な材料について検討することにした。この手法により、各酸化物のユニットセル当たりの基底状態におけるエンタルピーを得ることができ、ここから反応エネルギーを計算することができる。

## 2.3 計算方法

反応エネルギーの計算には、密度汎関数 (Density functional theory: DFT) 法に基づく VASP コード (Vienna ab-initio simulation package) [8,9] を用いた。相関交換ポテンシャルは Perdew らにより提唱された GGA (generalized gradient approximation) [10] を用い、平面波基底 PAW (projector augmented wave) 法 [11,12] を採用した。一般に第一原理計算による全エネルギーの計算では、ブリルアンゾーン

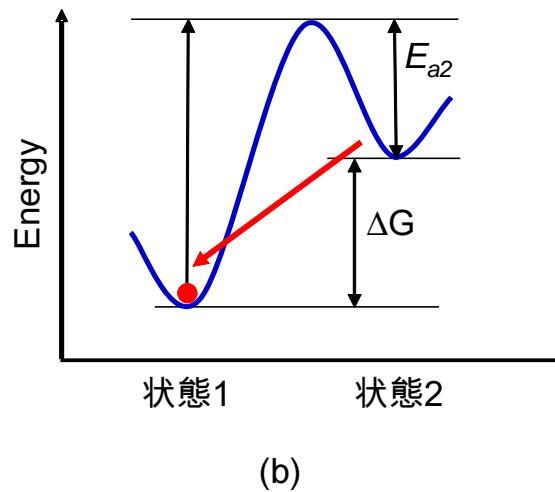
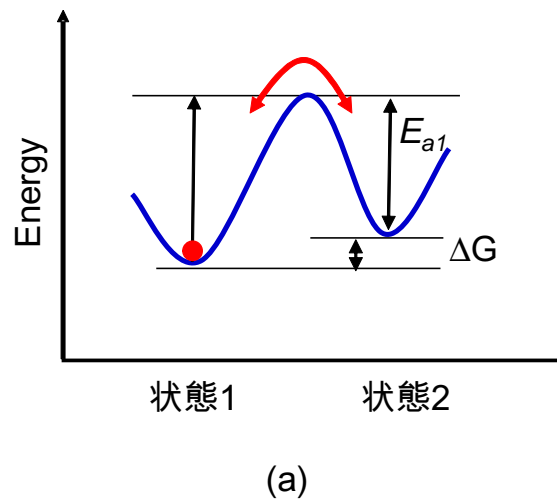


図 2.2: 最適な抵抗変化材料の選定において、酸化・還元反応の反応エネルギーに着目した考え方について説明するための図である。状態1、状態2はそれぞれHRS、LRSのいずれかに相当する。HRS、LRSとも安定に存在するためには、両者がギブス自由エネルギーの観点から同等であればよいと考えた。したがって、反応エネルギーの小さい系が抵抗変化材料に適している (a)。他方、(b)に示すように自由エネルギー差が大きい場合には、どちらか一方のみが安定な状態である。この場合には、HRSまたはLRSのいずれかに抵抗値が固定されやすいと考えられる。

の分割数を多くし、基底となる平面波のカットオフ値を大きくするほど精度が増す。ただし精度の向上に伴い計算時間も増加するため、それぞれのパラメータに対し計算した全エネルギーの誤差が、0.005 eV/atom 以下であれば十分な計算精度であると判断した。次項で示す材料それぞれに対してエネルギーの収束性を検証し、k 点のメッシュ数は  $5 \times 5 \times 5$ 、平面波のカットオフ・エネルギーは 500 eV とした。また、全エネルギーの計算においては、各酸化物のユニットセルの結晶構造が必要となる。各酸化物の結晶構造を調べるため、独立行政法人 物質・材料研究機構により提供されている無機材料データベースを利用した [13]。なお、同じ組成の酸化物で複数の結晶構造が報告されている場合には、全エネルギー計算からより安定な相を反応エネルギーの算出に用いている。例えば、TiO<sub>2</sub> はアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の結晶構造を取り得るが [13]、最も安定なアナターゼ型を選んではいる。

続いて反応エネルギーの計算に必要な酸素の化学ポテンシャルの導出方法について説明する。計算で得られる全エネルギーは 0 K におけるものであるが、固相の場合には反応エネルギーに対する温度上昇の影響は小さい。しかしながら、気体である酸素については寄与が大きいいため、温度上昇によるエンタルピー、エントロピー変化を考慮しなければならない。有限温度、圧力の下での酸素ガスの化学ポテンシャル  $[\mu_{\text{O}_2}(T, p)]$  は、計算値と実験値を合わせることで算出した。

$$\mu_{\text{O}_2}(T, p) = H_{0\text{K}} + [H_T - H_{0\text{K}}]^{exp} - TS^{exp} + k_B T \ln p_{\text{O}_2} \quad (2.2)$$

式 2.2 において、 $H_{0\text{K}}$  は DFT 計算により得られるエンタルピー、 $[H_T - H_{0\text{K}}]^{exp}$  と  $S^{exp}$  はそれぞれ 0 K から温度  $T$  までのエンタルピー、エントロピーの実験により得られた変動量である [14]。ReRAM は常温で用いられることが想定されているため、酸素の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{O}}$  は 298 K、常圧での値を用いた。

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}(298 \text{ K}, 0.2 \text{ atm}) \quad (2.3)$$

DFT 計算により得られた O<sub>2</sub> 分子の全エネルギーは -9.86 eV であり、 $[H_{298\text{K}} - H_{0\text{K}}]^{exp}$  は 0.09 eV、298 K における  $S^{exp}$  は  $2.1 \times 10^{-3}$  eV である。

ReRAM の反応を検討する上で注意すべきもう一つの点は、式 2.1 で示したように電極との電子の受け渡しを伴うことである。ただし、導電性フィラメントの抵

抗値は、第1章の図1.4(e)で示したようにHRSにおいても $10^6 \Omega$ 程度と十分に低く、キャリアは電極と自由に移動できると考えられる。この場合上部/下部電極と導電性フィラメントのフェルミエネルギーは平衡しているはずであり、反応エネルギーの計算には表れてこない。このような考えに基づき、抵抗変化材料の選定のために以下の式で示される反応を考えた。



式2.4の右方向への反応エネルギー( $\Delta G$ )は、 $H(\text{MO}_y)$ 、 $H(\text{MO}_x)$ をそれぞれ酸化物 $\text{MO}_y$ 、 $\text{MO}_x$ のDFT計算により得られた全エネルギーとすると、以下の式で表される。

$$\Delta G = H(\text{MO}_y) - H(\text{MO}_x) - (y - x)\mu_{\text{O}} \quad (2.5)$$

## 2.4 反応エネルギーの計算結果

表2.1は、本計算により得た酸化物のユニットセル当りの全エネルギーをまとめて示したものである。ここに示した値自体はVASPに実装された複数の相関交換ポテンシャルのうち、どれを選択したかに大きく依存するものであることを述べておきたい。また、全エネルギーと式2.5により計算した反応エネルギーを図2.3に示す。計算により得られた $\text{Ti}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ の反応エネルギーは、1.7 eVであった。実験により得られた標準生成自由エネルギーに基づき導出した、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ の式2.5に相当する反応エネルギーは約1.8 eVであり [15]、今回の計算結果はこれとよく一致している。

反応エネルギーの大小関係に着目すると、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ の反応エネルギーが最も小さいことが図2.3からわかる。しかしながら、 $\text{CuO}$ の間接バンドギャップは約1.4 eVと半導体並みに小さく、 $p$ 型伝導を示すことが報告されている [16]。このため反応エネルギーは小さいものの、リーク電流が大きいためReRAM材料には適さない。リーク電流が大きい場合には、HRSとLRSの抵抗値の差が小さくなってしまい、データとして識別不可能になってしまうためである。そこで、次に反応エネルギーの小さいタンタル酸化物に着目した。 $\text{TaO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系の反応エネルギーは0.9 eVと、 $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 系の1.7 eVに比べて小さい。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ は4.4 eVと大

表 2.1: 第一原理計算ソフトウェアパッケージである VASP を用いて計算した、各酸化物のユニットセル当りの全エネルギーと、計算した  $\Delta G$  の値を一覧として示す。

$\text{MO}_x$	全エネルギー (eV/unit cell)	$\text{MO}_y$	全エネルギー (eV/unit cell)	$\Delta G$ (eV)
$\text{TaO}_2$	-29.6	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	-66.1	-0.9
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	-46.1	$\text{TiO}_2$	-26.9	-1.7
$\text{ZrO}$	-17.9	$\text{ZrO}_2$	-28.5	-5.4
$\text{HfO}$	-18.9	$\text{HfO}_2$	-30.5	-6.4
$\text{NbO}_2$	-28.3	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	-62.7	-1.5
$\text{Cu}_2\text{O}$	-12.7	$\text{CuO}$	-9.8	-0.8

きなバンドギャップを有する絶縁体であり [17]、このため  $\text{CuO}$  と異なりリーク電流も低い [18]。また、同じく抵抗変化材料として既によく用いられているハフニウム酸化物に比べても、その反応エネルギーが小さいことが本計算により明らかになった。

銅酸化物を酸化還元反応エネルギー以外の理由で除外した結果、図 2.3 はタンタル酸化物を ReRAM の材料として選択すべきであることを示している。タンタルは一般的な半導体プロセスで用いられる材料であり、量産工場への導入障壁も低い。従って、タンタル酸化物を候補から外す理由は全くなく、図 2.3 の結果に従いこれを選択した。

## 2.5 タンタル酸化物の積層構造

続いて上述の計算結果をさらに応用し、より安定した抵抗変化動作を実現するための酸素リザーバー層について検討した結果を述べる。第 1 章の図 1.4 で示したように、バイポーラ型 ReRAM では電圧印加により導電性フィラメントに対し上下方向に酸素が移動する。導電性フィラメントの直下にある層は、抵抗変化動作



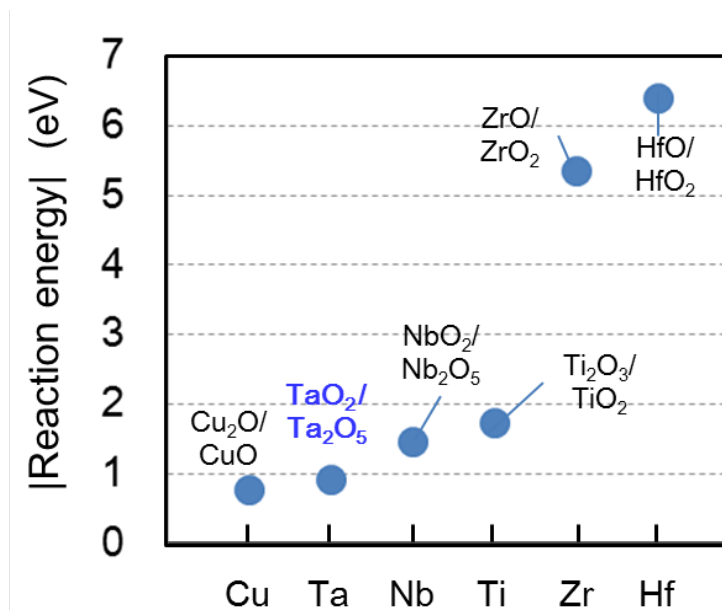


図 2.3: 計算により得られた各金属酸化物の反応エネルギー。Cu<sub>2</sub>O/CuO系を除けば、TaO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の反応エネルギーが最も小さい。

時に酸素リザーバーとして機能し、TaNなどの下部電極これを担うモデルが報告されている [19,20]。上述の酸化・還元のエネルギの考え方と計算結果に基づき、より安定した抵抗変化動作を実現するには、TaO<sub>2</sub>と同等の組成を有するタンタル酸化物層を酸素リザーバーに用いることが有効であると考えた。そこで、図2.4に示すような層とTaO<sub>x</sub>層 ( $x < 2$ )との積層膜からなる抵抗変化素子を用いて、その抵抗変化挙動を調べた。なお、この抵抗変化素子の製造方法、TaO<sub>x</sub>の酸素含有率については次章で説明する。

図2.4に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub>の積層膜を抵抗変化層に用いたReRAMのスイッチング特性を示す。駆動に用いるReset/Setパルスの条件はそれぞれ、+1.5 V/100 ns、-1.2 V/100 nsとした。このような低電圧・短パルスの条件においても、10<sup>9</sup>回以上の安定した抵抗変化動作を実証した。提案したタンタル酸化物の積層構造はYangら、あるいはLeeらにより追試され、素子単体ではそれぞれ10<sup>10</sup>、10<sup>12</sup>回の書換え特性を示すことが確認されている [21,22]。これは他の材料に勝る特性であり [23]、

例えばハフニウム酸化物で実証されている書き換え回数の  $10^{10}$  回を 2 桁上回る。また、第 3 章で示す製造方法により作成した ReRAM を用いて、4 Mb のメモリアレイで  $10^7$  の優れた書き換え特性を示すことも確認した [24]。これらの結果は、書き換え回数におけるタンタル酸化物の優位性を保証するものであり、酸化・還元の反応エネルギーに基づく材料設計の妥当性を裏付けるものであると考えている。

## 2.6 まとめ

本章では ReRAM 量産化に向けて、その記憶部である抵抗変化層の材料選定についての考え方を示し、タンタル酸化物を選択した経緯について記述した。安定した抵抗変化動作を実現するためには、酸化還元反応エネルギーの低い材料系を選ぶ必要があると考え、第一原理計算により種々の酸化物の反応エネルギーを計算した。計算結果からタンタル酸化物が抵抗変化材料に適していることを見出し、より優れたスイッチング特性の実現のため  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と  $\text{TaO}_x(x < 2)$  の積層構造を考案した。この考えに基づき作成した抵抗変化素子は、 $10^9$  以上の書き換え特性を示すことを確認した。ReRAM に要求されている書き換え回数は用途により異なるものの、ストレージとして用いる場合には  $10^6$  回が一つの目安とされている。タンタル酸化物を用いた ReRAM はこれを 3 桁上回る、非常に優れた特性を有していることが実証できた。

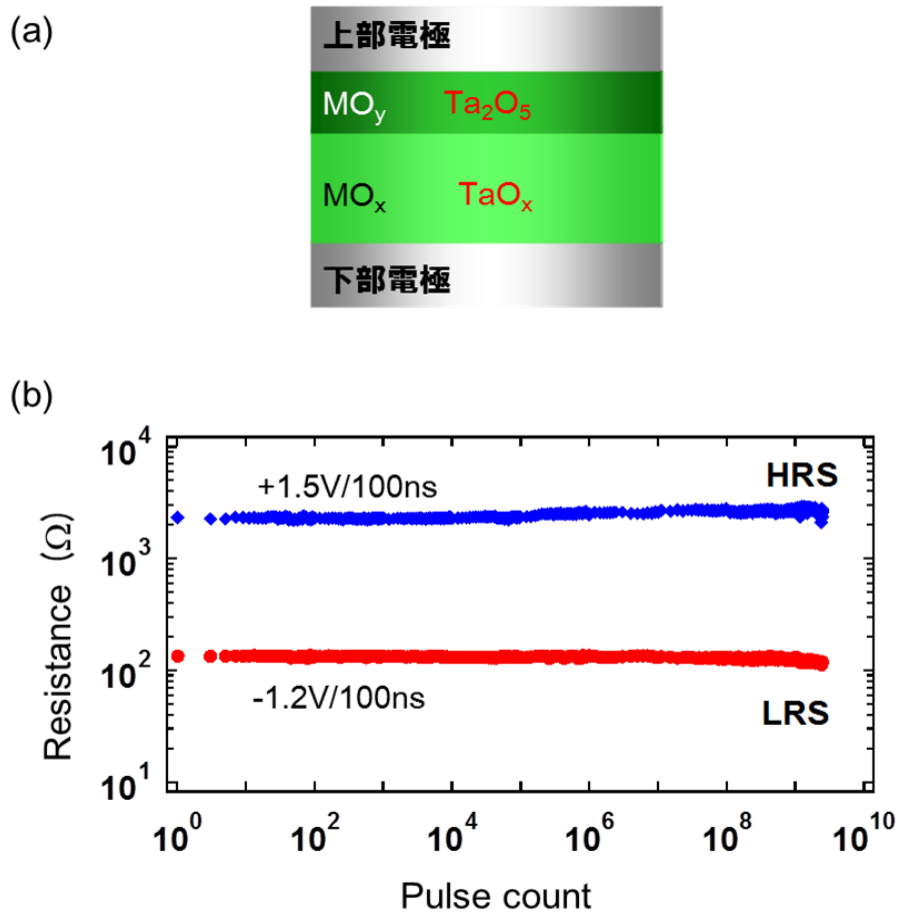


図 2.4: (a) 酸化/還元による抵抗変化動作メカニズムに基づき提案する、2層型の抵抗変化層の模式的図。導電性フィラメントが形成される  $\text{MO}_y$  層には、絶縁体の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を用いる。また酸素リザーバーとしての  $\text{MO}_x$  層には、 $\text{TaO}_x$  層 ( $x < 2$ ) を用いた。このような構造とすることで、より安定な抵抗変化動作が期待できる。(b) 繰り返し書換え特性を測定した結果。書き換え回数が  $10^9$  回を超えても、HRS、LRSとも初期とほぼ同じ抵抗値であり、安定して動作することが確認された。

## 引用文献

- [1] C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 223510.
- [2] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: *IEDM Tech. Dig.*, 2008, p. 297.
- [3] K. Jung, J. Choi, Y. Kim, H. Im, S. Seo, R. Jung, D. C. Kim, J.-S. Kim, B. H. Park, and J. P. Hong: *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 034504.
- [4] Y. Wu, B. Lee, and H.-S. P. Wong: *VLSI Tech. Dig.*, 2010, p. 136.
- [5] E.-K. Lai, W.-C. Chien, Y.-C. Chen, T.-J. Hong, Y.-Y. Lin, K.-P. Chang, Y.-D. Yao, P. Lin, S.-F. Horng, J. Gong, S.-C. Tsai, C.-H. Lee, S.-H. Hsieh, C.-F. Chen, Y.-H. Shih, K.-Y. Hsieh, R. Liu, and C.-Y. Lu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 04DD17.
- [6] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, K. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: *IEDM Tech. Dig.*, 2008, p. 293.
- [7] Y. Otani, D. C. Gilmer, H. Park, O. Junko, N. Yamaguchi, T. Nakagawa, P. D. Kirsch, and R. Jammy: in *Proc. Int. Symp. VLSI-TSA*, 2012, p. 104
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller: *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [10] J. P. Perdew and K. Burke and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [11] P. E. Blöchl: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [12] G. Kresse and D. Joubert: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.

- [13] 独立行政法人物質・材料研究機構 AtomWork <http://crystdb.nims.go.jp/>
- [14] M. W. Chase Jr, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., (1998).
- [15] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed. New York: McGRAW-HILL, 1998.
- [16] F. P. Koffyberg, and F. A. Benko: J. Appl. Phys. **53** (1982) 1173.
- [17] J. Lu, and Y. Kuo: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 232906.
- [18] D. Spassov, and E. Atanassova: Microelectronic Engineering **85** (2008) p. 214.
- [19] M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 223509.
- [20] S. Yu, B. Lee, and H.-S. P. Wong, Metal oxide resistive switching memory, in Functional Metal Oxide Nanostructures, New York: Springer-Verlag, 2011.
- [21] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U-I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim: Nature Materials **10** (2011) 625.
- [22] J. J. Yang, M. X. Zhang, J. P. Strachan, F. Miao, M. D. Pickett, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams: Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 232102.
- [23] A. Prakash, D. Jana, and S. Maikap: Nanoscale Research Lett. **8** (2013) 418.
- [24] A. Kawahara, K. Kawai, Y. Ikeda, Y. Katoh, R. Azuma, Y. Yoshimoto, K. Tanabe, Z. Wei, T. Ninomiya, K. Katayama, R. Yasuhara, S. Muraoka, A. Himeno, N. Yoshikawa, H. Murase, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, and K. Aono: ISSCC Dig. Tech. Pap., 2013, p. 220.

## 第3章 ReRAMデバイス構造

### 3.1 はじめに

ReRAMのメモリとしての信頼性を評価していくためには、トランジスタなどが集積された基板上にメモリアレイを形成する必要がある。このメモリアレイにはいくつかの方式がある。大容量ReRAMの構造として想定されているクロスポイント型のメモリアレイを評価に用いるためには、周辺回路の設計、選択ダイオードの開発など抵抗変化素子以外にも多くの開発項目をクリアしていく必要がある。こういったアレイ方式自体の課題とReRAMそのものの課題を切り分けることは難しく、そのためReRAMのメモリ特性評価を行うためには、まずは既存のメモリ方式を用いることが好ましい。そこでDRAM等と同様の方式である、MOSトランジスタを選択素子に用いた1T1R (1 Transistor, 1 Resistor) 型のReRAMを作成した。本章ではタンタル亜酸化物(以下、 $\text{TaO}_x$ と示す)を抵抗変化層に用いたReRAMの製造プロセスに関する記述と合わせ、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伝導特性の評価を行った結果について述べる [1,2]。

### 3.2 素子構造と製造プロセス

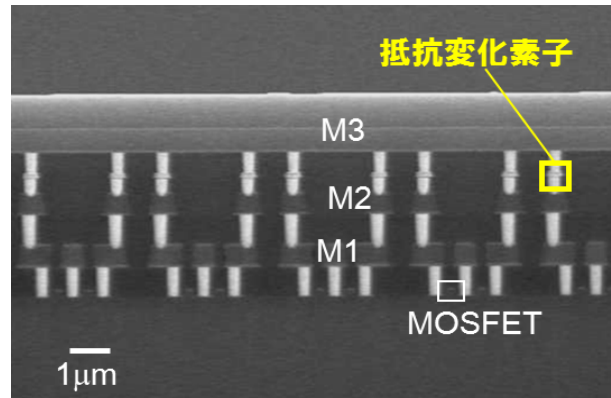
図3.1(a)は0.18  $\mu\text{m}$ のCMOSプロセスを用いて形成した1T1Rアレイの断面SEM(Scanning Electron Microscope)像である。Ir/ $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ / $\text{TaO}_x$ / $\text{TaN}$ からなる抵抗変化素子は、M2とM3配線層間に形成される。抵抗変化素子の周囲を拡大した断面SEM像を、図3.1(b)に示す。

抵抗変化素子を構成する各層は、スパッタ法を用いて成膜した。スパッタ法は化学気相成長法に比べて成膜速度が速く、量産時のスループットを向上すること

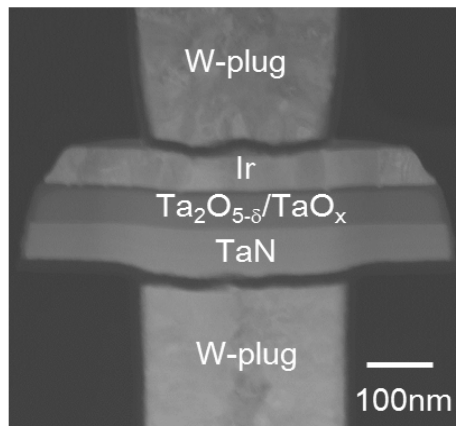
ができる。また、蒸着法に比べてターゲット材料との組成変化が小さいことが特長であり、 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層の成膜には適している [3]。

まず下部電極としての窒化タンタル (TaN) 層を、金属タンタルをターゲットに使用し、アルゴンと窒素の混合ガスを用いた反応性スパッタ法で形成した。得られた TaN の抵抗率は  $0.13 \text{ m}\Omega\text{cm}$  であり、その膜厚は  $50 \text{ nm}$  とした。続いて厚さ  $30 \text{ nm}$  の  $\text{TaO}_x$  層を、反応性スパッタ法を用いて成膜する。ここでもスパッタターゲットには金属タンタルを使用し、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気の下で成膜を行う。DC 出力を  $800 \text{ W}$ 、基板温度を室温として、スパッタ時の圧力が  $0.5 \text{ Pa}$  となるようコンダクションバルブを調整した。得られる  $\text{TaO}_x$  の組成は、成膜中の酸素分圧に依存する。アルゴンの流量を  $30 \text{ sccm}$  で固定し、酸素ガスの流量を変えることで酸素分圧を制御した。なお、 $\text{TaO}_x$  の組成に応じてスパッタレートは若干異なるものの、概ね  $15 \text{ nm/min}$  程度である。 $\text{TaO}_x$  層を成膜後、厚さ  $5 \text{ nm}$  の  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層を、化学量論組成を有するタンタル酸化物をターゲットに用いた RF マグネトロンスパッタ法により作成した。RF 出力を  $400 \text{ W}$ 、基板温度を室温、スパッタガスにはアルゴンを用いて、成膜時の圧力が  $0.5 \text{ Pa}$  となるよう設定した。スパッタターゲットは化学量論組成であっても、得られた膜はわずかに酸素欠損を含んでしまう。 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  で示した化学式の  $\delta$  は任意の正数であり、この酸素欠損量に相当する。最後に、上部電極としての厚さ  $50 \text{ nm}$  の Ir を、DC マグネトロンスパッタ法により成膜する。上部電極に Ir を用いた理由は、抵抗変化時に導電性フィラメント内の酸素イオンと上部電極が反応することを防ぐことにある。前章で説明したように、Reset 時には上部電極近傍で酸化反応が生じる。反応性の低い貴金属を電極材料として用いることで、抵抗変化動作を安定して行うことができる。

この Ir/ $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ / $\text{TaO}_x$ /TaN からなる積層膜を成膜後、通常の写真リソグラフィとドライエッチングプロセスを用いて、 $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$  のサイズとなるよう抵抗変化素子を加工した。抵抗変化素子以外の詳細な製造方法については一般的な半導体の配線工程を用いたため省略するが、M2、M3 配線層はアルミニウムを用い、層間絶縁膜にはテトラエトキシシランを原材料としたシリコン酸化膜を用いた。そして M2、M3 配線層と抵抗変化素子とは、化学気相成長法により形成されたタングステンプラグにより接続されている。



(a)



(b)

図 3.1: 0.18  $\mu\text{m}$  の半導体プロセスを用いて作成した 1T1R 型 ReRAM の断面 SEM 像。抵抗変化素子は M2、M3 配線層の間に形成される (a)。抵抗変化素子を拡大して取得した SEM 像を合わせて示す (b)。抵抗変化層の膜厚は 35 nm、Ir 上部電極の仕上がり膜厚は 50 nm である。抵抗変化素子は M2、M3 配線層とタンゲステンプラグ (W-plug) により接続される。



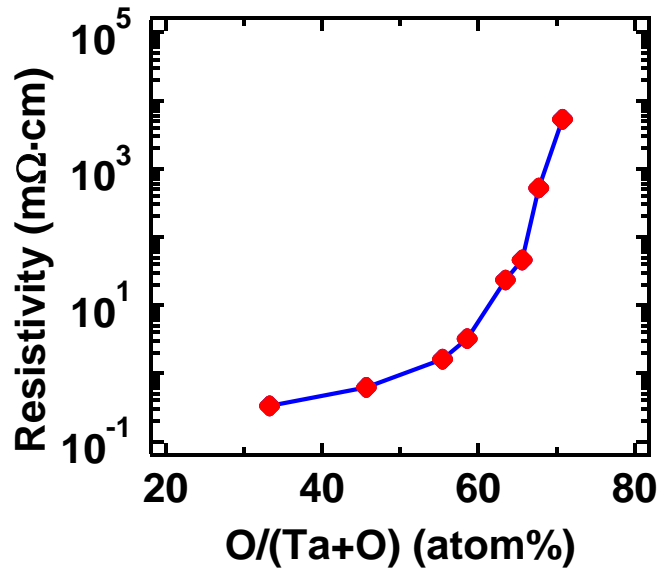


図 3.2: TaO<sub>x</sub> 層の酸素含有率と抵抗率の関係。酸素含有率と抵抗率は相関関係にある。また、酸素含有率はスパッタ時の酸素分圧を調整することで制御することができる。

前述のように TaO<sub>x</sub> の組成はスパッタ時の酸素分圧に依存し、その酸素含有率と抵抗率には相関性がある。図 3.2 は TaO<sub>x</sub> 膜の抵抗率と、ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS) により測定した TaO<sub>x</sub> の酸素含有率との関係である。TaO<sub>x</sub> 膜の抵抗率 ( $\rho$ ) は、4 端子測定法によるシート抵抗値 ( $\rho_s$ ) と断面 SEM 観察による膜厚 ( $d$ ) から以下の式により導出した。

$$\rho = \rho_s \times d \quad (3.1)$$

高い酸素含有率の TaO<sub>x</sub> 膜では、その抵抗率も増加することが確認できる。抵抗変化層に用いる TaO<sub>x</sub> の抵抗率は 1~100 mΩcm 程度であり、図 3.2 に示した結果と照らし合わせると、 $1 < x < 2$  程度の組成を有する。抵抗変化素子を形成後には 300~400 °C 程度の昇温工程を含むため、酸素が Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層から TaO<sub>x</sub> 層に熱拡散してしまう。このため成膜段階での TaO<sub>x</sub> の組成は、前章で示した TaO<sub>2</sub> よりわずかに

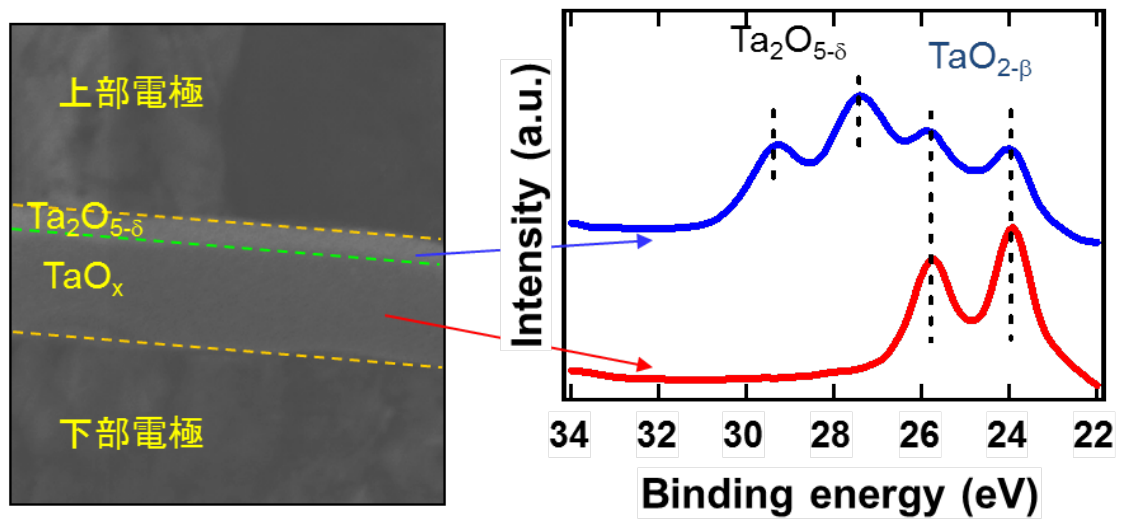


図 3.3: 抵抗変化素子を構成する各層に対して、Ta の 4f XPS スペクトル解析を行った結果。TaO<sub>x</sub> 層は TaO<sub>2</sub> に近い組成を有することが確認できる。

低く設定しておく方がよい。

TaO<sub>x</sub> 膜の組成についてさらに検証するため、抵抗変化素子を構成する膜に対して X 線光電子分光法 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) による解析を試みた。素子に加工する前の Ir/Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub>/TaO<sub>x</sub>/TaN の積層膜を準備し、上部から Ar イオンによりエッチングすることで深さ方向への分析を行った。図 3.3 は Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層と TaO<sub>x</sub> 層の、それぞれの近傍における Ta の 4f XPS スペクトル解析結果である。XPS スペクトルのピーク解析からは、TaO<sub>x</sub> 層は TaO<sub>2</sub> をその成分として含んでおり、かつ Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層の方がより酸化されていることがわかる。この結果から、第 2 章において説明した酸化/還元反応のエネルギー差に基づき、TaO<sub>x</sub> 層を酸素リザーバー層とした積層構造が、狙い通り形成できたと判断できる。

### 3.3 導電性フィラメントの構造

抵抗変化素子中の導電性フィラメントについては、複数本からなるモデル [4] や、単一モデル [5,6] などが報告されており、これまで統一された見解がなかった。抵抗変化の発現場所は導電性フィラメントであり、どのように存在するのか知ることは極めて重要である。そこで、図 3.1 で示した 1T1R 型メモリアレイとは別に、フィラメントを観察するためのモジュールを作成した。図 3.4 に、フィラメント観察のための EBAC (electron beam absorbed current) 測定用の抵抗変化素子モジュールの模式図を示す。抵抗変化素子の構成は Ir 層の膜厚を除き、図 3.1(b) で示したものと同一である。EBAC 測定時の電子ビームの散乱を抑制するため電極の膜厚を薄くする必要があり、このモジュールでは 3 nm の厚さの Ir 層を用いた。また、抵抗変化層と配線層を結ぶ TiN 電極層も、同じ目的で 5 nm と薄くしてある。

EBAC 測定では電子線を抵抗変化素子の上面をスキャンしながら照射することで、上部電極側 (電流値:  $I_{top}$ ) と下部電極側 (電流値:  $I_{bottom}$ ) にそれぞれ電流が流れる [7]。

$$\Delta I = I_{top} - I_{bottom} \quad (3.2)$$

$\Delta I$  は電子線を当てた箇所の抵抗値に依存するため、抵抗値の低い導電性フィラメント領域がどこにあるのか検出できるはずである。電子線が絶縁体領域に照射された場合には上部電極側への流れる電流が相対的に増え、逆に導電性フィラメント部に当たった時には下部電極側への電流量が大きくなる。

検出した  $\Delta I$  をコントラストプロットとして出力した EBAC 像を、図 3.5 に示す。ここでは  $\Delta I$  が小さい値となる、すなわちより抵抗値が低くなる領域が、白く写るように出力した。図 3.5(a) は、フォーミングを行う前の抵抗変化素子に対する EBAC 測定結果である。素子内のコントラストはほぼ一様であり、抵抗変化素子は全領域で均一な抵抗値であることが確認できる。一方、図 3.5(b)、(c) は、それぞれ  $-1.8$  V の電圧でフォーミングを行った抵抗変化素子の EBAC と表面 SEM 観察を行った結果である。図 3.5(b) に示した EBAC 像では、フォーミング前では見られなかった抵抗値の低い領域の存在が確認できる。この低抵抗領域が物理欠陥に起因するものでないか調べるために表面 SEM 観察を行ったが、EBAC 像の低抵抗領域に相当する箇所には異物などは確認されない。なお、図 3.5(c) の素子中央部

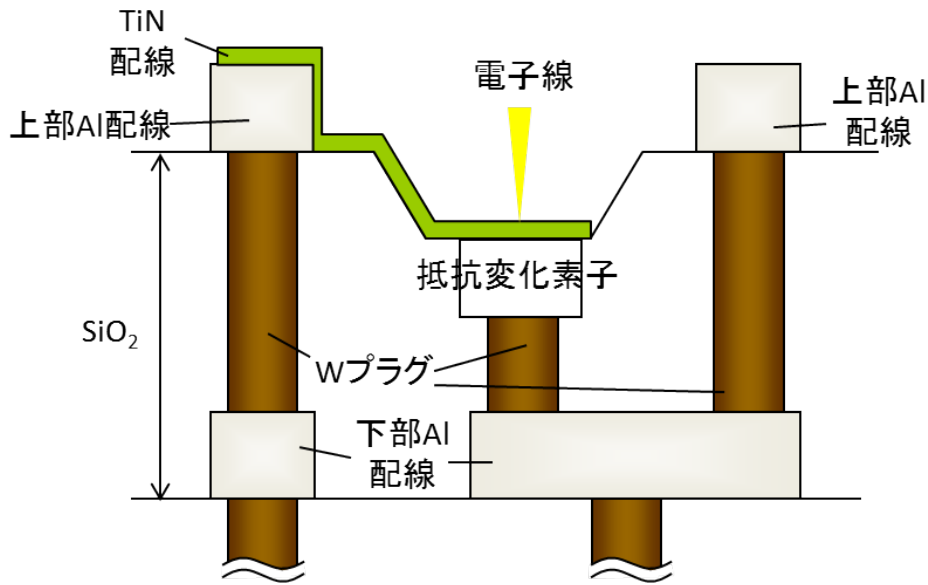
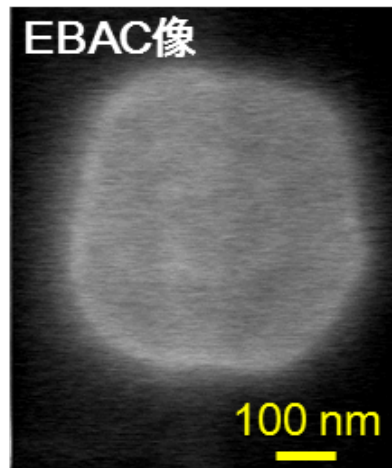


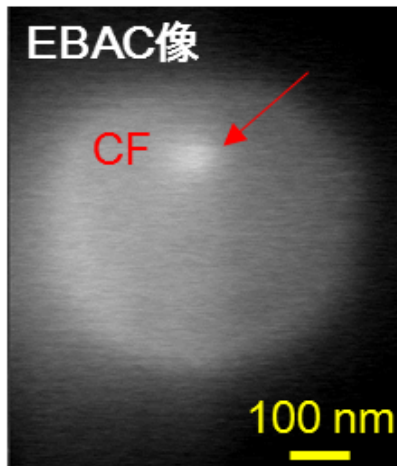
図 3.4: EBAC 測定用に用いた抵抗変化素子モジュールの断面構造。1T1R 構造とは異なり、上部電極、TiN 配線をそれぞれ 3 nm、5 nm と薄くしている。これは上部から照射する電子線の電極中での広がりを極力低減するためである。

における円形上の領域は、下部のタングステンプラグ箇所である。化学気相成長法によるタングステン成膜後に CMP 法 (Chemical Mechanical Polishing) による平坦化を行っており、この際に生じたプラグ部の凹凸が反映されたものである。これらの結果から、フォーミング後の EBAC 像に見られる低抵抗領域が導電性フィラメントであると判断できる。そしてこの導電性フィラメントは、抵抗変化素子内に複数形成されるのではなく、素子毎にただ一つだけ存在することが明らかとなった。

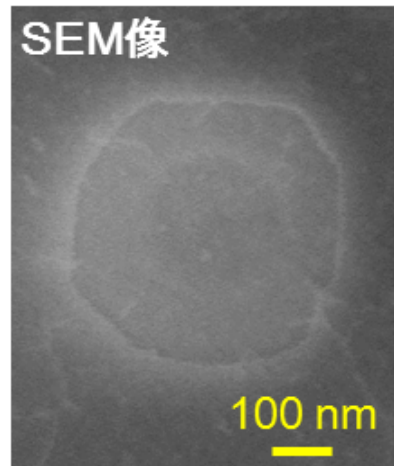
ReRAM の素子サイズは、原理的には導電性フィラメントの径にまで微細化することが可能である。従って、導電性フィラメントの径を把握しておくことは、ReRAM のスケーラビリティを考察していく上で極めて重要である。図 3.5 に示した EBAC 像ではフィラメント位置を特定できるものの、その測定の分解能が約 15 nm と比較的大きく、微細な導電性フィラメントのサイズまでは判定できない。



(a)



(b)



(c)

図 3.5: フォーミング前 (a) と  $-1.8$  V の電圧でフォーミングした後 (b) の抵抗変化素子の EBAC 像。ここでは、抵抗値が低くなるほど白くなるようにプロットしてある。フォーミング前には見られなかったが、抵抗値の低い領域がフォーミング後では確認された。フォーミング後の表面 SEM 像 (c) では異常が見られないことから、この低抵抗領域が導電性フィラメント (CF) であると判断した。

そこでEBAC法により検出した導電性フィラメントの位置を狙い、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) による直接観察を行った。この断面TEM像を図3.6に示す。EBACで観察されたものと同じ位置に周囲とはコントラストの異なる領域が見られており、これが導電性フィラメントであると考えられる。また、この領域を測長した結果、導電性フィラメントの径はおよそ27 nmであった。この導電性フィラメントは、抵抗変化素子を約200  $\mu\text{A}$  で動作させたときに形成されているものである。駆動させている電流は半導体回路で良く使われる最少電界効果トランジスタの電流駆動能力よりやや高いものの、抵抗変化素子自体は30nmより小さくすることが可能であることを意味する。導電性フィラメントの微細化や、駆動電流の低減について取り組んだ結果は次章で述べる。

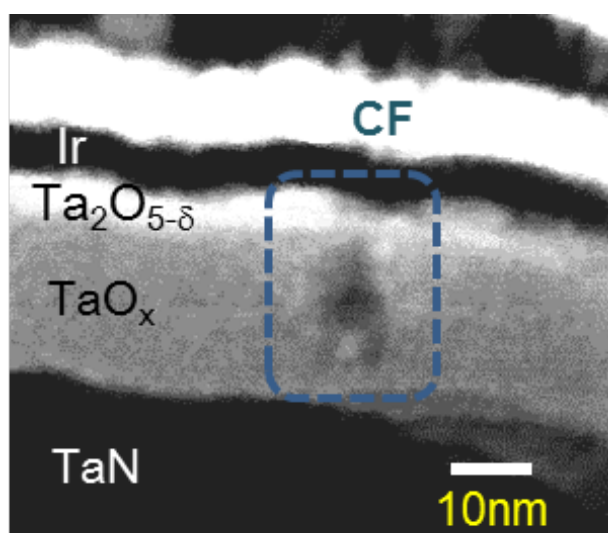


図 3.6: EBAC 法により特定した導電性フィラメント (CF) の位置における、抵抗変化素子の断面 TEM 像。青の破線は導電性フィラメントと考えられる箇所を示す。

### 3.4 導電性フィラメントの伝導機構

EBAC 像と TEM 像による導電性フィラメントの抵抗変化素子内における位置の特定とそのサイズの分析に引き続き、導電性フィラメントの伝導機構の調査を行った。導電性フィラメントの伝導についても異なる複数のモデルが提唱されており、例えば疑似バリスティック輸送 [8]、ホッピング伝導 [9]、プール・フレンケル伝導 [10]、空間電荷制限電流 [11] などが挙げられる。フィラメントの伝導メカニズムは抵抗変化材料や駆動条件に依存するものと考えられ、このために異なる伝導機構が報告されていると思われる。逆に言えば、今用いている ReRAM について、その抵抗を担う導電性フィラメントの伝導機構を調べておく必要がある。

$\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}/\text{TaO}_x$  の積層膜を用いた ReRAM における導電性フィラメントの電気伝導機構を調べるため、フィラメントの伝導率の温度依存性を調査した。導電性フィラメントのみの温度依存性を得るため、 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層のない抵抗変化素子、すなわち  $\text{Ir}/\text{TaO}_x/\text{TaN}$  からなる素子を準備した。まずこの素子の温度依存性を評価し、配線、Ir 及び TaN 電極、 $\text{TaO}_x$  層の各温度における抵抗値を得て、抵抗変化素子の抵抗から差し引くことで導電性フィラメントのみの抵抗値とした。また、第 1 章で述べたように、絶縁破壊により導電性フィラメントを形成することで、抵抗変化素子の抵抗値は 4 桁以上低下する。このため、導電性フィラメント周辺の  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層の伝導率は無視できるほどに小さいとした。図 3.7 に HRS、LRS それぞれの状態における、300 K から 483 K までの伝導率 ( $\sigma$ ) の温度依存性を評価した結果を示す。両状態ともその伝導率の対数は明らかに温度の逆数に依存しており、この結果から少なくとも金属伝導ではないと判断できる。

残念ながら金属伝導以外の場合には概ねこのような温度依存性となるため、図 3.7 に示した結果のみから伝導機構を判断することはできない。さらに詳細に伝導機構を調べるため、LRS における 40 K までの低温域での温度依存性を評価した。図 3.8 に示したこの結果からは、伝導率の対数が温度の  $-1/4$  乗に比例していることが見て取れる。これは、導電性フィラメントの伝導機構がホッピング伝導であることを示唆する結果である。

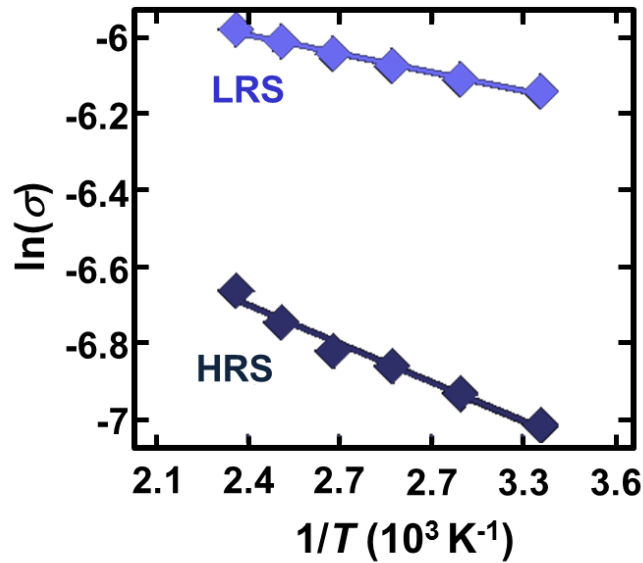


図 3.7: HRS および LRS における伝導率の温度依存性。伝導率は 0.05 V の読み出し電圧での電流値と、素子サイズおよび Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層の膜厚から算出した。

ホッピング伝導とは図 3.9 で模式的に示すように、半導体や絶縁体におけるのバンドギャップ中の局在準位を介して、電子がトンネル効果で移る現象である [12]。格子振動のアシストを受ける比較的温度の高い領域では、電子はエネルギーの異なる最近接準位にホッピングすることができ、伝導率 ( $\sigma_{nnh}$ ) は次式で表される。

$$\sigma_{nnh} = C_{nnh} \exp\left(-\frac{2d_{nn}}{a} - \frac{W}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

ここで  $C_{nn}$  は温度に依存しない定数、 $d_{nn}$  は平均して見た局在準位間の最近接距離、 $a$  は局在準位の波動関数の局在長、 $W$  は準位間のエネルギー差、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。この伝導機構は Nearest neighbor hopping (NNH) と呼ばれ、図 3.7 の結果はこれに相当する温度依存性を示している。一方で温度が低くなってくると、最近接準位間ではなく、距離が離れていてもエネルギー差  $W$  の小さい準位間のホッピングの方が起こりやすくなる。図 3.9 で模式的に示したように、距離が  $d_{vr}$  ( $d_{vr} > d_{nn}$ ) だけ離れていても、エネルギー差の小さい準位にホッ



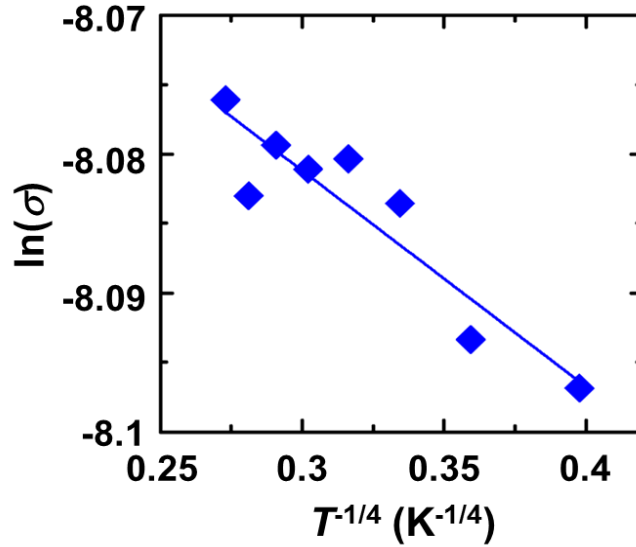


図 3.8: 256 K から 40 K の低温域における、伝導率の  $T^{-1/4}$  に対する依存性。この結果から、導電性フィラメントはホッピング伝導に従うと判断した。

ピングする方が優勢になるのである。これは Variable range hopping (VRH) と呼ばれ、その 3 次元での伝導率 ( $\sigma_{vrh}$ ) は

$$\sigma_{vrh} = C_{vrh} \exp \left[ \left( -\frac{T_0}{T} \right)^{-1/4} \right] \quad (3.4)$$

で表される。 $C_{vrh}$  は温度に依存しない定数、 $T_0$  は特性温度であり、フェルミレベル近傍での状態密度  $[N(E_F)]$  を用いて以下のように表される。

$$T_0 = \frac{18}{k_B \alpha^3 N(E_F)} \quad (3.5)$$

式 3.4 は Mott's law と呼ばれており、図 3.8 で見られた温度依存性と一致している。以上の結果から、LRS における導電性フィラメントの伝導機構はホッピング伝導であると判断した。また、 $\text{TaO}_x$  を用いた ReRAM は、HRS においても同様の方法を用いてホッピング伝導であることが報告されている [13]。

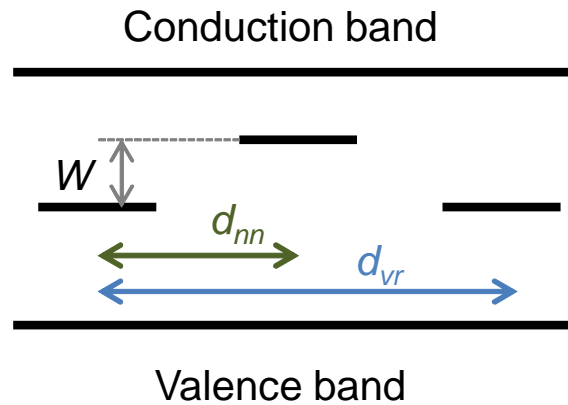


図 3.9: NNH と VRH の違いを模式的に説明するための図。

### 3.5 まとめ

本章ではまず、ReRAMの記憶部である抵抗変化素子の製造方法について説明した。抵抗変化層にはタンタル亜酸化物 ( $\text{TaO}_x$ ,  $1 < x < 2$ ) 膜を用い、これは反応性スパッタ法により組成を制御しながら成膜した。この  $\text{TaO}_x$  薄膜はこれまでどのデバイスにも用いられることのなかった、全く新規の材料である。製造方法と合わせて、動作の発現場所である導電性フィラメントの分析を行った結果についても述べた。メモリ評価に用いるものとは別に分析用の素子を作成することで、EBAC法による導電性フィラメントの直接観察に初めて成功し、その結果から導電性フィラメントは抵抗変化素子の中にただ一つ形成されるものであることを突き止めた。さらに、抵抗変化素子の伝導率の温度依存性を調べ、伝導機構がホッピング伝導であることを明らかにした。これらの成果は非常に大きく、次章以降で述べる信頼性モデルの基礎となるものである。

## 引用文献

- [1] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 721.
- [2] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: Proc. IEEE Int. Memory Workshop, 2012, pp. 1-4.
- [3] 白木 靖寛, 吉田 貞史 著 「薄膜工学」 2003年 丸善出版.
- [4] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U-I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim: Nature Materials **10** (2011) 625.
- [5] L. Goux, X. P. Wang, Y. Y. Chen, L. Pantisano, N. Jossart, B. Govoreanu, J. A. Kittl, M. Jurczak, L. Altimime, and D. J. Wouters: Electrochemical and Solid-State Lett. **14** (2011) H244.
- [6] D. Ielmini: IEEE Trans. Electron Devices. **58** (2011) 4309.
- [7] K. Dickson, G. Lange, K. Erington, and J. Ybarra: Proc. Int. Symp. Testing and Failure Analysis, 2010, p. 413.
- [8] H.-L. Chang, H.-C. Li, C. W. Liu, F. Chen, and M.-J. Lee: Proc. Int. Symp. VLSI Tech, 2011, p. 1.
- [9] A. Makarov, V. Sverdolv, and S. Selberherr: Journal of Vacuum Science and Technology B **29** (2011) 01AD03.
- [10] S.-C. Chena, T.-C. Changb, S.-Y. Chena, H.-W. Lid, Y.-T. Tsaie, C.-W. Chenb, S. M. Szee, F.-S. Yeh, and Y.-H. Taif: Electrochem. Solid-State Lett. **14** (2011) H103.
- [11] I. Kim, M. Siddik, J. Shin, K. P Biju, S. Jung, and H. Hwang: Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 042101.

- [12] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Processing in Non-crystalline Materials*, 2nd ed., Oxford University Press, 1979
- [13] Z. Wei, K. Katayama, S. Muraoka, R. Yasuhara, K. Eriguchi: *Proc. IEEE Reliability Physics Symposium*, 2015, p. 5B.4.1.

# 第4章 低電流動作における リテンション特性

## 4.1 はじめに

TaO<sub>x</sub>を用いた ReRAM の優れたエンデュランス特性は第2章で既に述べた通りであるが、実用化に向けてはこれだけで十分なわけではない。優れた信頼性と高記録密度を兼ね備えた ReRAM を実現するためには、要求されるデータ保持特性 (リテンション特性) を保証する必要がある。リテンション特性とはメモリの書換えが終わった後、データを維持可能な時間のことである。第1章で述べたように、低消費電力及び大容量の ReRAM を実現するためには、低い駆動電流においてもリテンション特性を保つ必要がある。

ただし、フィラメント動作する ReRAM の駆動電流は、図 4.1 に示すように素子サイズに依存しない。実際に駆動電流を制御する場合には、MOS トランジスタなどの外部負荷が用いられる [1]。このことは ReRAM は素子を微細化しても消費電力が低減されるわけではないことを意味し、以下の2つの選択素子との電流駆動能力との整合性を検討していかなければならない。1つ目はクロスポイントメモリにおける、選択ダイオードとのスケーリングについてのミスマッチである。クロスポイント構造においてはアクティブ素子以外への誤書き込みを、選択ダイオードにより制限する。選択ダイオードは例えば Metal-Insulator-Metal 構造を有しており、その電流駆動能力は  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> 程度である [2]。この選択ダイオードの流せる電流量は面積に依存するため、一例として径が 50 nm の抵抗変化素子を考えると、駆動電流は数 10  $\mu$ A 程度に設計する必要がある。2つ目は 1T1R 型メモリにおける MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) トランジスタの電流駆動能力との整合性である。MOS トランジスタの電流駆動能力は、ゲート幅に依存する。高記録密

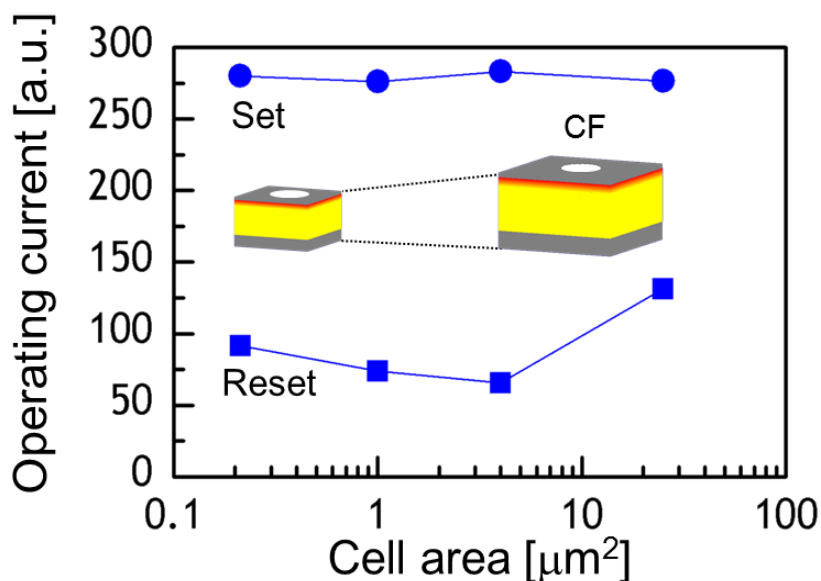


図 4.1: 抵抗変化素子のセル面積と駆動電流の関係。フィラメント動作する抵抗変化素子は駆動電流がセル面積に依存せず、素子を微細化しても低駆動電流に結びつかない。

度のために最小 MOS トランジスタを使う場合には、ReRAM の駆動電流を少なくとも  $100 \mu\text{A}$  以下に抑制することが必須である。

このような選択素子からの要求を踏まえて、バイポーラ型 ReRAM の低電流駆動は積極的に検討されている。例えば、 $54 \text{ nm}$  のプロセスルールを用いて試作された  $256 \text{ kb}$  の ReRAM は  $50 \mu\text{A}$  の低電流でメモリアレイとして動作する [3]。また素子単体ではあるものの、 $10 \mu\text{A}$  の極低電流でも安定した抵抗変化動作を示すことが報告されている [4]。このように ReRAM 自体は、選択素子の要求を満たした駆動電流で動作することがわかっている。

しかしながら、リテンション特性についての議論については依然不十分である。例えば、上述の Yi らにより報告された  $50 \mu\text{A}$  の駆動電流の場合には、平均的に見れば良好なリテンション特性を達成しているものの、Tail bit の挙動について

は明らかにされていない [3]。ReRAM を実際にアプリケーションとして用いるには、Tail bit を含めて信頼性を保証していく必要がある。

本章では低電流駆動においても良好なりテンション特性を実現するための、導電性フィラメントのスケーリングの考え方について記述する。まず、駆動電流の低減により発生するリテンション不良について調べるため、抵抗を担う導電性フィラメントの特性をキャラクタリゼーションする手法について検討した。そしてリテンション特性の改善のためには、導電性フィラメント内のホッピングサイトの密度を高く保つ必要があることを初めて突き止めた。低電流駆動でもホッピングサイトの密度を高くするためには、導電性フィラメントを微細化していく必要がある。導電性フィラメントを形成するときの絶縁破壊電流を抑制することでこれを微細化し、低電流駆動においても良好なりテンション特性を得ることに成功した [5,6]。

## 4.2 低電流化によるリテンション特性劣化

残念ながら、ReRAM のリテンション特性は駆動電流を下げることで大きく劣化する。図 4.2、4.3、4.4 は、それぞれ Set 電流を 280  $\mu\text{A}$ 、180  $\mu\text{A}$ 、80  $\mu\text{A}$  とした時の、1 kbit の 1T1R アレイの LRS におけるリテンション特性を示すものである。図 4.2 で示した、280  $\mu\text{A}$  の比較的駆動電流が高い場合には、150  $^{\circ}\text{C}$  の窒素雰囲気下で 100 時間以上ほとんど読み出し電流値が変化することなく、良好なりテンション特性を示す。一方で、図 4.3 で示すように、駆動電流を 180  $\mu\text{A}$  に下げた場合には、データ保持中に大きく読み出し電流値が低下するフェイルビットが発生する。このようなフェイルビットの発生により、低電流駆動ではメモリアレイのリテンション特性を保障できない。また、図 4.4 で示した 80  $\mu\text{A}$  の Set 電流条件では、さらに多くのフェイルビットが発生している。同じ抵抗変化素子からなる ReRAM を用いているにも係わらず、フェイルビット発生挙動は明らかに Set 電流に依存する。これはフェイルビットの発生が素子の加工バラつきなどのプロセス起因のものではなく、書き込み電流が変化したことによる何らかの状態の変化を受けたものであることを意味する。

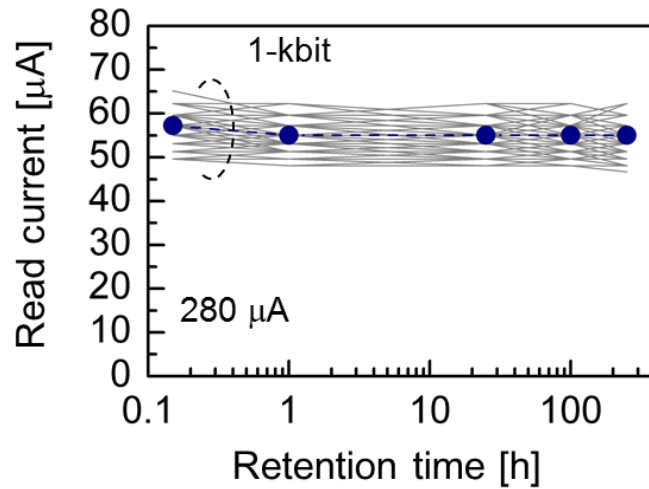


図 4.2: 280  $\mu\text{A}$  の Set 電流における 1 kbit の 1T1R 型 ReRAM の LRS におけるリテンション特性 (●:1 kbit アレイの読み出し電流値の中央値)。150  $^{\circ}\text{C}$  の温度下で 100 時間以上の間劣化することなく、良好なりテンション特性が確認できる。読み出し電流値は +0.4 V の DC 電圧を印加することで測定した。

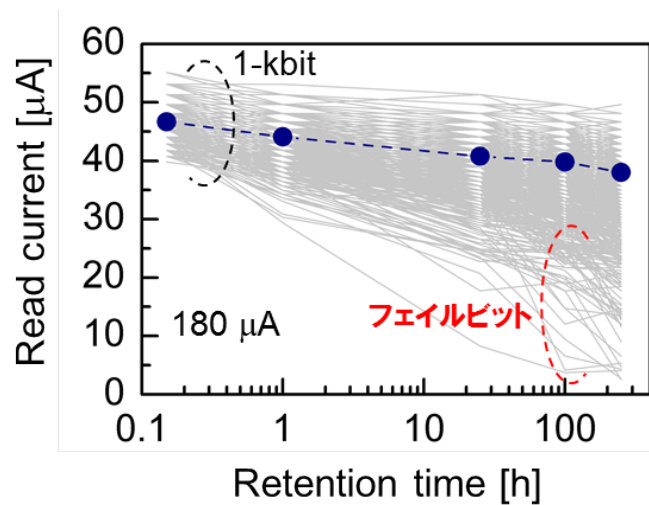


図 4.3: 180  $\mu\text{A}$  の Set 電流における 1 kbit の 1T1R 型 ReRAM の LRS におけるリテンション特性 (●:1 kbit アレイの読み出し電流値の中央値)。駆動電流を下げたことにより、読み出し電流値が大きく減少するフェイルビットが発生する。



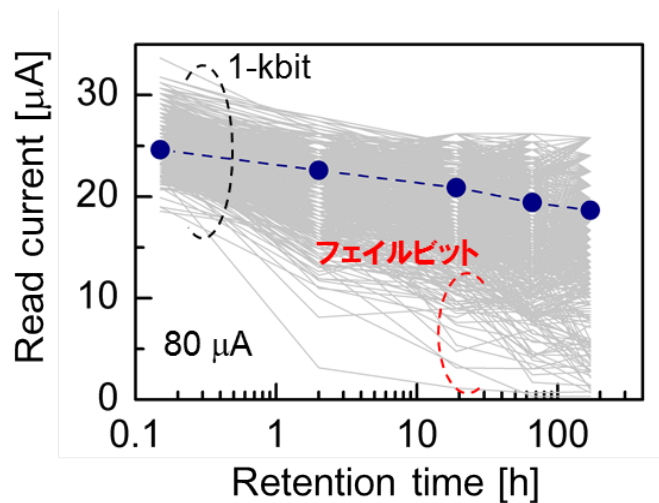


図 4.4: 80  $\mu\text{A}$  の Set 電流における 1 kbit の 1T1R 型 ReRAM の LRS におけるリテンション特性 (●: 1 kbit アレイの読み出し電流値の中央値)。駆動電流をさらに下げたことで、図 4.3 に示した 180  $\mu\text{A}$  の Set 電流条件に比べ、さらにフェイルビットの数が増えている。また、平均値についても、180  $\mu\text{A}$  の Set 電流条件に比べて減少しやすい傾向にある。

また、図 4.3 及び 4.4 からわかるように、低い Set 電流で抵抗変化させた場合においてもすべての素子がリテンション不良となるわけではない。駆動電流が 180  $\mu\text{A}$ 、80  $\mu\text{A}$  のどちらの場合にでも、それぞれの図において示した保持中の読み出し電流の中央値 (●) は LRS を維持している。フェイルビットの振る舞いについて詳しく見てみると、読み出し電流値の減少挙動は LRS を維持するビットと全く異なることがわかる。180  $\mu\text{A}$  の Set 電流条件で発生したフェイルビットと、LRS に留まる代表的なビットの挙動を比較する目的で、図 4.5 にそれぞれ 2 ビットずつ色を付けて示した。LRS 状態を 150  $^{\circ}\text{C}$  で 100 時間の間維持する代表ビットは、データ保持中に緩やかに読み出し電流値が低下する挙動を示す。他方、フェイルビットはある時点で大きく読み出し電流値が減少する。図 4.5 に示す例では、1 時間から 25 時間の間の挙動は代表ビットと同等であるが、25 時間から 100 時間の間に大き

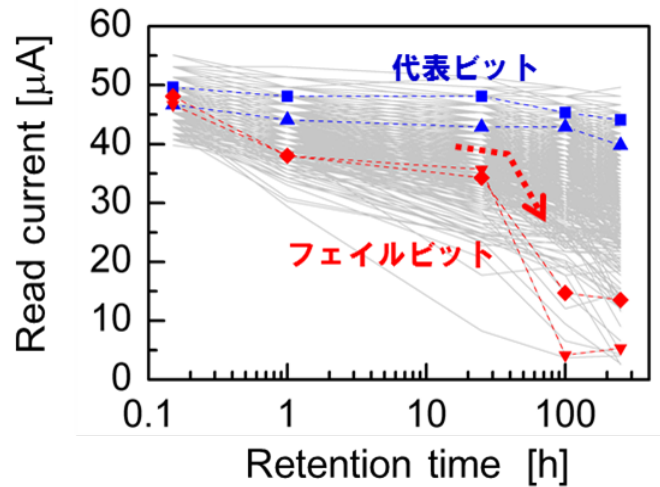


図 4.5: フェイルビット (赤線) と代表ビット (青線) のデータ保持中の挙動を比較して示す図。ほとんどの素子は代表ビットのように、緩やかに読み出し電流が減少するが LRS を保っている。一方でフェイルビットは、ある時点までは緩やかな読み出し電流の減少を示すが、突如大きく電流値が減少する。

く電流が減少する。また、読み出し電流値の減少幅についても一定ではない。このような振る舞いはこれまで報告されておらず、その原因を解明してリテンション特性を改善しなければならない。

### 4.3 フィラメント特性のキャラクタリゼーション

このようなフェイルビットの発生原因を解明するためには、導電領域であるフィラメントがどのような状態であるかを理解しておく必要がある。そこでフィラメント径やその中におけるホッピングサイト密度といったフィラメント特性が、伝導機構から得られる式に基づき評価することができることに着目した。

前章で報告したように、LRS におけるフィラメントの伝導機構はホッピング伝導であり [7]、室温において電子は隣接するホッピングサイト間を移動すると考え

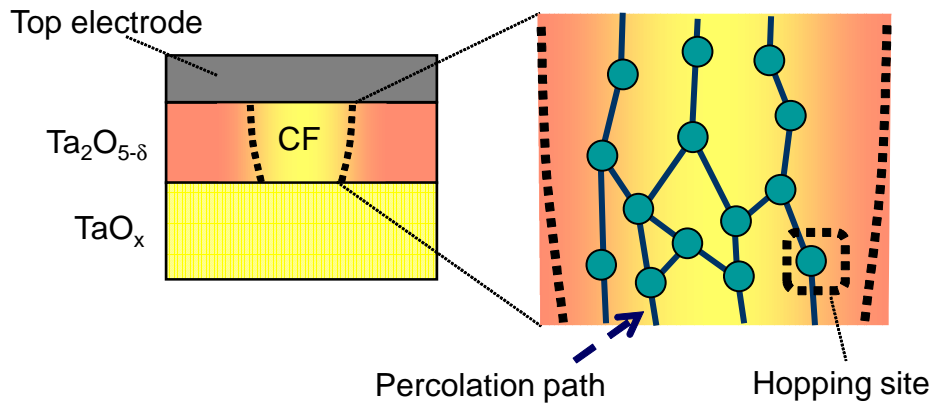


図 4.6: 導電性フィラメント内のパーコレーションパスについて模式的に説明するための図。TaO<sub>x</sub> を用いた ReRAM の場合には Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層を貫通して、膜中に形成された欠陥 (●) で構成される複数のパーコレーションパス (青線) が存在する。電子はこの欠陥を介してホッピング伝導する。

られる。ホッピング伝導の式 [9] に基づき、フィラメント抵抗値を平均的に見れば、フィラメント径 ( $\phi$ ) とそ体積あたりのホッピングサイト密度 ( $D_{\text{hop}}$ ) で表される。このホッピングサイトはタンタル酸化物中に形成された欠陥であると考えられる。また、導電性フィラメントはタンタル亜酸化物で構成されるものであり [8]、従ってホッピングサイトの主たる担い手は酸素欠損であると考えられる。第 3 章の図 3.2 に示したように、タンタル亜酸化物の抵抗率はその酸素含有率に依存する。導電性フィラメントの抵抗率をタンタル亜酸化物と同じく取り扱ってよいと仮定すると、LRS の読み出し電流値から導電性フィラメントの抵抗率は  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$  程度であると推定できる。図 3.2 からわかるようにこの抵抗率の領域では、わずかなタンタル亜酸化物の酸素含有率の違いに対して大きく抵抗率が変化する。このため対象としている導電性フィラメントの抵抗値の範囲内においては、その平均値  $\tilde{R}$  は  $\phi$  と  $D_{\text{hop}}$  で以下のように近似した。

$$\tilde{R} \propto \frac{1}{(\phi^2 \times D_{\text{hop}})} \quad (4.1)$$

また、LRSにある導電性フィラメントにおいては、欠陥を介してパーコレーション伝導パスが構成されることが知られている [10,11]。図 4.6はこのパーコレーションパスについて模式的に示すものである。導電性フィラメント内に存在する欠陥を介してパスが形成され、上部電極と TaO<sub>x</sub> 層の間を複数のパーコレーションパスが存在する。このようなホッピング-パーコレーション伝導のため、導電性フィラメントの抵抗率はスイッチング毎に異なる値をとる。これは図 4.6 に示したパーコレーションパスの形が、抵抗変化動作毎に再構築されるためである。

図 4.7 に抵抗値の確率密度関数の一例を示す。実線は LRS、HRS それぞれの状態における式 4.2 で表される  $P(R)$  であり、赤いプロットは実際に観測された抵抗値の分布である。両状態の抵抗値はともに対数正規分布に従っていることが確認でき、分布の裾においては LRS は高抵抗側、HRS は低抵抗側での発生頻度がやや高い。Strelinker らにより報告されたホッピング-パーコレーションモデル [12,13] に従えば、このような伝導機構における抵抗値の確率密度関数  $P(R)$  は次式で表される。

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu R} \exp\left(-\frac{\ln(R/R_e)}{2\mu^2}\right) \quad (4.2)$$

式 4.2 はモンテカルロシミュレーションにより得られたものであり、 $\mu$  は相対標準分散、 $R_e$  は平均抵抗値である。 $\mu$  は系のサイズ ( $L$ )、乱雑度 ( $q$ ) により表される。

$$\mu \approx \frac{bq^\nu}{L} \quad (4.3)$$

$b$ 、 $\nu$  は定数であり、三次元パーコレーション伝導の場合それぞれ 0.18、0.88 である [12]。 $q$  は無次元の平均ホッピング距離として定義されるため [13,14]、ReRAM の場合には以下のように表されるはずである。

$$q = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{1}{D_{\text{hop}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

式 4.4 において、 $\alpha$  は長さの単位を持つパラメータである。さらに、 $L$  はホッピング伝導系における格子の数であり、フィラメント径 ( $\phi$ ) とその長さ ( $d$ ) で表される。なお、 $d$  の値は Ta<sub>2</sub>O<sub>5- $\delta$</sub>  の厚さと等しいと仮定した。従って、相対標準分散  $\mu$  は以下の式で与えられる。

$$\mu \approx \frac{b}{f(\phi^2, d)} \left[ \frac{1}{\alpha} \left( \frac{1}{D_{\text{hop}}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^\nu \quad (4.5)$$

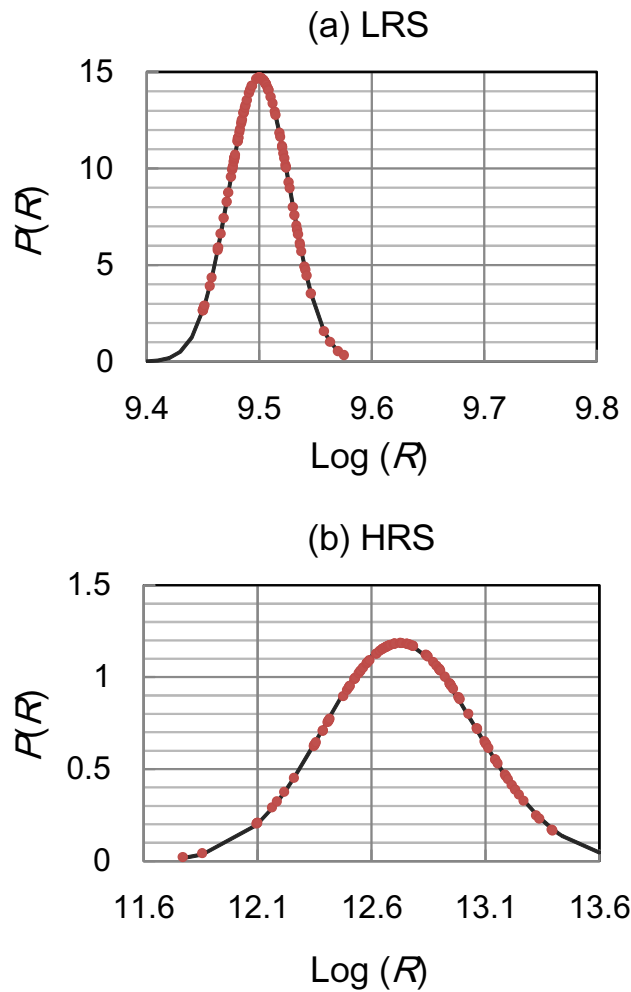


図 4.7: (a)LRS および (b)HRS における抵抗値分布の一例。実線は式 4.2 から得た線であり、赤い点は実際に測定された分布である。

式 4.5 を式 4.2 に代入することで、抵抗値の確率分布関数は導電性フィラメントの径と  $D_{\text{hop}}$  で与えられる。従って、式 4.5 における関数  $f$  がわかれば、式 4.1 と式 4.2 から  $\phi$  と  $D_{\text{hop}}$  を得ることができる。

3次元パーコレーション問題における分布関数については、その厳密な形を理論的に得ることはできない [15]。このため式 4.5 の関数  $f$  は、シミュレーションを

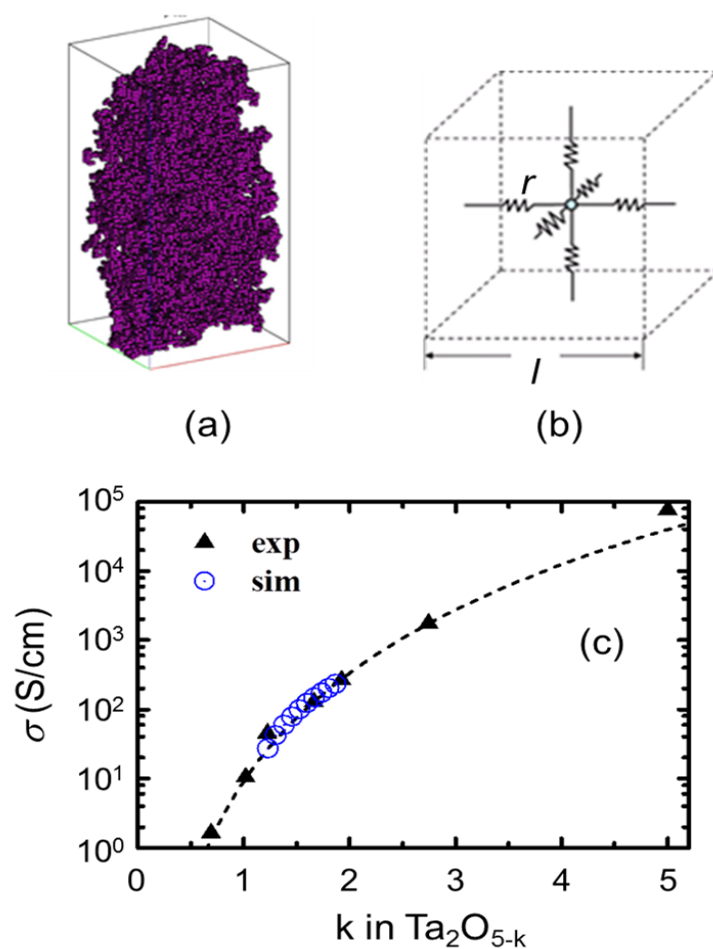


図 4.8: 抵抗分布を導出するための、格子間抵抗  $r$  と距離  $l$  のキャリブレーションに用いたモデル図 [16]。 (a) ホッピングサイトのランダム抵抗ネットワーク。紫の点がホッピングサイトである。 (b) ランダム抵抗ネットワーク上のあるサイトにおける、 $r$  と  $l$  についての説明。 (c) 実験とシミュレーションそれぞれで導出した酸素欠陥度 ( $k$ ) と伝導率の関係。ここではホッピングサイトが酸素欠損であると仮定し、 $k$  とタンタル酸化物の結晶構造から (b) における  $r$  と  $l$  を見積もった。

用いた近似式、あるいは何らかの根拠に基づく経験式として導かれることになる。ここではモンテカルロシミュレーションによる数値計算を行い導出する方法について説明する [16, 17]。この方法では計算結果を実験値でキャリブレーションする

ことで、ある程度定量的にフィラメント径を得ることができる。このモンテカルロシミュレーションは、図 4.8(a) および (b) に示すランダム抵抗ネットワークを用いて行われる。図 4.8(a) における紫の点はホッピングサイトであり、ある確率で図 4.8(b) の格子点に存在する。この格子点間の距離  $l$  とその抵抗値  $r$  は、タンタル酸化物の結晶構造 [18] と、図 4.8(c) に示したタンタル酸化物の伝導率と酸素欠損度の関係により算出した。すなわち、ホッピングサイトがすべて酸素欠損であると仮定して  $l$  と  $r$  を求めており、タンタル酸化物の場合にはそれぞれ 0.69 nm、44 k $\Omega$  が得られた。続いてこの  $l$  と  $r$  を用いて、式 4.5 における  $\phi$  と  $\mu$  の関係をシミュレーションする。まず、様々な  $D_{hop}$  (すなわち、格子点上に酸素欠損が存在する確率) と  $\phi$  における抵抗値の分布を計算し、データベースを作成する。そして実験により得た抵抗値の分布が、データベースにおけるどの  $D_{hop}$  と  $\phi$  の時の分布と一致するかを、コルモゴロフ-スミルノフ検定 [19] により調べる。この検定は二つの母集団からそれぞれ得た標本に基づいて、母集団の分布型が異なるかどうかを調べるためによく用いられる手法であり、分布型が未知であっても適用することができる。図 4.9 は実験により得た抵抗分布とシミュレーションした分布を比較するものであり、HRS、LRS ともよい一致を示している。このように式 4.1、4.2、4.5 とシミュレーション結果を組み合わせることで、 $D_{hop}$  と  $\phi$  を得ることができる。

また、経験的な式に基づく方法でもフィラメント特性を導出できることが村岡らにより報告されており [20]、シミュレーションで得た結果と定性的によく一致する。経験式からは抵抗値の標準偏差がフィラメントの面積の平方根に逆比例する、つまり、式 4.5 において関数  $f$  が一次関数となることが示されている。この結果は式 4.3 と一致するものである。ホッピング-パーコレーションモデルにおいてはホッピングサイトの密度が同じであれば、抵抗値の分散は対象としている系のサイズ (系に含まれる格子点の数) に逆比例する。このことは、フィラメントの抵抗値分布の標準偏差がその面積に逆比例するという事実と一致する。

## 4.4 リテンション不良原因

上述した手法により得られるフィラメント特性に基づき、リテンション不良の原因について調べた。このために、1T1R メモリアレイの中から 200 個の素子は無

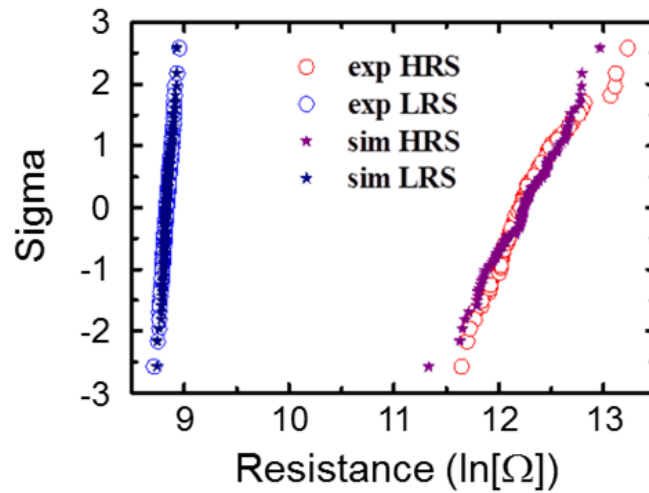


図 4.9: 実験およびシミュレーションで得た LRS および HRS の抵抗値分布。シミュレーション結果は実験とよい一致を示している [16]。

作為に抽出し、それぞれのフィラメント特性を式 4.1 と式 4.2 に基づき計算した。その後、全ての素子を LRS にセットし、150 °C の雰囲気下で 100 時間保持し、保持中の読み出し電流値の減少量を測定した。この評価結果を、図 4.10 と図 4.11 に示す。これらの図から明らかなように、 $\phi$  が大きく  $D_{\text{hop}}$  が小さい場合に、読み出し電流は大きく減少する傾向がある。

導電性フィラメントの径が大きい場合にフェイルビットが発生する事実は、Wei らにより提唱されたバイポーラ型 ReRAM のリテンションモデルと一致しない。このモデルでは図 4.12 に示すように、データ保持中に導電性フィラメントの周囲から酸素イオンが拡散することで、LRS の読み出し電流値は減少していく [7]。このため、LRS のリテンション特性は導電性フィラメントが小さい場合に劣化しやすい傾向にある。本論文との最大の違いは、Wei らのモデル構築においては、導電性フィラメントのサイズに応じて駆動電流も変えていた。つまり、導電性フィラメントが大きい場合には、より高い電流で駆動していたのである。今回の実験では、導電性フィラメントのサイズがほぼ同じ抵抗変化素子に対して、280  $\mu\text{A}$  から 80  $\mu\text{A}$  まで駆動電流を下げたのである。このことから、Set 電流を下げたことで  $D_{\text{hop}}$



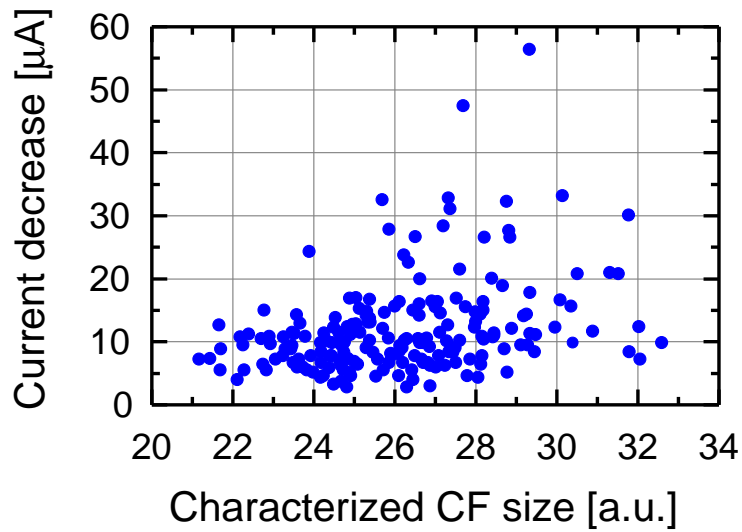


図 4.10: データ保持中の読み出し電流の減少量と、求めた導電性フィラメントの径との関係。導電性フィラメントの径が大きい場合にフェイルビットが発生しているように見えるが、実際は径が大きいことで  $D_{\text{hop}}$  が低下するためにリテンション不良が生じる。

が低くなったことが、低電流駆動におけるリテンション不良の主因であると考えた。導電性フィラメントの径が大きい場合におけるリテンション不良は、 $\phi$  と  $D_{\text{hop}}$  の関係から説明することができる。図 4.13 に示すように、同じ駆動条件の下では  $D_{\text{hop}}$  は  $\phi$  に依存し、 $\phi$  が大きい場合には  $D_{\text{hop}}$  は小さくなる。この結果は非常に重要であり、逆の見方をすれば微細な導電性フィラメントを形成することで、 $D_{\text{hop}}$  を高くできることを意味している。

低い  $D_{\text{hop}}$  により不良ビットが発生する事実を踏まえ、新たにパーコレーション伝導を考慮したリテンションモデルを考案した。平均的に見ると、データ保持中には図 4.12 に示したフィラメント径依存のリテンションモデルに従い、LRS における読み出し電流値は徐々に減少する。しかしながら、それぞれの素子について個別にリテンション挙動を観察すると、パーコレーションパスの構成の違いによ

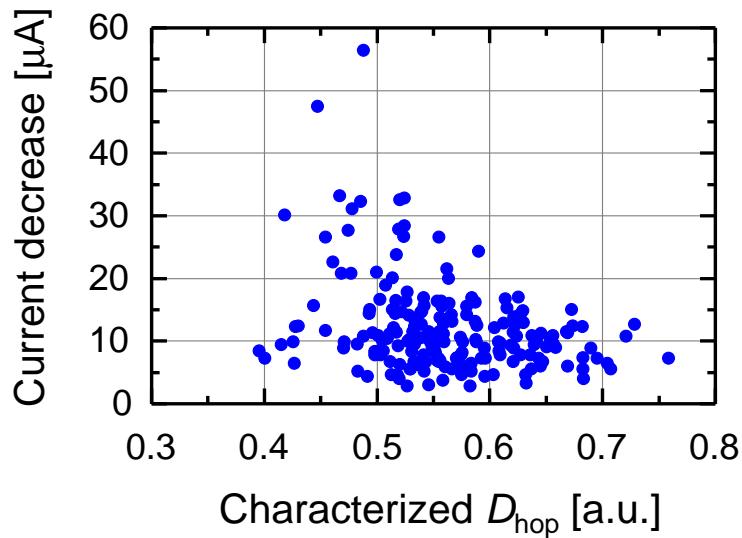


図 4.11: データ保持中の読み出し電流の減少量と、求めた  $D_{hop}$  との関係。Set 電流を下げたことにより導電性フィラメント内の  $D_{hop}$  が低下し、フェイルビットの発生原因となる。

り読み出し電流値の減少の挙動は異なるはずである。特に、駆動電流が低い場合においては、 $D_{hop}$  が小さくなったことでパーコレーションパスの繋がりが非常に弱いものになる [10]。この様子を模式的に図 4.14(a) に示す。このようにパスの繋がりが弱いと、酸素欠損の近傍に存在する酸素イオンがデータ保持中に移動してきた場合に、主要なパスが断たれてしまう可能性が高くなる [図 4.14(b)]。パスが断たれた瞬間、読み出し電流値は大きく減少する。また、図 4.11 に示したように、同等の  $D_{hop}$  であっても読み出し電流の減少量は 5  $\mu\text{A}$  から 56  $\mu\text{A}$  と広い分布を示しているが、このようなバラつきもモデルに従えば妥当な結果である。同じパーコレーションパスの構成であっても、読み出し電流の減少値はどこでパスが切れるかに依存する。図 4.14(b) と (c) を比較すれば、読み出し電流の減少値はより主要なパスが切れた図 4.14(b) の方が大きくなる。また主要なパスが切れないことも起こりえる。この場合には、図 4.5 に示した代表ビットのように、徐々に電流値が

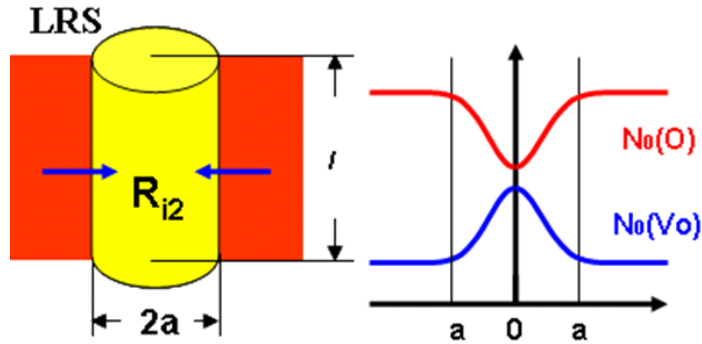


図 4.12: Wei らにより報告された LRS におけるリテンションモデルを模式的に示す図。左図の黄色い領域が半径が  $a$  である導電性フィラメントであり、LRS においては一様であると仮定している。その周囲の赤い領域は  $Ta_2O_{5-\delta}$  層であり、右図に示すように導電性フィラメント内部に比べて酸素欠陥濃度 ( $N_0(V_0)$ ) が低く、従って酸素濃度 ( $N_0(O)$ ) が高い。データ保持中に置いては、右図に示した酸素濃度勾配により導電性フィラメントの側壁から酸素イオンが拡散し、導電性フィラメント内部の  $N_0(V_0)$  が減少していく。この酸素拡散に従うリテンションモデルでは導電性フィラメントの径が小さい場合にリテンション劣化しやすく、図 4.10 に示した結果とは相反する結果となる。

減少するものの不良には至らない。以上の考察に基づき、低電流駆動におけるリテンション不良は、 $D_{hop}$  が低くなったことにより生じる確率的なエラーであると判断した。

逆の見方をすれば、 $D_{hop}$  を高く保つことこそが、メモリアレイとして良好なりテンション特性を実現するために必須の要件である。これは図 4.11 に示す結果とも一致する。 $D_{hop}$  が高い場合には、パーコレーションパスの繋がりがより強くなる。この様子を図 4.14(a) と比較する形で、図 4.15(a) に模式的に示す。このように強いパーコレーションネットワークが構築されていることで、例え主要なパスがデータ保持中に断たれても、他のパスが繋がっていることにより、LRS を維持することが期待できる [図 4.15(b)]。

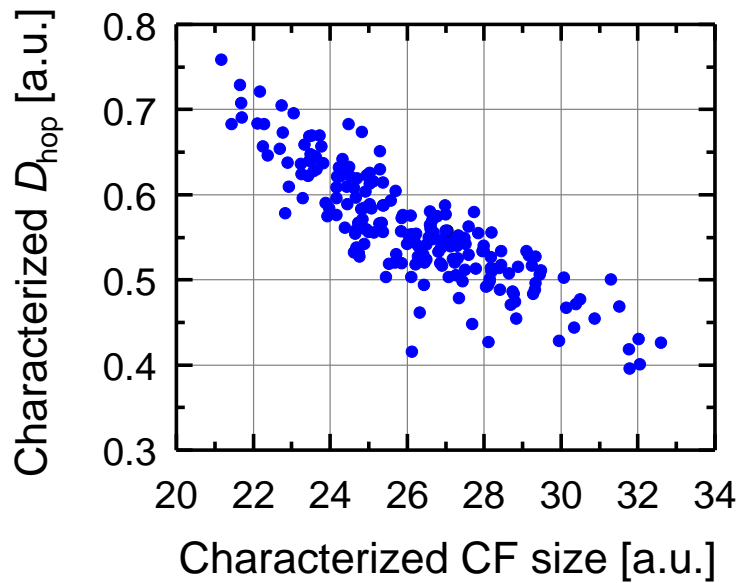


図 4.13: 同じ Set 条件における導電性フィラメントの径と  $D_{hop}$  との関係。両者は逆相関の関係にあり、フィラメント径が大きい場合には  $D_{hop}$  が低下する。このため、図 4.10 に示したように、大きなフィラメント径でリテンション不良が発生する。

## 4.5 導電性フィラメントの微細化

低電流駆動においても十分な  $D_{hop}$  を保つためには、導電性フィラメントを微細化することが必要不可欠であると考えた。この考え方を示したものを、図 4.16 に示す。駆動電流を下げたことで導電性フィラメント内の  $D_{hop}$  は低いものになっていたが、同じく低い Set 電流の元でも導電性フィラメントを小さくすることで  $D_{hop}$  は高くなるはずである。したがって、導電性フィラメントの微細化が実現できればリテンション特性は改善する。

導電性フィラメント自体は、フォーミング電圧 [7]、あるいはフォーミング時に流れる電流を抑制 [21] することで小さくできることが報告されている。一般的に酸化膜の膜厚を薄くすることで絶縁破壊電圧は下がるが [22-24]、ReRAM の場合は HRS における抵抗値が減少し、メモリウィンドウが小さくなる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5-δ</sub> 層の

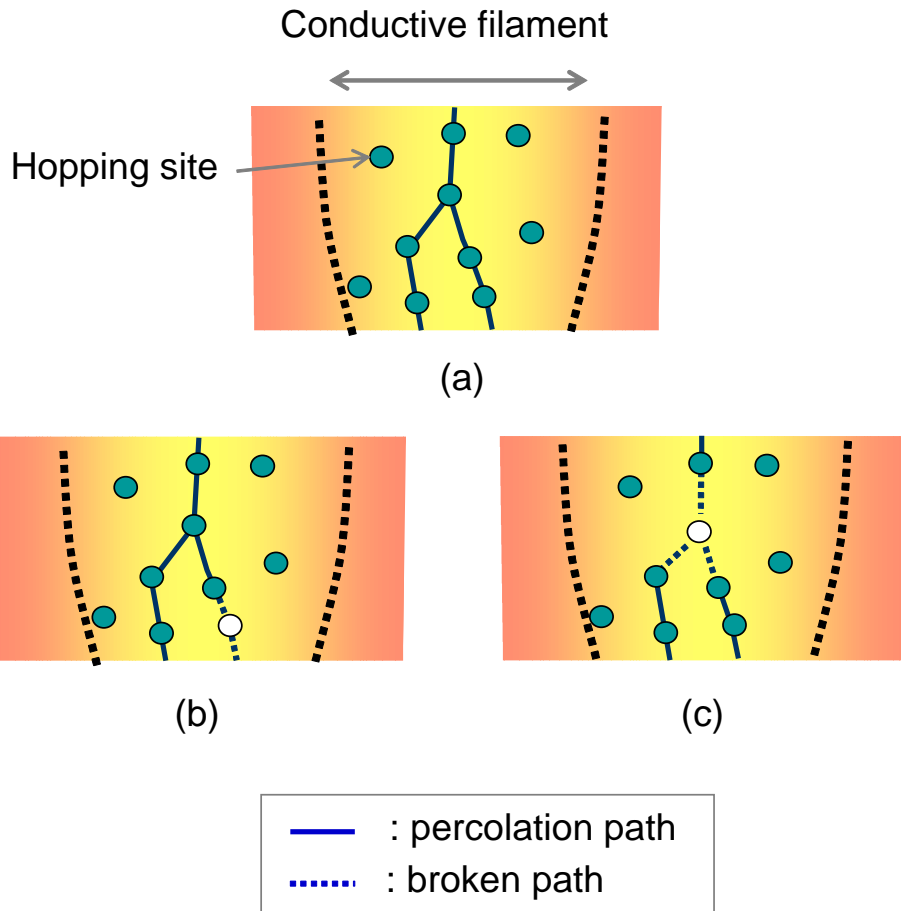


図 4.14: LRS におけるパーコレーションパスの模式図。実線と破線はそれぞれ、繋がったパスと破断したパスを意味する。白丸はリテンション中に酸素イオンの拡散などにより、パーコレーションパスが破断した箇所である。(a) リテンション前のパーコレーションパスの模式図。Set 電流を下げたことにより  $D_{hop}$  が低下し、パスの繋がりは弱いものとなっている。(b) リテンション中に最も主要なパスが切れた状態。読み出し電流が大幅に減少し、素子はフェイルビットとなる可能性がある。(c) パーコレーションパスの一つが破断したが、(b) で示したものよりも主要なパスでない。このため読み出し電流値の減少量は小さくなる。

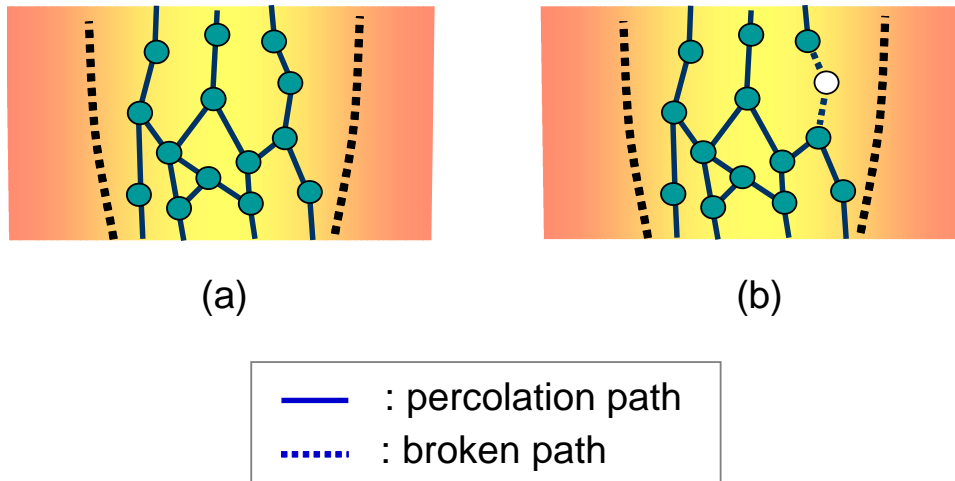


図 4.15: LRS におけるパーコレーションパスの模式図。実線と破線はそれぞれ、繋がったパスと破断したパスを意味する。白丸はリテンション中に拡散した酸素イオンにより、パーコレーションパスが破断した箇所である。(a) 高い  $D_{\text{hop}}$  により実現される、強固なパーコレーションパス。(b) 主要なパスの一つがリテンション中に酸素イオンが拡散することなどにより破断した様子。しかしながら、他のパスが繋がっているおかげで、この素子は LRS を維持する。

膜厚を保ったままフォーミング電圧を下げるため、2ステップフォーミング法を新たに採用した。図 4.17(a) はこのフォーミング法におけるパルス  $V$ - $R$  曲線を、従来のフォーミングと比較したものである。2ステップフォーミング法では、まず Reset と同じ極性である正の電圧を印加する。Step 1 で正極性の電圧を印加することで、抵抗変化素子の抵抗値は初期状態から大幅に下がるが、HRS の抵抗値を維持する。抵抗値の減少は、図 4.17(b) に示すように、正電圧の印加で  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層中に多数の酸素欠損が形成されたためであると考えられる。続く Step 2 において、導電性フィラメントを形成するための負の電圧を印加し、フォーミングを完了する。正の電圧を先に印加することで、100 ns の短いパルス幅でも 2.6 V から 1.1 V にフォーミング電圧を低減することに成功した。また、EBAC 法 [25] で観察した、2ステップフォーミング手法導入前後での導電性フィラメントの比較を図 4.18 に

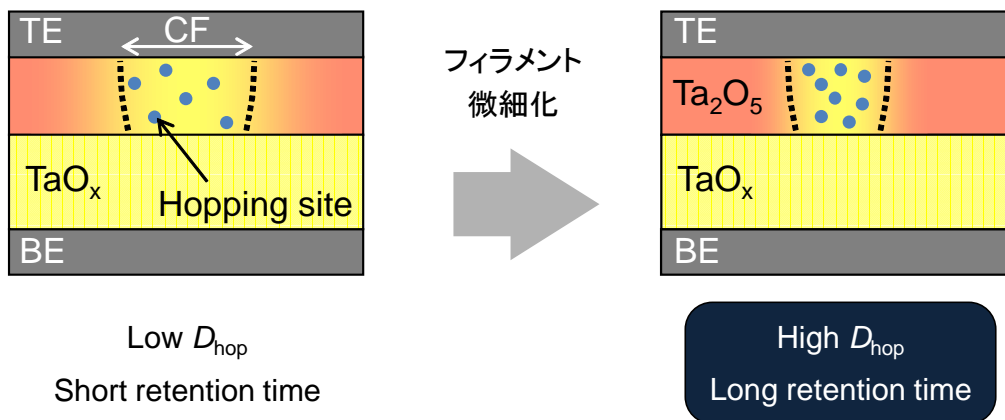
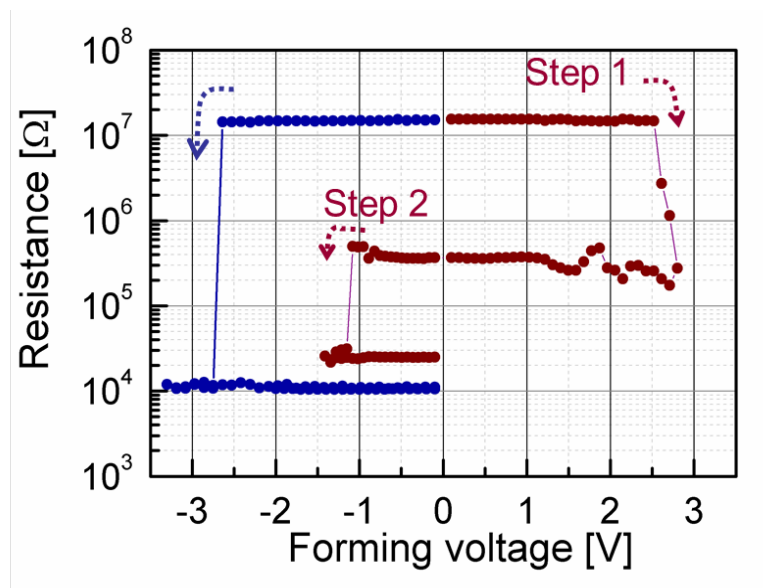


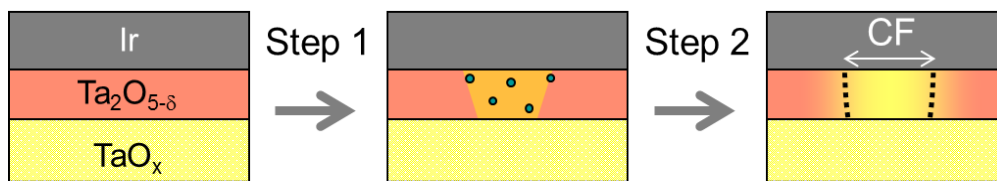
図 4.16: 導電性フィラメント微細化の考え方を説明する図。低電流駆動においてはより微細なフィラメントを形成しなければならない。これにより導電性フィラメント内のホッピングサイト密度を高く保つことができ、リテンション特性の改善に繋がると考えた。

示す。従来のフォーミング法 [図 4.18(a)] に比べて、導電性フィラメント領域は小さくなっていることが確認できる [図 4.18(b)]。

導電性フィラメントの微細化のもう一つの手段として、 $\text{TaO}_x$  層の酸素含有率を調整した。導電性フィラメントの直下に存在する  $\text{TaO}_x$  層は、フォーミング工程において負荷抵抗として機能する。第 3 章の図 3.2 で示したように、 $\text{TaO}_x$  のバルク抵抗率はその酸素含有率に依存し、反応性スパッタ時の酸素流量を変えることで  $\text{TaO}_x$  層の負荷抵抗を制御することができる。図 4.19 はフォーミング電流の  $\text{TaO}_x$  層の酸素含有率に対する依存性である。狙い通り高い  $\text{TaO}_x$  層を用いることで、フォーミング電流を低減することに成功した。また、これにより微細な導電性フィラメントが得られることが確認でき (図 4.20)、明らかに  $\text{TaO}_x$  層の酸素含有率に応じて  $\phi$  が小さくなっている。図 4.20 に合わせて示した、同じ駆動電流 (80  $\mu\text{A}$ ) での  $D_{\text{hop}}$  を見ると、導電性フィラメントを微細化することで高い  $D_{\text{hop}}$  が実現できたことが確認できる。この結果から、 $x = 1.5$  である  $\text{TaO}_x$  を用いた 1T1R メモリアレイを作成し、フィラメントスケーリングの考え方が成立するかの検証を行っ



(a)



(b)

図 4.17: 2ステップフォーミング法におけるパルス  $V$ - $R$  曲線 (赤線) と、従来のフォーミング法 (青線) との比較 (a) ステップ 1 において正の電圧を印加することで、導電性フィラメントを形成するステップ 2 の電圧を低減している。2ステップフォーミングにおける  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層の変化の模式図 (b)。Step 1 における正電圧印加により、 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層中に欠陥が形成される。この段階では導電性フィラメントの形成に十分な欠陥数とはなっていない。Step 2 における負電圧印加で多数の酸素欠陥が形成され、導電性フィラメントが形成される。



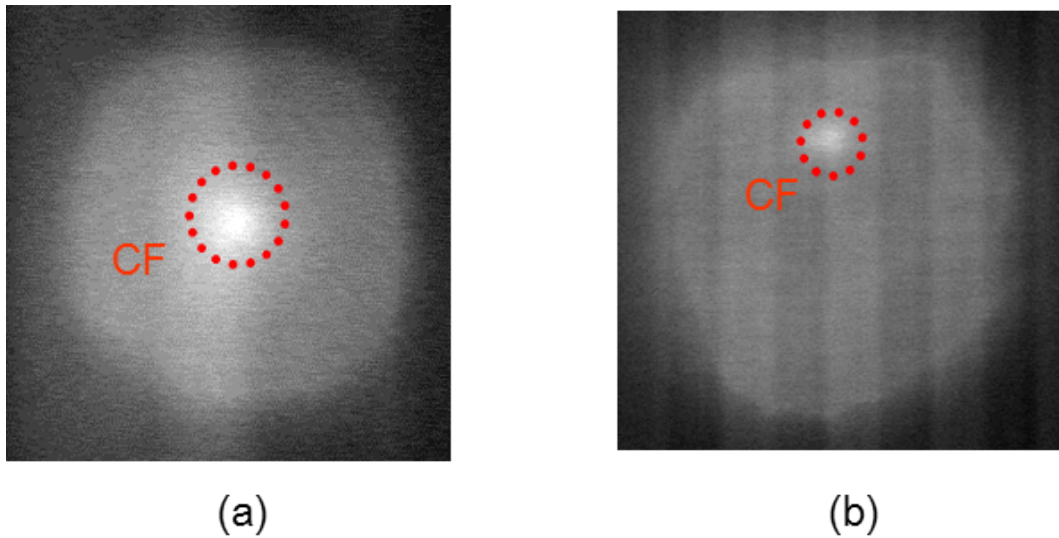


図 4.18: 従来のフォーミング法で形成した導電性フィラメント (CF) と (a)、2ステップフォーミング法により形成した導電性フィラメント (b) の EBAC 像による観察結果。2ステップフォーミング法を用いることで微細な導電性フィラメントが得られることを確認した。

た。以下に示すリテンション特性の評価に用いた ReRAM の製造方法は、 $\text{TaO}_x$  の酸素含有率以外は全く同じであり、第 3 章に示した通りである。

## 4.6 微細な導電性フィラメントでのリテンション特性

2ステップフォーミング法と負荷抵抗の制御により導電性フィラメントを微細化したことによる、リテンション特性の改善効果を示す。本章の冒頭における評価と同様に 1 kbit の 1T1R 型メモリアレイを用い、 $160 \mu\text{A}$  と  $80 \mu\text{A}$  の低い駆動電流で動作させ、 $150^\circ\text{C}$  の温度におけるリテンション特性を評価した。

まず、図 4.21 に  $160 \mu\text{A}$  で駆動した 1T1R アレイの、LRS におけるリテンション特性を示す。 $160 \mu\text{A}$  で駆動させたときの読み出し電流値の中央値は  $35 \mu\text{A}$  であり、300 時間保持した後には  $32 \mu\text{A}$  となった。この読み出し電流の減少は図 4.12

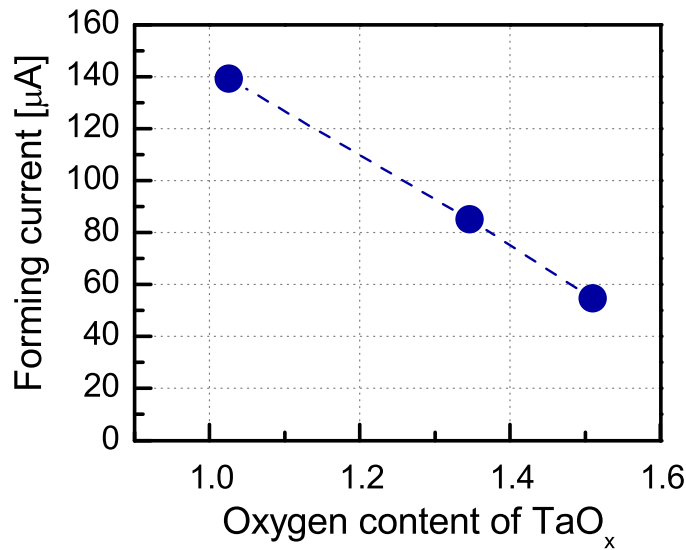


図 4.19: フォーミング電流の TaO<sub>x</sub> 層の酸素含有率に対する依存性。TaO<sub>x</sub> 層の酸素含有率を高くすることで、フォーミング電流を低減した。

で示した、導電性フィラメント周囲からの酸素拡散によるものである。課題であったフェイルビットに着目してみると、図 4.3 と比較して同等の駆動電流であるにも関わらず発生していないことがわかる。さらに駆動電流を下げて 80 μA で駆動させた場合でも、図 4.21 と同様読み出し電流の中央値は 22 μA から 19 μA に減少したものの、データ保持中に読み出し電流が大きく劣化するフェイルビットの発生は見られない (図 4.22)。この結果、150 °C、500 時間以上の良好なリテンション特性を示している。

また、リテンション寿命予測に用いられる活性化エネルギー ( $E_a$ ) は、TaO<sub>x</sub> を用いた ReRAM の場合 1.23 eV であることが報告されている [7]。リテンション時間 ( $t_R$ ) の温度 ( $T$ ) に対する依存性はアレニウスの式により表されるため、測定した温度以外での保持時間を推定することができる。

$$t_R = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

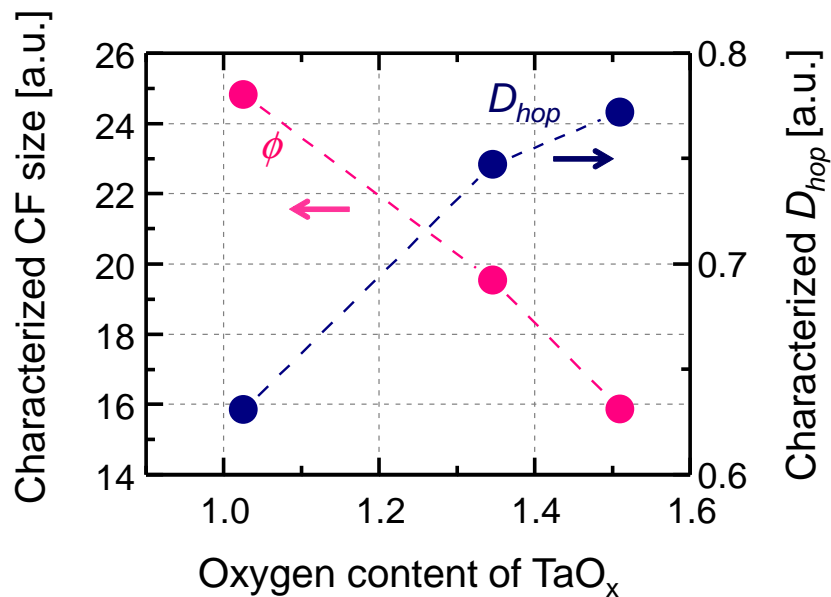


図 4.20: フィラメント特性と TaO<sub>x</sub> 層の組成の関係を示す図。TaO<sub>x</sub> 層の酸素含有率を高くしてフォーミング電流を下げた結果、導電性フィラメントを微細化することができた。また、これにより同じ Set 条件においても  $D_{hop}$  を高くなることが確認できる。なお、本結果を得るために 2 ステップフォーミング法を適用している。

$k_B$  はボルツマン定数である。一般には製品の保証温度よりも高い温度で評価し、低い方に外挿する方式が採用される。この活性化エネルギーを用いて算出すると、150 °C で 500 時間のデータ保持時間は、85 °C の温度下で 26 年に相当する。これはリテンション保証期間の目安の一つである、85 °C で 10 年を上回る特性である。以上の取り組みにより、導電性フィラメントを微細化し高い  $D_{hop}$  を保つことで、低電流駆動におけるリテンション特性を大幅に改善することに成功した。この結果は、提唱したフィラメントスケーリングの考え方の確からしさを保証するものである。

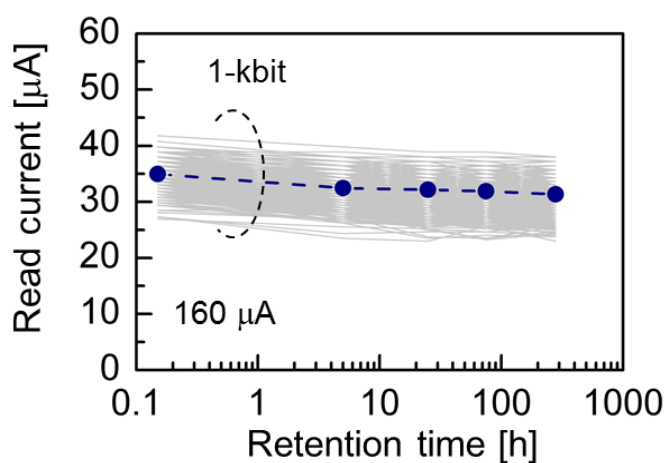


図 4.21: 導電性フィラメント微細化後の、160  $\mu\text{A}$  の Set 電流で駆動した 1 kbit の 1T1R 型アレイの 150  $^{\circ}\text{C}$  におけるリテンション特性。図 4.3 における条件と同等の Set 電流であるにもかかわらず、フェイルビットは発生していない。

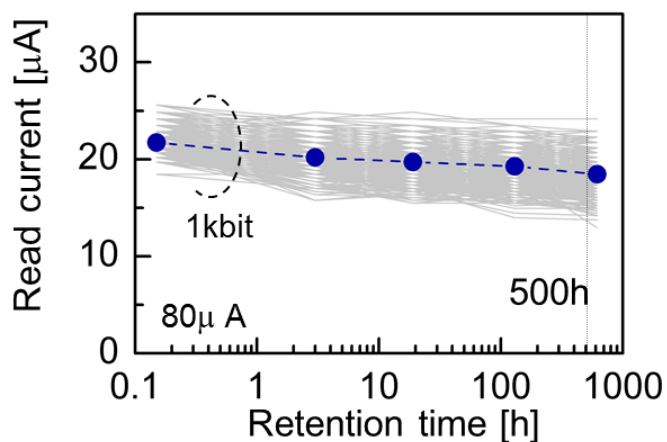


図 4.22: 導電性フィラメント微細化後の、80  $\mu\text{A}$  の Set 電流で駆動した 1 kbit の 1T1R 型アレイの 150  $^{\circ}\text{C}$  におけるリテンション特性。500 時間すべての素子は LRS を維持しており、フィラメント微細化により高い  $D_{\text{hop}}$  を実現することで、リテンション特性を改善した。

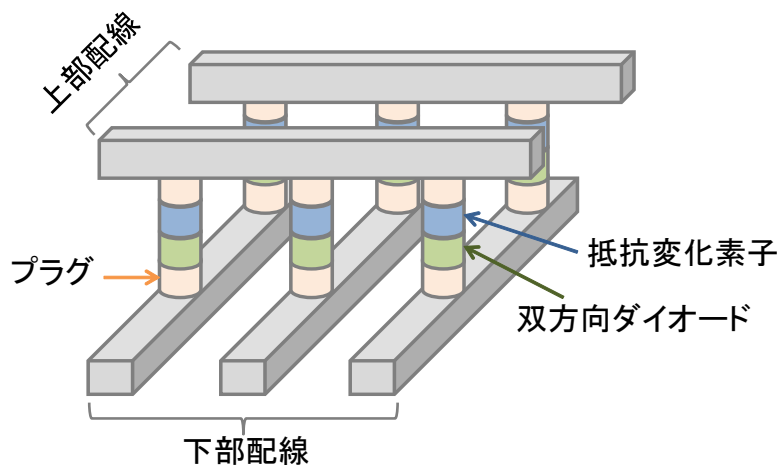


図 4.23: クロスポイント型 ReRAM のアレイ構造の模式図。交差する上下配線の交点に抵抗変化素子が配置される。非選択の素子へのリーク電流抑制のため、抵抗変化素子と直列に双方向ダイオードを接続する。このため、抵抗変化素子と双方向ダイオードの面積はほぼ同じとなる。

## 4.7 スケーリングに対する見通し

本章の最後に、提案した導電性フィラメントのスケーリングの考え方に基づき、ReRAM がどこまで微細化できるかについての考察した結果を述べる。大容量 ReRAM のためのメモリアーキテクチャとして、図 4.23 に示したクロスポイント型構造を採用することが想定されている [2]。交差する複数の上下配線の交点に抵抗変化素子を配置することで、メモリの高密度化が実現できる。また、同じ構造を上積み上げていくことで、面積一定のまま容量を向上させることが可能である。

このクロスポイント型構造を適用する場合、配線間のリーク電流を抑制するために抵抗変化素子と直列に双方向ダイオードを配置する必要がある。これは、対象とする抵抗変化素子の周囲にある素子を介して電流がバイパスし、読み出しや書き込みのエラーが発生してしまうためである。双方向ダイオードにはこうしたリーク電流を抑制する効果がある。図 4.23 から明らかなように、抵抗変化素子と双方向ダイオードはほぼ同じ面積となる。バイポーラ型 ReRAM との組み合わせに適し

た双方向ダイオードにはいくつかの機能の異なるものが提案されており、ショットキー特性を利用したもの [2,26]、金属-絶縁体転移を利用したもの [27,28]、電解質へのイオン拡散を利用したもの [29]、オボニック閾値スイッチを用いたもの [30,31] などがある。ReRAM のスケーリングを考えた時には、一般に 10 nm 径の素子に対して 10  $\mu$ A の駆動電流を少なくとも達成する必要があると考えられている。この場合、双方向ダイオードには 3.2 MA/cm<sup>2</sup> の電流密度が要求されるが、近年ではこれを上回る実力を持つものが報告されている [28–31] 従って、スケーリングに対する見通しを立てるに当たり、各素子サイズにおける双方向ダイオードの電流駆動能力を考慮し、その電流で ReRAM のリテンション特性が保証できるかを考える必要がある。

これについて例示したものを、図 4.24 に示す。青線は各セルサイズにおける 3.2 MA/cm<sup>2</sup> の電流密度の双方向ダイオードの電流駆動能力である。本章の冒頭では ReRAM のリテンション特性を保証するために、280  $\mu$ A が必要であった。図 4.24 から明らかなように、この電流では素子サイズを 100 nm 以下に縮小できない。今、導電性フィラメントの微細化により、80  $\mu$ A の電流でもリテンション特性を保証することに成功した。この結果、同様に図 4.24 から、素子サイズを 50 nm より小さくできるようになったことが確認できる。1bit の素子が 100 nm 以下まで微細化することが可能であるという、その根拠となる結果を実証できた意義は大きい。

現段階では 50 nm まではスケーリング可能ということが言えるが、さらにどこまで素子サイズを小さくしていくことが可能かについても考察した。このために、いくつかの前提条件を置いた。一つ目はホッピングサイト密度一定としたことである。図 4.11 からは、どの駆動電流においてもホッピングサイトの密度を高く保つ必要があることを見出した。駆動電流を 80  $\mu$ A 以下とした場合でも、この密度を保っていればリテンション特性を維持すると仮定した。二つ目にこのホッピングサイトが酸素欠損 ( $V_O$ ) であるとした。LRS においては導電性フィラメントは Ta<sub>2</sub>O<sub>5- $\delta$</sub>  が還元された状態であり、この仮定は概ね妥当であると考えている。三つ目は、Wei らにより報告されたランダム抵抗ネットワークモデルに基づいて、導電性フィラメントの径を決定したことである [17]。このシミュレーションに用いた酸素欠損からなるランダム抵抗ネットワークを図 4.25 に示す。詳細は本章の 4.3 節で説明したものと同一であるため省略するが、ホッピング-パーコレーション伝

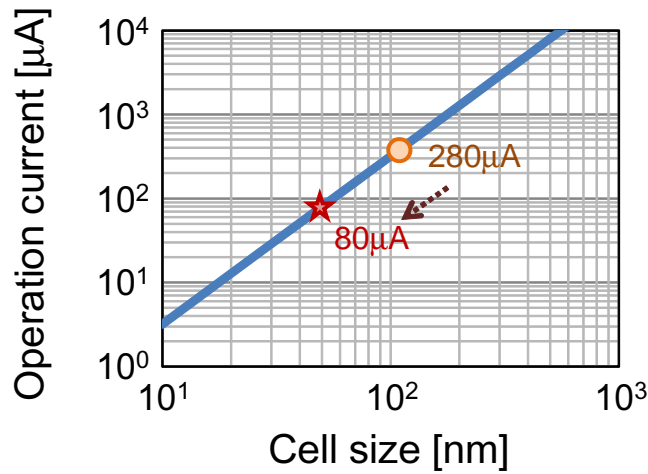


図 4.24: 電流密度 ( $3.2 \text{ MA/cm}^2$ ) から算出した、双方向ダイオードの電流駆動能力の面積依存性 (青線)。本章の冒頭の駆動電力では素子を  $100 \text{ nm}$  以下とすることができなかったが、導電性フィラメントの微細化により、 $50 \text{ nm}$  の素子サイズまで微細化可能となった (星印)。

導のシミュレーション結果からは、図 4.25 における  $V_O$  間の距離が  $0.69 \text{ nm}$  であると得られる。また、図 4.22 で示したりテンション特性を実証した結果に対して、図 4.25 の各格子点上に酸素欠損が  $0.7$  の確率で存在する必要がある、この時の導電性フィラメントの径が  $17.2 \text{ nm}$  であることが導出される [16]。なお、このモデルにおいては図 4.25 の格子点上に酸素欠損が存在する確率が  $1$ 、すなわちすべて酸素欠損となるところがホッピング伝導となり得る限界点であり、これ以上酸素欠損が増えると Ta-Ta 結合による金属伝導が支配的になると考えている。

この仮定に基づきホッピングサイト密度 (ここでは酸素欠陥密度) 一定とした場合の、駆動電流と導電性フィラメントの関係を図 4.26 に示す。ReRAM のさらなるスケールアップを考え素子サイズを  $20 \text{ nm}$  より小さくするためには、フィラメント径を  $8.6 \text{ nm}$  にまで微細化する必要がある。図 4.26 に導電性フィラメントのサイズと合わせて、ホッピングの距離とサイト占有確率から見積もった導電性フィラメント内の酸素欠陥の数を示す。導電性フィラメントの径が  $8.6 \text{ nm}$  のとき、その

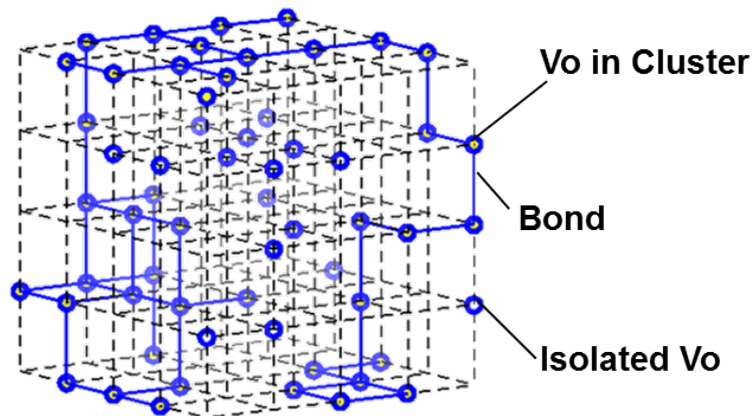


図 4.25: ランダム抵抗ネットワークの模式図 [16,17]。図 4.22 に示したリテンション特性に必要な、各格子上に酸素欠損  $V_O$  が存在する確率は 0.7 である。また、Bond はランダム抵抗ネットワークを構築する抵抗器の最少単位であり、その長さ (すなわち、 $V_O$  間の距離) は 0.69 nm である。格子上には伝導には寄与しない孤立した酸素欠損 (Isolated  $V_O$ ) も存在する。

中には 400 個程度の酸素欠陥が形成されていると算出された。これまではホッピングサイトの密度にのみ着目してきたが、20 nm 以下の微細化を狙い駆動電流を 10  $\mu\text{A}$  以下に下げる場合には、欠陥の数にも注意を払う必要がある。5  $\mu\text{A}$  以下の動作電流ではフィラメント内の酸素欠陥の数は数 10 個となり、このような少数の欠陥を酸化/還元で制御するには困難が予想されるためである。

本論文を執筆している時点では ReRAM のスケーリングがどこまで成立するかの実証にまでは至れていないが、本章に示した結果からは半導体の微細化限界、すなわち 10 数 nm まで素子サイズを小さくするためには、欠陥制御の技術が要求されると予測される。今後は定量的な導電性フィラメントの径や欠陥数の見積もり精度の向上に加えて、リテンション特性と合わせたスケーリングの実証を行っていききたい。



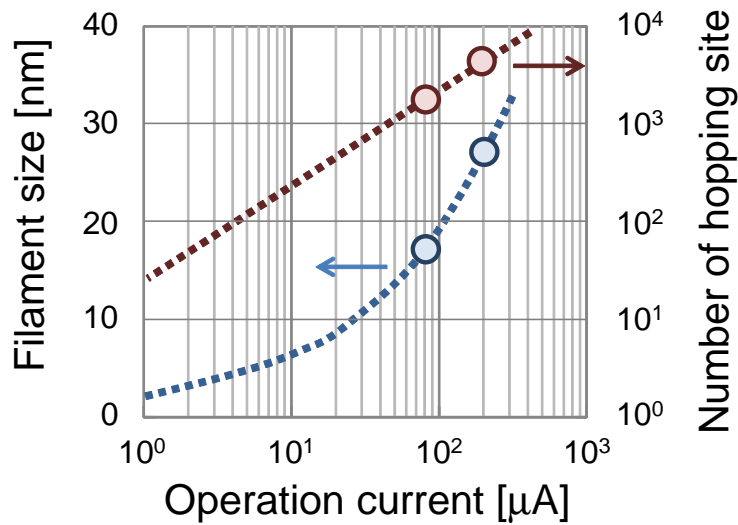


図 4.26: ランダム抵抗ネットワークを用いたシミュレーションを基に導出した、駆動電流に対する導電性フィラメントのあるべきサイズを示す図である。合わせて、導電性フィラメント内に含まれる欠陥の数(ホッピングサイトの数)を示している。  
●は実際にシミュレーションにより導出した点であり、破線はこれをもとに外挿したものである。低電流化を進めるにつれ導電性フィラメント内のホッピングサイト数が減少していく。1  $\mu\text{A}$  以下の駆動電流が要求される用途では、フィラメント内の欠陥の数が極めて少なくなり、ReRAM 以外のメモリを用いた方が適切であることを示す結果である。

## 4.8 まとめ

本章では半導体のスケーリング則に乗らない ReRAM における、導電性フィラメントの微細化についての考え方について示した。すなわち、低電流駆動と良好なりテンション特性を両立するためには、導電性フィラメント自体を微細化することで、高いホッピングサイト密度を保たなければならない。これが ReRAM 量産化に必須となるリテンション特性を保證の鍵となった、フィラメントサイズの制御についての考え方である。導電性フィラメントの微細化は、2ステップフォーミング法の導入と  $\text{TaO}_x$  の負荷特性の制御により、フォーミングの電圧と電流を下

げることによって実現した。実際に微細化された導電性フィラメントでは、80  $\mu\text{A}$  の低電流でも良好なリテンション特性を示すことを確認し、導電性フィラメントのスケーリングの考え方が正しいことを実証した。

最後に、提唱した導電性フィラメントのスケーリングの考え方にに基づき、ReRAMの微細化に対する見通しについて考察した。素子サイズを20 nmまで微細化するためには、導電性フィラメントの径を8.6 nmまで小さくする必要があり、これは現実的に不可能ではないと考えている。ただし、さらなる低電流化を図りスケーリングを進展させた場合には、導電性フィラメント内のホッピングサイトの数そのものが少なくなっていく。これまで取り組んできた電流域ではホッピングサイトの密度にのみ注意を払えばよかったのだが、微細化を進めるにつれ欠陥数制御の壁に当るであろうことが、フィラメントスケーリングの考え方から予測される。

## 引用文献

- [1] M.-C. Wu, Y.-W. Lin, W.-Y. Jang, C.-H. Lin, and T.-Y. Tseng: *Electron Device Lett.* **32** (2011) 1026.
- [2] A. Kawahara, R. Azuma, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Kato, K. Tanabe, T. Nakamura, Y. Sumimoto, N. Yamada, N. Nakai, S. Sakamoto, Y. Hayakawa, K. Tsuji, S. Yoneda, A. Himeno, K.-I. Origasa, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, and K. Aono: in *Proc. Int. Solid-State Circuits Conf.*, 2012, p. 432.
- [3] J. Yi, H. Choi, S. Lee, J. Lee, D. Son, S. Lee, S. Hwang, S. Song, J. Park, S. Kim, W. Kim, J.-Y. Kim, S. Lee, J. Moon, J. You, M. Joo, J. Roh, S. Park, S.-W. Chung, J. Lee, and S.-J. Hong: *VLSI Tech. Dig.*, 2011, p. 48.
- [4] M. J. Kim, I. G. Baek, Y. H. Ha, S. J. Baik, J. H. Kim, D. J. Seong, S. J. Kim, Y. H. Kwon, C. R. Lim, H. K. Park, D. Gilmer, P. Kirsch, R. Jammy, Y. G. Shin, S. Choi and C. Chung: *IEDM Tech. Dig.*, 2010, p. 19.3.
- [5] T. Ninomiya, T. Takagi, Z. Wei, S. Muraoka, R. Yasuhara, K. Katayama, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Kato, Y. Kawashima, S. Ito, T. Mikawa, K. Shimakawa and K. Aono: *VLSI Tech. Dig.*, 2012, p. 73.
- [6] T. Ninomiya, Z. Wei, S. Muraoka, R. Yasuhara, K. Katayama, and Takeshi Takagi: *IEEE Trans. Electron Devices* **60** (2013) 1384.
- [7] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: *IEDM Tech. Dig.*, 2011, p. 721.
- [8] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, K. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: *IEDM Tech. Dig.*, 2008, p. 293.

- [9] N.F. Mott and E.A.Davis: *Electronic Processing in Non-crystalline Materials*, 2nd ed., Oxford University Press, pp. 33-36 (1979)
- [10] S. Yu, X. Guan, and H.-S. P. Wong: *IEDM Tech. Dig.*, 2011, p. 17.3.1.
- [11] H. Bottger, V. V. Bryksin, *Hopping Conduction in solids* , Verlags-gesellschaft, Weinheim, Germany, 1985.
- [12] Y. M. Strelniker, S. Havlin, R. Berkovits, and A. Frydman: *Phys. Rev. E*, **72** (2005) 016121.
- [13] Y. M. Strelniker: *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 153407.
- [14] Y. M. Strelniker, R. Berkovits, A. Frydman, and S. Havlin: *Phys. Rev. E* **69** (2004) 065105.
- [15] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, 1994.
- [16] Z. Wei, R. Yasuhara, K. Katayama, T. Mikawa, T. Ninomiya, and S. Muraoka: in *Proc. IEEE Int. Symp. Circuits and Systems*, 2014, p. 842.
- [17] Z. Wei, K. Katayama, S. Muraoka, R. Yasuhara, T. Mikawa, K. Eriguchi: in *Proc. IEEE Int. Reliability Physics Symp.*, 2015, p. 5B.4.1.
- [18] 独立行政法人物質・材料研究機構 AtomWork <http://crystdb.nims.go.jp/>
- [19] *J. Am. Stat. Assoc.* **62** (1967) 399.
- [20] S. Muraoka, T. Ninomiya, Z. Wei, K. Katayama, R. Yasuhara, and T. Takagi: *VLSI Tech. Dig.*, 2013 p. 62.
- [21] B. Butcher, S. Koveshnikov, D. C. Gilmer, G. Bersuker, M. G. Sung, A. Kalantarian, C. Park, R. Geer, Y. Nishi, P. D. Kirsch, and R. Jammy: in *Proc. Integr. Rel. Workshop Final Rep.*, 2011, p. 146.
- [22] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: *IEDM Tech. Dig.*, 2008, p. 297.
- [23] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 035105.
- [24] C. Walczyk, C. Wenger, R. Sohal, M. Lukosius, A. Fox, J. Dabrowski, D. Wolansky, B. Tillack, H. J. Mussig, and T. Schroeder: *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 114103.

- [25] K. Dickson, G. Lange, K. Erington, and J. Ybarra: Proc. Int. Symp. Testing and Failure Analysis, 2010, p. 413.
- [26] J.-J. Huang, Y.-M. Tseng, W.-C. Luo, C.-W. Hsu, and T.-H. Hou: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 733.
- [27] C. R. Cho, S. I. Cho, S. Vadim, R. Jung, and I. Yoo: Thin Solid Films **495** (2006) 375.
- [28] S. Kim, J. Park, J. Woo, C. Cho, W. Lee, J. Shin, G. Choi, S. Park, D. Lee, B. H. Lee, and H. Hwang: Microelectronic Engineering **107** (2013) 33.
- [29] K. Gopalakrishnan, R. S. Shenoy, C. T. Rettner, K. Virwani, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. W. Burr, A. Kellock, R. S. King, K. Nguyen, A. N. Bowers, M. Jurich, B. Jackson, A. M. Friz, T. Topuria, P. M. Rice, and B. N. Kurdi: VLSI Tech Dig., 2010, p. 205.
- [30] W. Czubyj, S. J. Hudgens: Electronic Materials Letters **8** (2012) 157.
- [31] D. C. Kau, S. Tang, I. V. Karpov, R. Dodge, B. Klehn, J. A. Kalb, J. Strand, A. Diaz, N. Leung, J. Wu, S. Lee, T. Langtry, K.-W. Chang, C. Papagianni, J. Lee, J. Hirst, S. Erra, E. Flores, N. Righos, H. Castro, and G. Spadin: IEDM Tech. Dig., 2009, p. 617.

# 第5章 多数回書き換え後の リテンション特性

## 5.1 はじめに

第4章では低電流駆動におけるデータ保持中のフェイルビット課題に取り組み、導電性フィラメントを微細化することでリテンション特性を改善できることを見出した。ReRAMを高信頼性を有するメモリとして実使用するためには、もう一つ解決しなければならない条件がある。すなわち、多数回書き換え後のリテンション特性の劣化であり、 $\text{HfO}_x$ を用いたReRAMでは $10^6$ 回書き換えた後にフェイルビットが発生することがChenらにより報告されている [1]。抵抗変化層に用いている材料は異なるが、 $\text{TaO}_x$ においても全く同様の傾向が見られる。

本章では多数回の書き換えを行った後におけるリテンション特性を改善するために、サイクリング動作中のフィラメント特性の変化について調べた。まず、書き換えを繰り返し行うことで導電性フィラメントの径が拡大してしまい、このために $D_{\text{hop}}$ が減少してしまうことを突き止めた。前章で明らかにしたように、低い $D_{\text{hop}}$ の場合にはLRSでのフェイルビットが発生してしまうのである。この拡大挙動が、ジュール熱による導電性フィラメント周囲からの酸素イオン拡散によるものであると考え、モデルの妥当性を計算により得られるフィラメント径の拡大量と拡散距離とを比較することで検証した。最後に、駆動条件を最適化することで導電性フィラメントの拡大を抑制し、サイクル動作後においても良好なリテンション特性を実現した [2,3]。

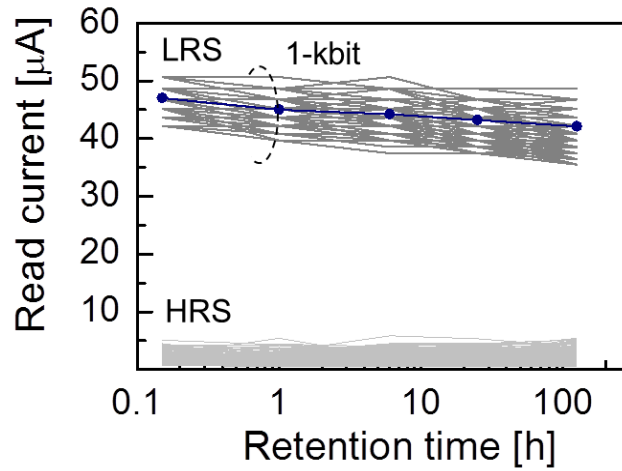


図 5.1: 1000 回の抵抗変化動作後における、1 kbit メモリアレイの 175 °C リテンション特性。Set 電流は 180  $\mu\text{A}$  であり、第 4 章で説明した導電性フィラメントの微細化により、良好なりテンション特性を示す。

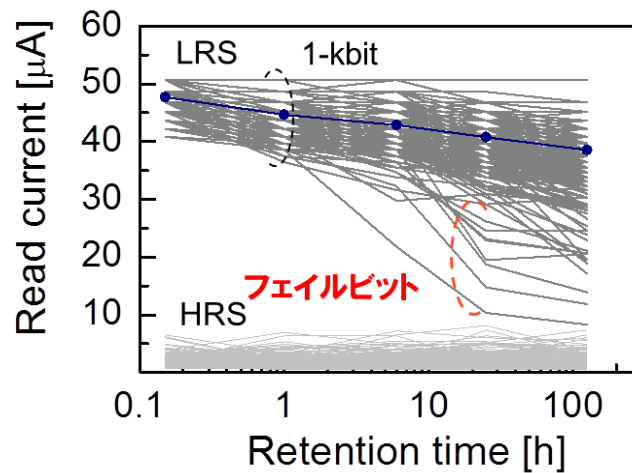


図 5.2:  $10^5$  回の抵抗変化動作後における、1 kbit メモリアレイの 175 °C リテンション特性。多数回書き換えた後では LRS におけるフェイルビットが発生し、リテンション特性は著しく劣化する。

## 5.2 リテンション特性の書き換え回数依存

前述のように TaO<sub>x</sub> を用いた ReRAM でもサイクリング動作後のリテンション不良が確認された。図 5.1、図 5.2 はそれぞれ 10<sup>3</sup>、10<sup>5</sup> 回の抵抗変化動作後における、1T1R 型アレイの 175 °C におけるリテンション特性である。繰り返し動作時の Reset/Set パルスの条件はそれぞれ、+2.4 V/50 ns、− 2.6 V/100 ns とした。10<sup>3</sup> 回後では 100 時間を超える良好なリテンション特性を示しており、すべての素子が LRS を維持していることが確認できる。他方、10<sup>5</sup> 回後のリテンション特性では、保持中に大きく読み出し電流値が減少する素子の発生が見られる。

このようなフェイルビットの発生挙動は、第 4 章にて説明した低電流駆動におけるリテンション特性劣化と同様の現象である。また、抵抗変化材料に依存せず見られることから [1]、フィラメント動作する ReRAM に共通の課題であると言える。

## 5.3 繰り返し動作中のフィラメント径拡大

このようなサイクリング動作後のリテンション不良は、導電性フィラメントの拡大により説明できる。図 5.3 は第 4 章で示した導電性フィラメントのキャラクターゼーション手法に基づき得た導電性フィラメントの径と  $D_{hop}$  の、サイクリング回数に対する依存性である。フィラメント径はサイクリングが進むにつれ拡大していき、同じ駆動電流下では  $D_{hop}$  は導電性フィラメントの径に依存するため、結果としてサイクル中に  $D_{hop}$  減少する。図 5.2 に見られるようなフェイルビットは、 $D_{hop}$  の低下により引き起こされることを第 4 章で説明した。このように、パルスサイクル中のフィラメント径の拡大が、10<sup>5</sup> 回後のリテンション特性の劣化の原因である。

また、導電性フィラメントの拡大を直接確認するために、EBAC による観察を行った (図 5.4)。EBAC の測定方法は第 3 章に示したのと同じであるためここでは省略するが、EBAC 像において白い箇所が抵抗値の低い領域である。図 5.4(a)、(b) は、それぞれ 10<sup>2</sup>、10<sup>5</sup> 回サイクル後の素子の EBAC 像である。矢印で示した導電性フィラメント箇所は、10<sup>5</sup> 回のパルスサイクルにより明らかに大きくなっている。より明確な比較を行うため、EBAC 像上に示した点線に沿って濃淡密度を



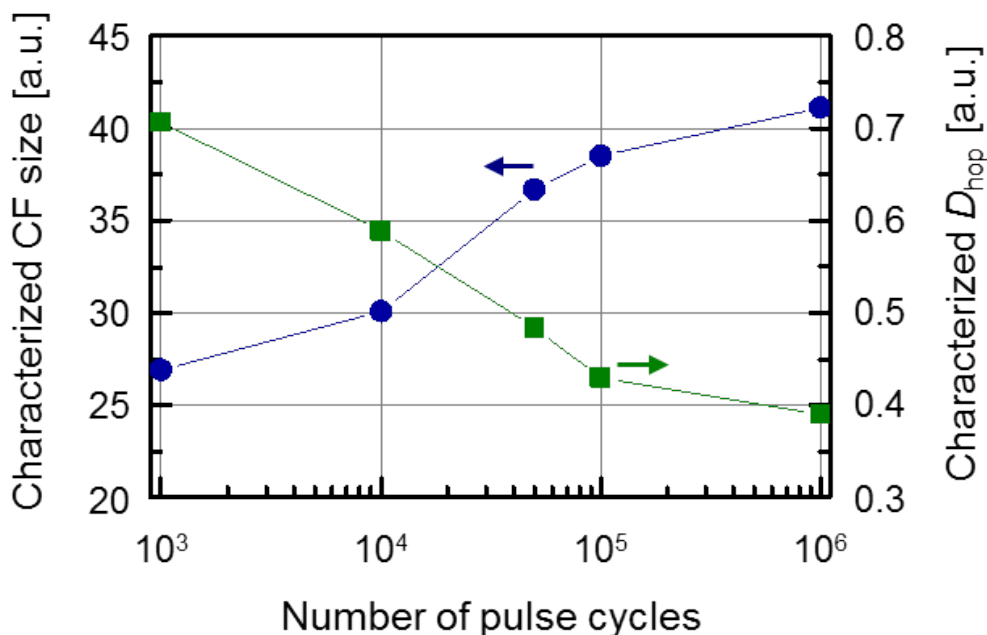


図 5.3: フィラメントキャラクタリゼーション手法により算出したフィラメント径と  $D_{hop}$  の、パルスサイクル回数に対する依存性。繰り返し動作中に導電性フィラメントが拡大することで、 $D_{hop}$  は次第に低くなっていく。この結果、 $10^6$  回後のサイクル動作後には LRS におけるリテンション不良が発生する。

抽出した結果を図 5.4(c) に示す。ここでは FWHM(full width at half maximum) を導電性フィラメント領域と見なしたが、2 倍程度に大きくなっていることがわかる。この EBAC 観察により、サイクル動作中に導電性フィラメントが広がることが裏付けられた。なお、EBAC 観察ではその分解能 (15 nm) と上部電極領域での電子線の広がりにより、導電性フィラメント領域を定量的に見積もることはできない。すなわち、図 5.4(c) に示した導電性フィラメント領域は、実際の径を示すものではないことに注意したい。

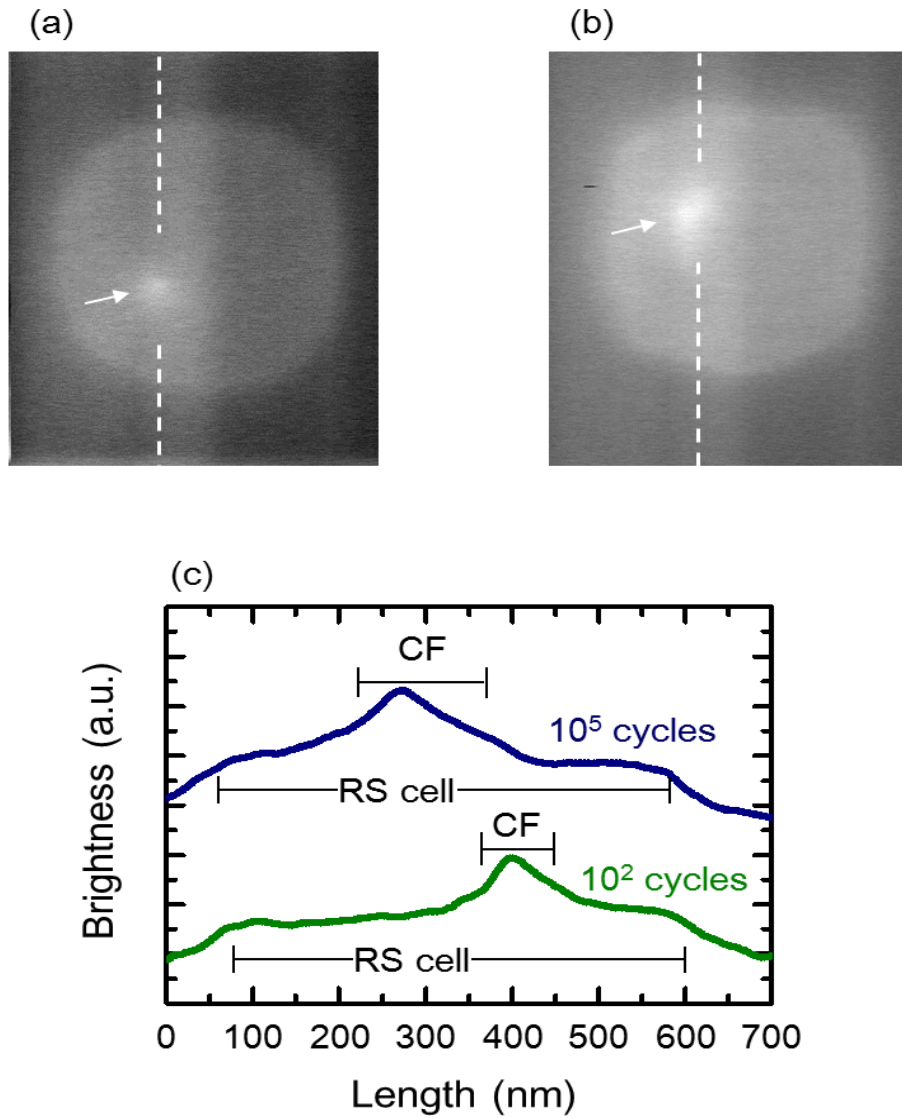


図 5.4:  $10^2$  のサイクル動作後 (a)、及び  $10^5$  のサイクル動作後 (b) における、抵抗変化素子の EBAC 像。(c) それぞれの EBAC 像中に示した白線に沿ってプロットしたコントラスト強度。導電性フィラメント (CF) 領域は、ピークの FWHM (Full Width at Half Maximum) から見積もった。サイクル動作に用いた Set/Reset パルスはそれぞれ、 $-2.5 \text{ V} / 50 \text{ ns}$  と  $+2.5 \text{ V} / 50 \text{ ns}$  である。導電性フィラメント領域は  $10^5$  回の繰り返し動作後に、明らかに大きくなっている。

## 5.4 フィラメント拡大モデル

このような導電性フィラメントの拡大の原因として、ジュール熱による酸素拡散によるモデルを考案した。抵抗変化動作の発現は、Set/Resetパルスの極性に依じた縦方向の酸素の移動に起因する [4,5]。導電性フィラメントの拡大について検討するに当り、新たに横方向への酸素の発熱による拡散を考慮した。抵抗変化動作中における導電性フィラメントの温度はジュール熱により上昇する [6,7]。このため、周囲の  $Ta_2O_{5-\delta}$  領域から導電性フィラメント方向に、酸素濃度勾配に従った酸素イオンの拡散が生じる。

特に、ジュール熱による温度上昇が最大となる Reset 動作に着目した。図 5.5(a) は  $TaO_x$  を用いた 1T1R セルの、 $I-V_{cell}$  特性の一例である。ここで、 $V_{cell}$  は印加した Set、Reset パルスの電圧ではなく、抵抗変化素子の両端の電圧である。 $V_{cell}$  について簡単な回路図を用いて説明したものを、図 5.5(b) に示しておく。Reset、Set パルスの電圧絶対値は 2.4 V で同じであるが、 $V_{cell}$  は Reset における方が大きい。これは HRS における抵抗変化素子の抵抗値が高いため、Reset においては MOS トランジスタに分配される電圧が相対的に小さくなるためである。さらに、HRS における  $I-V_{cell}$  の非線形性により、Reset の電流は Set 電流とほぼ同等の大きさとなる。Ielmini らにより報告されたジュール熱の式によれば、導電性フィラメント周囲の温度は次式で与えられる [8,9]

$$T = T_0 + R_{th} \times V_{cell} I \quad (5.1)$$

ここで、 $I$  は駆動電流、 $T_0$  は室温、 $R_{th}$  は有効熱抵抗である。式 5.1 において、 $V_{cell} I$  は導電性フィラメントに与えられる電力であり、Reset 動作において最大となる。

さらに Reset 動作中における温度上昇を検証するため、Sentaurus TCAD (technology computer aided design) パッケージを用いて温度上昇のシミュレーションを行った。こうした温度シミュレーションには  $TaO_x$  層などの熱パラメータが必要となるが、これらの材料に関する物性は報告されていない。そこで、3 オメガ法を用いて、複数の組成の  $TaO_x$ 、 $Ta_2O_{5-\delta}$ 、 $SiO_2$  薄膜の熱伝導率を測定した。得られた熱伝導率を表 5.1 にまとめて示す。この測定に当り、まずリファレンスとなる  $SiO_2$  薄膜の熱伝導率 (0.60 W/(m·K)) が、これまで報告されている数値の範囲内であることを確かめた [10,11]。この結果により、今回測定した熱伝導率が未知の

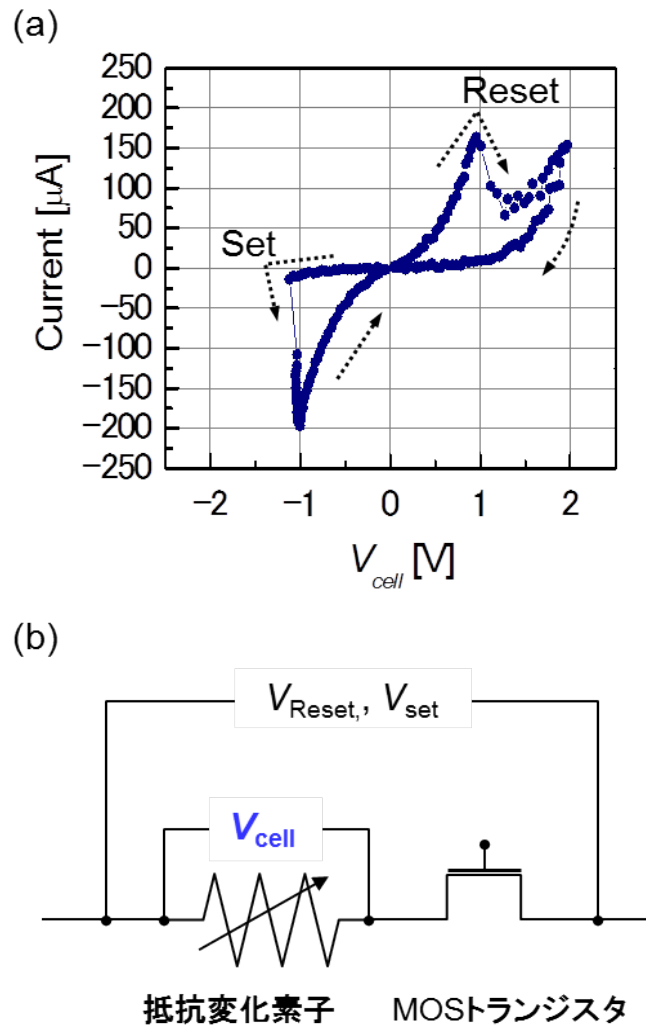


図 5.5: 1T1R セルの  $I - V_{cell}$  の一例 (a). 導電性フィラメントに与えられる電力は Reset 動作の時に最大となる。1T1R セルの簡便な回路図 (b)。  $V_{cell}$  は Reset、Set 電圧のうち、抵抗変化素子に分配される電圧となる。

材料においても、採用した 3 オメガ法により確からしい値が得られていると考えられる。表 5.1 に示した通り、 $\text{TaO}_x$  薄膜の熱伝導率はその酸素含有率に依存しており、酸素含有率が増えることで熱伝導率は低くなる。フィラメントが形成される  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層では、その熱伝導率の値は化学量論組成である  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と同等に小さ

表 5.1: 3 オメガ法により測定した熱伝導率と、4 端子測定法により得られた抵抗率。これらのパラメータは図 5.6 に示した温度シミュレーションに用いた。

材料 (薄膜)	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )		抵抗率 ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )
	比較データ	本研究	
TaO <sub>1.3</sub>	-	1.5	2
TaO <sub>1.9</sub>	-	1.0	40
TaO <sub>2.3</sub>	-	0.90	5000
Ta <sub>2</sub> O <sub>5-<math>\delta</math></sub>	-	0.67	-
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3-0.6 [10]	-	-
	0.20-0.35 [12]		
SiO <sub>2</sub>	0.2-0.5 [10]	0.60	-
	1.1 [11]		

い [10]。また、導電性フィラメントは Ta<sub>2</sub>O<sub>5- $\delta$</sub>  層中に多数の酸素欠損が形成された領域であることから、その熱伝導率はタンタル亜酸化物と同じであると見なした。第 3 章で示したように、導電性フィラメントの径は約 27 nm であり、その抵抗値は LRS の抵抗値とほぼ等しく 1000  $\Omega$  程度である。フィラメント長さ Ta<sub>2</sub>O<sub>5- $\delta$</sub>  層と等しいが 5 nm の場合には、LRS における導電性フィラメントの抵抗率は 11  $\text{m}\Omega\text{cm}$  となる。従って、導電性フィラメントの熱伝導率は、抵抗率の近い TaO<sub>1.9</sub> 薄膜と同じであるとした (1.0  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )。

図 5.6(a)、(b) は、それぞれ図 5.5 に示した Set、Reset プロセスが完了した時点での、温度シミュレーション結果である。この TCAD シミュレーションにおいて、導電性フィラメントは円柱状の導電体として取り扱った。また、導電性フィラメントの TEM 像による直接観察による径の測定結果から [13]、その導電体からなる円柱の径を 30 nm と設定した。Set、Reset プロセスにおいて与えられる  $V_{\text{cell}}I$  はそれぞれ 160  $\mu\text{W}$ 、310  $\mu\text{W}$  であり、この電力の大きさの違いにより、Set プロセス

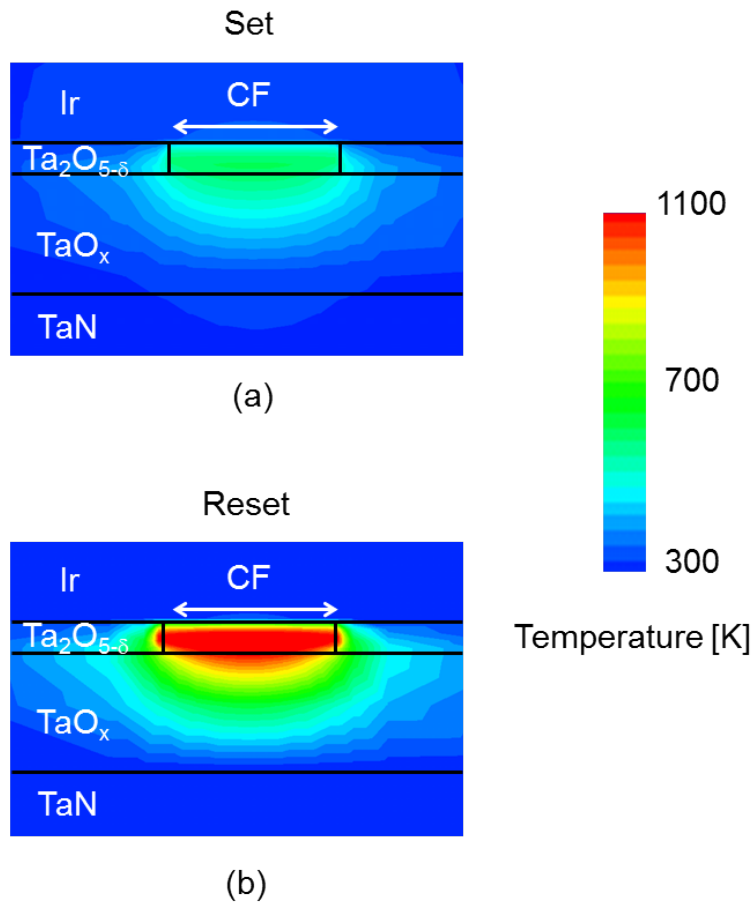


図 5.6: TCAD シミュレーションによる Set(a)、Reset(b) 動作時の温度分布。熱伝導率は表 5.1 に示したものをを用いた。温度シミュレーション結果から、Reset 時の導電性フィラメント (CF) 周囲の温度は Set 時よりも高いことがわかる。

に比べ Reset プロセス中の温度上昇が明らかに高い。なお、Reset 時の温度は 1100 K に達するが、報告されているタンタル-酸素の二元系状態図では融点はこの温度以上である [14]。また、図 5.6(b) から、導電性フィラメント近傍の  $Ta_2O_{5-\delta}$  層の温度も同等に高いことが分かる。そして導電性フィラメントから遠ざかるに従い、 $Ta_2O_{5-\delta}$  の温度は低下していくことが確認できる。

このような温度分布から考えられる導電性フィラメントの拡大モデルを、図 5.7 に示す。Reset 動作中には導電性フィラメント周囲も温度上昇するため、この領域の酸素イオンが導電性フィラメント方向に拡散する。酸素イオンが拡散した結果、導電性フィラメントの近傍に新たに酸素欠損が形成される。この Reset 動作後の Set 動作で、導電性フィラメント内に拡散した酸素イオンは  $\text{TaO}_x$  層に押し出される。そして Reset/Set 動作が繰り返されることにより、導電性フィラメント近傍の酸素濃度は減少し続ける。また、導電性フィラメントから遠い  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$  層では温度が低いため、フィラメント近傍と比べて極めて酸素イオン拡散速度が遅くなると推測される。このため、導電性フィラメント拡大は、一般的な酸素濃度勾配下での拡散よりも急速に進むことが考えられる。この結果として十分な数の酸素欠損が形成されると、この領域を拡大した導電性フィラメント領域と見なすことができる。このように抵抗変化動作を繰り返すことで、導電性フィラメントの径は  $\phi$  から  $\phi + \Delta\phi$  に拡大する。

さらに詳しく導電性フィラメントの拡大挙動について調べるため、導電性フィラメントのキャラクタリゼーションより得られた  $10^5$  サイクル後の  $\Delta\phi$  の、Reset パルスの電圧 ( $V_{Reset}$ ) とパルス幅 ( $t_w$ ) に対する依存性を評価した。考案したモデルが正しければ、導電性フィラメント拡大は拡散の物理に従う。拡散距離 ( $l$ ) の一般式は、温度 ( $T$ ) と拡散時間 ( $t$ ) で表される [15]。

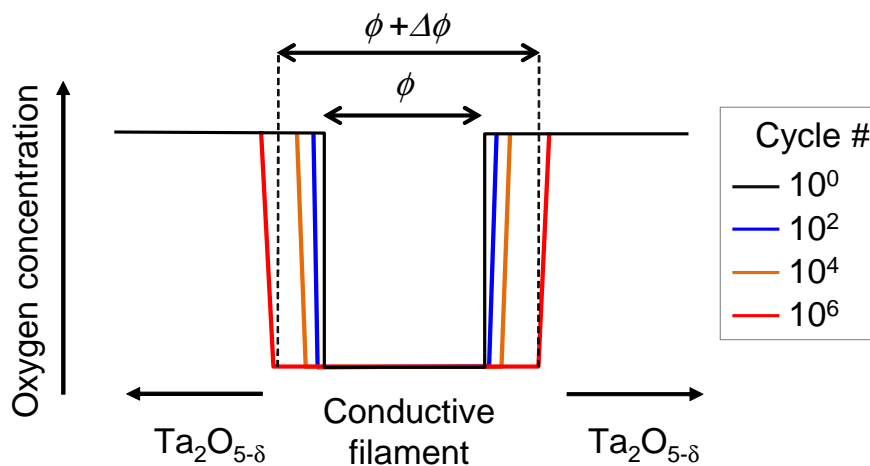
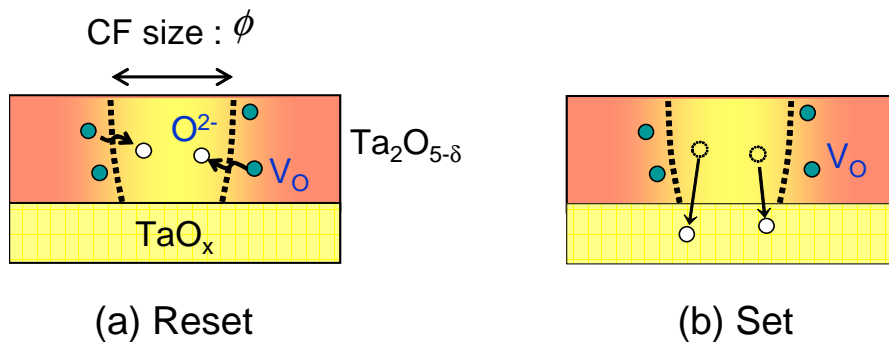
$$l \propto \sqrt{\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \times t} \quad (5.2)$$

ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $E_a$  は酸素イオン拡散の活性化エネルギーである。 $N$  回サイクル後の導電性フィラメントの拡大 ( $\Delta\phi_N$ ) を考える場合、拡散時間は  $t_w \times N$  となる。従って、拡散距離に相当する  $\Delta\phi_N$  は次式で表される。

$$\Delta\phi_N \propto \sqrt{\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \times t_w \times N} \quad (5.3)$$

式 5.1 より温度は電力により決まるため、導電性フィラメントの拡大量は与えられる電力とパルス幅の両方に依存するはずである。

この考えに基づき導電性フィラメント拡大の傾向を調べるため、Reset パルスのパルス幅を 10 から 250 ns に変えてフィラメント拡大挙動を調べた。同時に、それ



(c) Schematic of conductive filament expansion

図 5.7: ジュール熱による導電性フィラメント (CF) の拡大挙動を模式的に示した図。(a)Reset 動作時には導電性フィラメントの周囲のみが温度上昇するため、フィラメント近傍の  $Ta_2O_{5-\delta}$  における酸素イオンのみが拡散する。(b) 続く Set 動作時に、拡散した酸素イオンは  $TaO_x$  層に移動する。(c) フィラメント周囲の酸素濃度プロファイルの、書き換え回数に対する模式図。(a)、(b) が繰り返されることで導電性フィラメント周囲の酸素濃度が減少し、結果導電性フィラメントの径が  $\phi$  から  $\phi + \Delta\phi$  に拡大する。



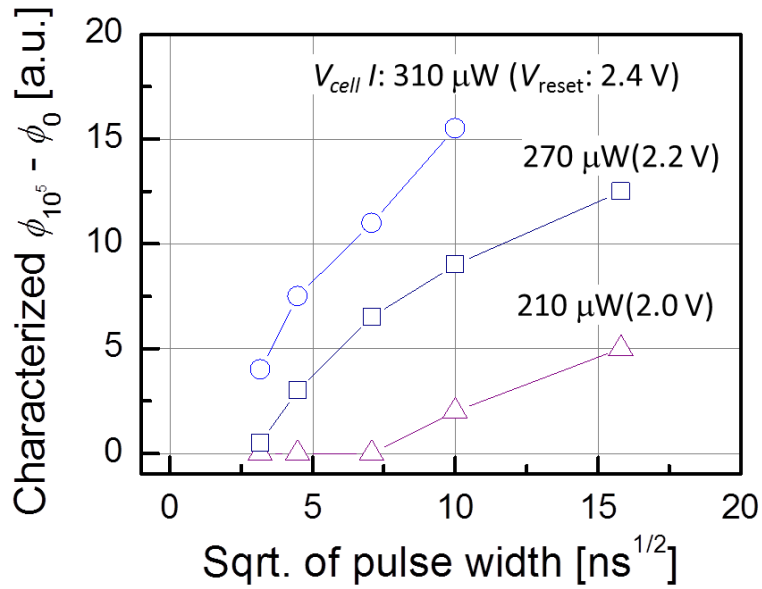


図 5.8: 導出した  $10^5$  回サイクル動作後のフィラメント拡大量 ( $\phi_{10^5} - \phi_0$ ) の、Reset 電力とパルス幅に対する依存性。導電性フィラメントは Reset パルスの電力が大きく、そのパルス幅が長いほど拡大しやすい傾向にある。

ぞれのパルス幅に対して、与えられる電力を 210  $\mu$ W から 310  $\mu$ W まで振り、電力に対するフィラメント拡大の様子を調査した。なお、電力の大きさは Reset 電圧を変えることで調整した。図 5.8 は、それぞれの  $V_{cell}I$  に対する  $\Delta\phi_{10^5}$  の  $\sqrt{t_w}$  に対する依存性である。式 5.3 から予測される通り、与えられる電力を大きくすること、または  $t_w$  を長くすることにより、導電性フィラメントはより拡大しやすくなる傾向にある。

さらにモデルの妥当性を検証するため、フィラメントのキャラクタリゼーションにより得られる  $\Delta\phi_{10^5}$  と、式 5.3 から導かれる導電性フィラメントの拡大量を比較した (図 5.9)。拡散式から見積もるフィラメント拡大量について、TCAD シミュレーションにより得られた温度と、タンタル亜酸化物中における酸素拡散の活性化エネルギー (1.2 eV [13]) を用いた。Reset パルスの電圧とパルス幅の条件は様々

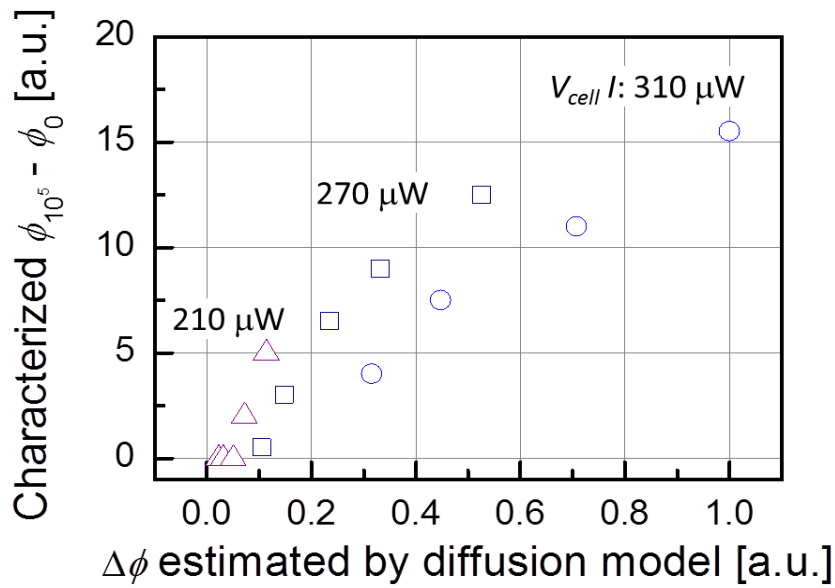


図 5.9: フィラメントキャラクタリゼーション手法により算出した導電性フィラメントの拡大量と、式 5.3 に基づく拡散距離から見積もったフィラメント拡大量の比較。Reset 条件は異なるものの、2つの方法で見積もったフィラメント拡大傾向は相関関係にあり、これはジュール熱による拡散モデルが妥当であることを支持する結果である。

であるが、キャラクタリゼーションと拡散距離の式から得られる  $\Delta\phi_{10^5}$  は概ね相関関係にあり、ジュール熱による導電性フィラメント拡大モデルの妥当性が得られたと判断した。

導電性フィラメントの拡大を検証するもう一つの手段として、Set パルスによる拡大への影響を調べた (図 5.10)。バイポーラ型 ReRAM における一般的な Set あるいは Reset パルス幅は 100 ns 以下である [16,17]。Set パルスはこのように短いパルス幅と低い電力のため、通常の駆動条件では  $10^5$  回のサイクル動作中、ほとんど導電性フィラメントの径に影響を与えない。しかしながら、式 5.3 に表した導電性フィラメント拡大のモデルが正しければ、低い温度であってもパルス幅が長

い場合にはフィラメントは拡大するはずである。長パルス幅の Set 条件として、 $t_w$  を  $0.5 \mu\text{s}$  から  $2000 \mu\text{s}$  まで変えて実験を行った。これは図 5.8 に示した Reset パルスによる検証時の、 $10$  から  $250 \text{ ns}$  に比べて 2 桁以上長い。

図 5.10 は、キャラクタリゼーションにより得た  $\Delta\phi_{10^5}$  と Set パルス幅の関係である。Set パルスに長いパルス幅の条件を用いることで、導電性フィラメントの拡大に影響を与えることが確認できる。Reset パルスによる導電性フィラメントの拡大と同じ傾向で、長パルス幅と電力の大きな Set 条件とすることでフィラメントはより拡大する。この結果は、導電性フィラメントの拡大はバイアス方向、すなわち抵抗変化動作時の酸素イオンの移動方向に依存しないことを意味する。従って、ジュール熱による横方向の酸素イオン拡散によるフィラメント拡大モデルを支持する結果である。

## 5.5 パルス幅の最適化によるフィラメント拡大抑制

抵抗変化動作は発熱を伴うものであるため、導電性フィラメント拡大の原因となる酸素イオン拡散を完全に抑制することはできない。しかしながら、図 5.8 に示した結果は、Reset パルス幅と電力の調整により、導電性フィラメントの拡大を最小限に抑制できる可能性があることを示唆する。言い換えると、Reset パルスを最適化することで多数回の書換え動作後でも良好なりテンション特性を実現できるはずである。そこで、導電性フィラメントの拡大が最小であった  $2.2 \text{ V}/10 \text{ ns}$  と  $2.0 \text{ V}/50 \text{ ns}$  の Reset パルスを採用した。図 5.11、5.12 は、最適化した Reset パルス条件で  $10^6$  回サイクル動作させた  $1 \text{ kbit}$  アレイのリテンション特性である。印加電力 (図 5.11)、パルス幅 (図 5.12) のどちらを制御した場合でも、導電性フィラメントの拡大を抑制したことで、 $175 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度で  $125$  時間フェイルビットは見られなかった。 $1.23 \text{ eV}$  の活性化エネルギーから、この保持時間は  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $42$  年に相当する。これらの結果は、サイクリング動作後にリテンション特性を保証するために、式 5.3 に従いパルス電力とその幅を設計しなければならないことを裏付けるものである。

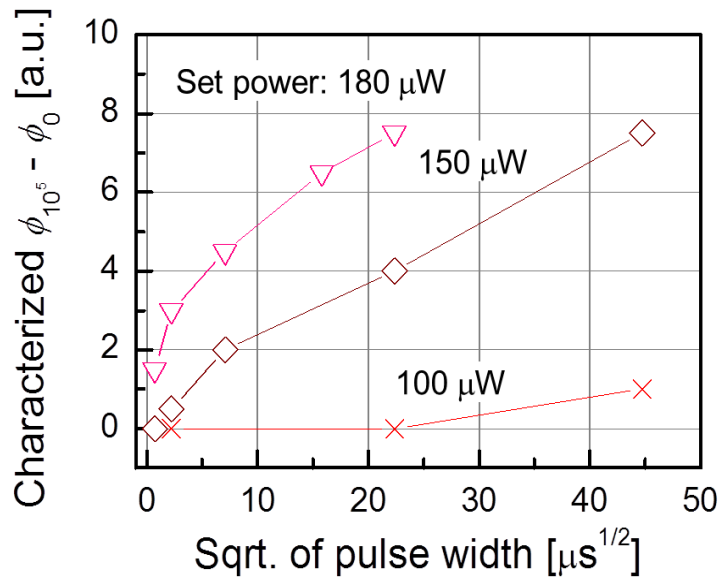


図 5.10: 導出した  $10^5$  回サイクル動作後のフィラメント拡大量 ( $\phi_{10^5} - \phi_0$ ) の、Set 電力とパルス幅に対する依存性。Reset パルスの条件は、導電性フィラメントの拡大への影響を抑制するため、図 5.8 における  $2.0 \text{ V}/50 \text{ ns}$  を用いた。Reset パルスによる場合と同様、電力が大きく、パルス幅の長い Set 条件で導電性フィラメントがより拡大する傾向にある。Set パルス電圧は  $-2.3 \text{ V}$  として、MOS トランジスタの負荷特性を制御することで電力を調整した。

## 5.6 まとめ

多数回書き換え後のリテンション特性を改善するため、導電性フィラメントの拡大について調べた。繰り返し動作中におけるフィラメント拡大は、ジュール熱により酸素イオン拡散が促されることにより生じる。このようなフィラメント拡大は動作時に与える電力とパルス幅を低減することで抑制することが可能である。今回提唱したこの考え方に基づき、 $\text{TaO}_x$  を用いた ReRAM で  $10^6$  回サイクル後も長時間のリテンション特性を実現することに成功した。

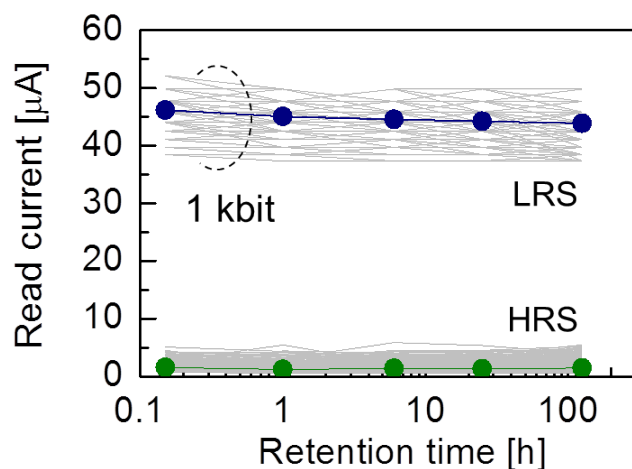


図 5.11: 導電性フィラメント拡大を抑制するために、電力を抑制した Reset パルスを用いた場合の、 $10^6$  繰り返し動作後のリテンション特性。Reset パルスには、2.0 V/50 ns の条件を用い、アレイサイズは 1 kbit である。175 °C の温度下で 100 時間以上劣化することなく、良好なリテンション特性が得られている。

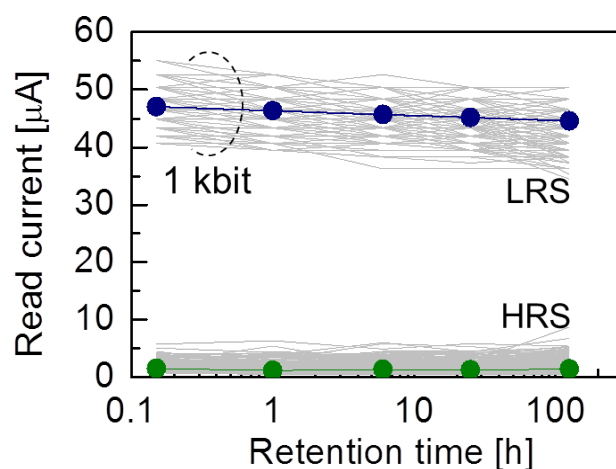


図 5.12: 導電性フィラメント拡大を抑制するために、パルス幅を低減した Reset パルスを用いた場合の、 $10^6$  繰り返し動作後のリテンション特性。Reset パルスには、2.2 V/10 ns の条件を用い、アレイサイズは 1 kbit である。低電力の Reset パルス条件と同様、175 °C の温度下で 100 時間以上フェイルビットは発生しない。

## 引用文献

- [1] Y. Y. Chen, R. Degraeve, S. Clima, B. Govoreanu, L. Goux, A. Fantini, G. S. Kar, G. Pourtois, G. Groeseneken, D. J. Wouters, and M. Jurczak: IEDM Tech. Dig., 2012, p. 482.
- [2] T. Ninomiya, S. Muraoka, Z. Wei, R. Yasuhara, K. Katayama, and T. Takagi: IEEE Electron Device Lett. **34** (2013) 762.
- [3] T. Ninomiya, K. Katayama, S. Muraoka, R. Yasuhara, T. Mikawa, Z. Wei: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 114201.
- [4] B. Chen, Y. Lu, B. Gao, Y. H. Fu, F. F. Zhang, P. Huang, Y. S. Chen, L. F. Liu, X. Y. Liu, J. F. Kang, Y. Y. Wang, Z. Fang, H. Y. Yu, X. Li, X. P. Wang, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 283.
- [5] X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong: IEEE Trans. Electron Devices **59** (2012) 1172.
- [6] Y. Sato, K. Kinoshita, M. Aoki, and Y. Sugiyama: Appl. Phys. Lett **90** (2007) 033503.
- [7] L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, G. Broglia, G. Ori, M. Montorsi, G. Bersuker and P. Pavan: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 422.
- [8] D. Ielmini, F. Nardi, and C. Cagli: IEEE Trans. Electron Devices **58** (2011) 3246.
- [9] D. Ielmini: IEEE Trans. Electron Devices **58** (2011) 4309.
- [10] M.L. Grilli, D. Ristau, M. Dieckmann, and U. Willamowski: Appl. Phys. A (2000) **71** (2000) 71.
- [11] J.H. Kim, A. Feldman, and D. Novotny: J. Appl. Phys. **86** (1999) 3959.
- [12] Z. L. Wu, M. Reichling, X.-Q. Hu, K. Balasubramanian, and K. H. Guenther: Appl. Opt. **32** (1993) 5660.

- [13] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Kato, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 721.
- [14] Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., pp. 2919-2921 (1990).
- [15] M.E. Glicksman: Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles, and Applications (Wiley, New York, 1999) p. 65.
- [16] M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 223509.
- [17] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: IEDM Tech. Dig., 2008, p. 297.

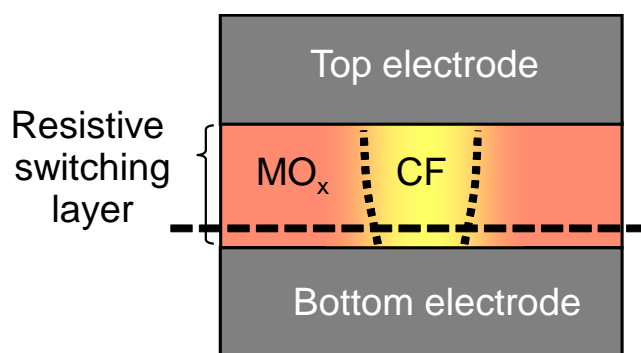
# 第6章 リテンションモデルから見た 材料選択の妥当性

## 6.1 はじめに

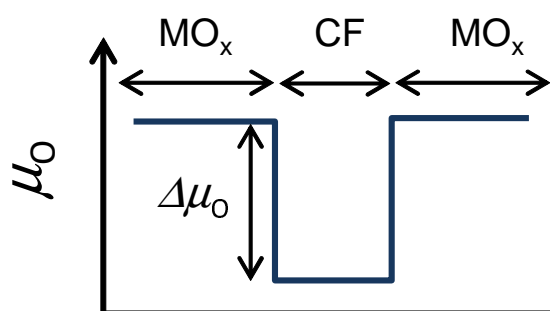
第5章では繰り返し動作させている中でジュール熱により導電性フィラメントの径が拡大し、データ保持特性が劣化してしまうことを述べた。Reset時の電力とパルス幅を制御することにより、 $10^6$ 回書き換えた後の長期データ保持を実現することに成功したが、この酸素拡散を完全に抑制することは物理的に不可能である。また第4章にて説明したWeiらによるリテンションモデルからも、高温保持中における導電性フィラメント周囲からの酸素拡散がリテンション特性に大きく影響を与えることがわかる [1]。

この結果はReRAMの材料選定について、新たな課題を提起する。すなわち、酸素の拡散速度とは材料に依存するものであり、どの材料を選定すれば良好なデータ保持特性が得られるかという問題である。第2章では酸化・還元反応のエネルギーが最少となる材料系を選ぶことにより、優れた書き換え特性を実現できることについて報告した。リテンション特性の観点から再度この選択が妥当であったか確認しなければならない。このために、本章ではまず拡散の駆動力となる酸素の化学ポテンシャル差について、種々の金属酸化物を対象に第一原理計算を行い計算した。計算した材料の中から代表的なものを選び、SIMS (secondary ion mass spectrometer) 分析を行うことで実際の拡散挙動を調べた。その結果は、タンタル酸化物が書き換え特性のみでなく、リテンション特性の観点からも適切な材料であることを示すものであった [2]。





(a)



(b)

図 6.1: ReRAMセルの酸化物  $\text{MO}_x$  層に形成されたフィラメント (a) と、(a) 中に示した破線に沿った酸素の化学ポテンシャル ( $\mu_{\text{O}}$ ) プロファイルの模式図 (b)。導電性フィラメント内の酸素濃度は周囲の  $\text{MO}_x$  層に比べて低いため、導電性フィラメント内の  $\mu_{\text{O}}$  は周囲のそれと比べて低くなる。

## 6.2 実験および理論的手法

図 6.1(a) に示すように、導電性のフィラメントは絶縁性の酸化物  $\text{MO}_x$  (M: 任意の金属元素) 中に形成される。導電性フィラメント中の酸素濃度は周囲の  $\text{MO}_x$  に比べて低くなるため、導電性フィラメント部における酸素の化学ポテンシャル

( $\mu_{\text{O}}$ )は周囲の $\text{MO}_x$ 領域のそれに比べて低くなる。この様子を図6.1(b)に模式的に示す。図6.1(b)に示した酸素の化学ポテンシャルの差( $\Delta\mu_{\text{O}}$ )は酸素拡散の駆動力になり、データ保持中のフェイルビットを発生させる原因となる。 $\Delta\mu_{\text{O}}$ の材料に対する依存性を調べるため、各金属酸化物および酸素分子の全エネルギーをVASP (Vienna ab initio simulation package) コードに内包された [3,4] PAW法 (projected augmented wave method) [5] を用いて計算した。得られた全エネルギーを用いて、 $\Delta\mu_{\text{O}}$ の材料に対する依存性を理論的に見積もった。

図6.2は、SIMS分析に用いたサンプルの膜構造を模式的に示したものである。まず、シリコンウェハ上に厚さ100 nmの $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜を化学気相成長法により成膜した。次に、15 nmの厚さの化学量論組成を有する $\text{MO}_x$ 膜を、 $^{18}\text{O}$ の酸素同位体を2%含む酸素雰囲気下において、反応性スパッタ法により成膜した。ある酸化物層から、別の異なる酸化物層への酸素拡散挙動を把握することは困難であることが多いため、 $^{18}\text{O}$ をマーカーとして用いたのである。通常酸素ガスは $^{18}\text{O}$ を0.2%しか含まないため [6]、 $^{18}\text{O}$ のプロファイル进行分析することで $\text{MO}_x$ 層からの酸素拡散の挙動を評価できる。 $\text{MO}_x$ の上には、非化学量論組成を有する30 nmの厚さの $\text{MO}_y$ 層を、通常酸素ガスを用いた反応性スパッタ法により成膜した。ここで、 $y$ は $0 < y < x$ を満たす正数である。この $\text{MO}_x$ よりも酸素含有率が低い $\text{MO}_y$ 膜を、導電性フィラメントに相当する領域として見立てた。第3章で述べたように、スパッタ時の酸素分圧を調整することで $\text{MO}_y$ 膜の酸素含有率を制御することができる。 $\text{MO}_y$ 膜の酸素含有率は、 $\text{MO}_x$ 膜と $\text{MO}_y$ 膜の $^{18}\text{O}$ の濃度差が、異なる金属種で同等となるよう、スパッタ時の酸素分圧を制御した。最後に、 $\text{MO}_y$ 層の自然酸化を防ぐため、DCマグネトロンスパッタ法により20 nmのIrを成膜した。オーブンを用いて所定の熱処理を行った後、 $^{18}\text{O}$ の膜厚方向への濃度プロファイル分析を行った。

### 6.3 結果と考察

第一原理計算を用いた $\text{MO}_x$ 層と導電性フィラメント領域の $\mu_{\text{O}}$ の考察において、酸化極限と還元極限における $\mu_{\text{O}}$ をそれぞれ導出した。まず $\text{MO}_x$ 層における酸素化学ポテンシャルを $\mu_{\text{O}}(\text{MO}_x)$ として、これが大気中の酸素と平衡状態にあると仮

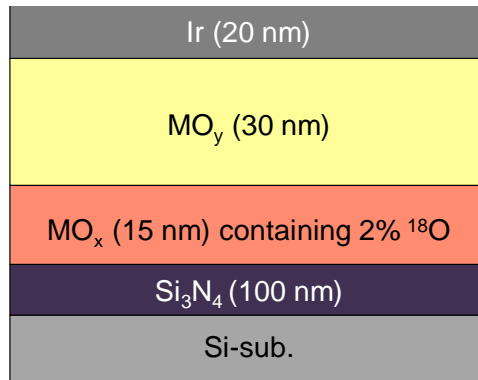


図 6.2: SIMS による深さ方向の濃度プロファイル分析に用いた、Ir/MO<sub>x</sub>/MO<sub>y</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 積層膜の模式図。MO<sub>x</sub> は 2%の <sup>18</sup>O ガスを含む雰囲気下で成膜した。MO<sub>y</sub> 層は MO<sub>x</sub> 層 (y < x) よりも酸素含有率が低く、この層を導電性フィラメント領域として見立てた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層は、熱処理による MO<sub>y</sub> 層から Si 基板への酸素拡散を防ぐために成膜している。

定した。この仮定は、抵抗変化層 MO<sub>x</sub> がしばしば金属 M を酸化することにより形成されることに基づく [7-9]。この場合、 $\mu_O(\text{MO}_x)$  は以下の式で表される。

$$\mu_O(\text{MO}_x) = \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} \quad (6.1)$$

$\mu_{\text{O}_2}$  は第一原理計算により求めた酸素分子の全エネルギーである。また、導電性フィラメント内の  $\mu_O(\text{CF})$  は、次式で示される平衡条件にある。

$$\mu_M + \frac{x}{2}\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{MO}_x} \quad (6.2)$$

x は酸素の金属元素 M に対する含有率、 $\mu_M$  と  $\mu_{\text{MO}_x}$  はそれぞれ金属元素 M と、MO<sub>x</sub> の一分子当たりの全エネルギーである。この平衡条件の下で、 $\mu_O(\text{CF})$  は次の式で与えられる。

$$\mu_O(\text{CF}) = \frac{1}{x} \left( \Delta G + \frac{x}{2}\mu_{\text{O}_2} \right) \quad (6.3)$$

$\Delta G$  は MO<sub>x</sub> の標準生成ギブス自由エネルギーである [10]。実際の導電性フィラメント内の  $\mu_O$  は還元極限でのそれより大きな値となるものの、 $\Delta\mu_O$  の材料に対する依存性を広く調査することが可能である。

図6.3はいくつかの $MO_x$ 層を構成する材料 ( $M = \text{Hf, Ta, Al, Ti}$ ) に対して、 $\mu_0$ を見積もった結果をまとめたものである。 $MO_x$ を抵抗変化層に用いたReRAMは、いずれも良好な書き換え特性を示すことが報告されているが [11–17]、これらの材料の $\Delta\mu_0$ に着目して見ると大きく異なることがわかる。タンタル酸化物の $|\Delta\mu_0|$ は4.0 eVと、これらの材料の中で最も小さい値である。他方、ハフニウム酸化物の $|\Delta\mu_0|$ は5.6 eVと最も大きい。チタンとアルミニウム酸化物は、タンタルとハフニウム酸化物の中間の値であり、それぞれ4.6と5.5 eVである。 $\Delta\mu_0$ は抵抗変化特性に影響を与えないと考えられるが、これらの結果はリテンション特性が材料に依存することを示唆する結果である。また、図6.3に示した双方向矢印は、四酸化タンタル ( $\text{TaO}_2$ ) の取り得る $\mu_0$ の範囲を、第一原理計算により求めた結果である。矢印の下限については $\text{TaO}$ と $\text{TaO}_2$ との平衡状態における $\mu_0$ を、上限は $\text{TaO}_2$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ とが平衡状態にある場合の $\mu_0$ をそれぞれ示している。タンタル酸化物中の $\mu_0(\text{CF})$ は、 $\text{TaO}_2$ が取り得る $\mu_0$ の範囲内にあるはずであり、この結果から $|\Delta\mu_0|$ は少なくとも過剰な見積もりをしていないと考えられる。

続いて、このような $\mu_0$ プロファイルの異なる材料の酸素拡散挙動を、図6.2に示した積層膜を用いて実験的に調べた。ここで、計算した材料の中で $\Delta\mu_0$ の差が最も大きかった、ハフニウム酸化物とタンタル酸化物を評価の対象とした。得られた膜の電気特性を評価し、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{HfO}_x$ とも抵抗率が $5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ より高い絶縁体であることを確認した。また、 $\text{TaO}_y$ と $\text{HfO}_y$ の亜酸化物の抵抗率は、それぞれ0.6、0.45  $\text{m}\Omega\text{cm}$ であった。

図6.4(a)と(b)は、 $\text{TaO}_x/\text{TaO}_y$ と $\text{HfO}_x/\text{HfO}_y$ の積層膜の、酸素拡散挙動を比較するものである。成膜してから熱処理を行わなかった(as-deposited)積層膜については、どちらの材料においても、 $MO_x$ 層における $^{18}\text{O}$ のピーク強度は $MO_y$ 層中のそれと比べて30倍以上大きい。なお、Ir層の直下の $^{18}\text{O}$ のピークは、 $\text{TaO}_y$ あるいは $\text{HfO}_y$ 膜の自然酸化に起因するものである。熱処理による酸素拡散は、 $MO_x$ 層におけるSIMSピーク強度が小さくなり、同時に $MO_y$ 層での強度が強くなったことから確認できる。図6.4(a)に示した $\text{TaO}_x$ 層から $\text{TaO}_y$ 層への酸素拡散に比べて、300 °Cで125時間保持した後のSIMSプロファイルの変化は、図6.4(b)に示したハフニウム酸化物の方が明らかに顕著である。また45時間の熱処理後に行ったSIMS分析結果は、ほぼ125時間後の結果と重なってプロットされており、タン

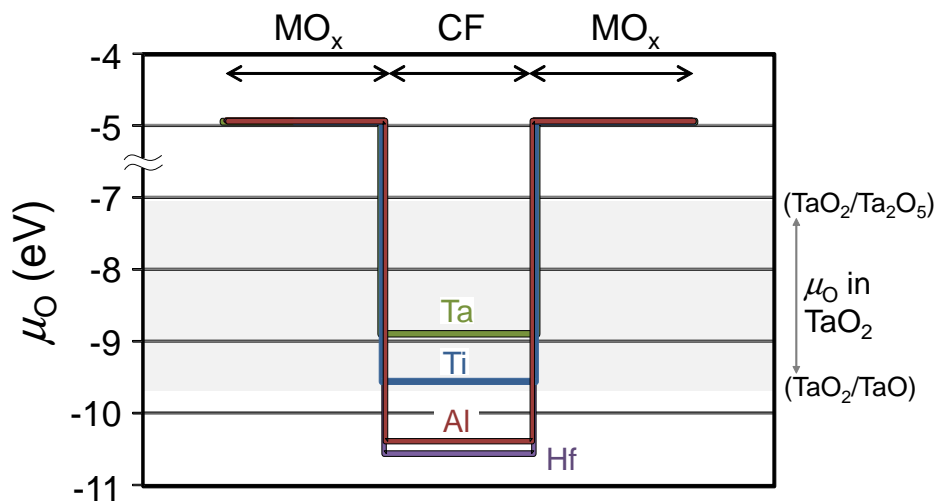
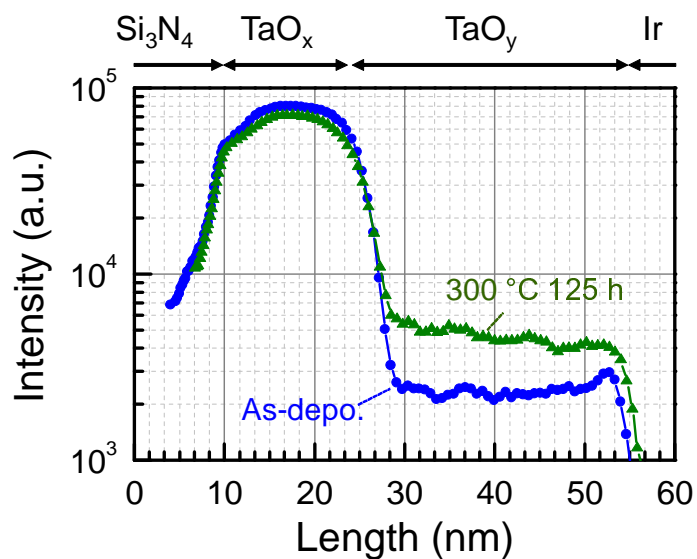


図 6.3: 図 6.1(a) で示した破線に沿った  $\mu_{\text{O}}$  のプロファイルを見積もった結果。タンタル酸化物の  $|\Delta\mu_{\text{O}}|$  は、計算した材料の中では最少の 4.0 eV である。導電性フィラメント周囲からの酸素拡散速度は、この  $\Delta\mu_{\text{O}}$  の材料間の違いに依存するものである。双方向矢印は、 $\text{TaO}_2$  が取り得る  $\mu_{\text{O}}$  の範囲を示し、第一原理計算で求めた  $\text{TaO}_2$  と  $\text{TaO}$  が平衡状態にある場合の  $\mu_{\text{O}}$  (矢印下端) と、 $\text{TaO}_2$  と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が平衡状態にある場合の  $\mu_{\text{O}}$  (矢印上端) である。

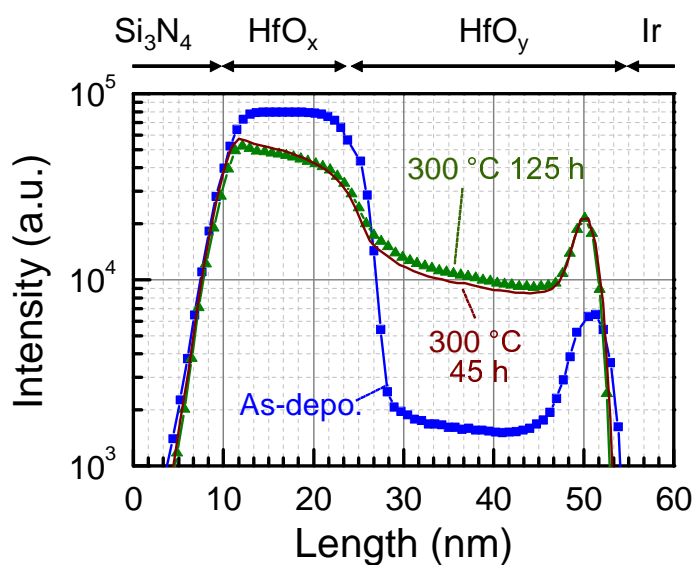
タル酸化物に比べて酸素拡散が速いことをさらに示す結果である。図 6.3 に示した  $\Delta\mu_{\text{O}}$  の材料による差が、このタンタルとハフニウム酸化物の酸素拡散速度の違いに大きな影響を与えているはずである。図 6.3 と図 6.4 に示した結果から、 $\text{TaO}_x$  を用いた ReRAM は  $\text{HfO}_x$  を用いたものよりも良好なリテンション特性を示すことが予測される。

## 6.4 まとめ

リテンション特性に大きな影響を与える導電性フィラメント周囲の酸素拡散について、その材料依存性に初めて着目した。計算により種々の酸化物の  $\Delta\mu_{\text{O}}$  を計算し、その結果、材料選択は第 2 章で述べた抵抗変化特性を決めるだけでなく、リテンション特性にも密接に関わることがわかった。SIMS 分析による実験結果で、タンタルとハフニウム酸化物では大きく酸素拡散速度が異なることを確認し、計算による見積もりの妥当性を確認した。また本章で示した考えに基づく取り組みは、抵抗変化材料の設計において極めて有効であると考えている。そしてその結果は、タンタル酸化物が第 2 章で示した書き換え特性に対してのみでなく、リテンション特性の観点からも ReRAM に適した材料であることを示すものであった。



(a)



(b)

図 6.4:  $\text{TaO}_x/\text{TaO}_y$  (a) と  $\text{HfO}_x/\text{HfO}_y$  (b) の  $^{18}\text{O}$  の SIMS による膜厚方向のプロファイル分析結果。熱処理前を青線、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  で 45 時間、125 時間保持後の結果をそれぞれ赤線、緑線で示す。タンタル酸化物の方が酸素拡散速度が遅く、ハフニウム酸化物より良好なリテンション特性が期待できる。

## 引用文献

- [1] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Kato, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: IEDM Tech. Dig., 2011, p. 721.
- [2] T. Ninomiya, Z. Wei, S. Yoneda, and K. Shiraishi: IEICE TRANS. Electronics **E98-C** (2015) 62.
- [3] G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, **49** (1994) 1425.
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6** (1996) 15.
- [5] P. E. Blöchl: Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.
- [6] E. Rosencher, A. Straboni, S. Rigo, and G. Amsel: Appl. Phys. Lett. **34** (1979) 254.
- [7] Z. Fang, H. Y. Yu, W. J. Liu, Z. R. Wang, X. A. Tran, B. Gao, and J. F. Kang: IEEE Electron Dev. Lett. **31** (2010) 476.
- [8] J. Park, S. Jung, J. Lee, W. Lee, S. Kim, J. Shin, H. Hwang: Microelectronic Engineering **88** (2011) 1136.
- [9] G. S. Tang, F. Zeng, C. Chen, S. Gao, H. D. Fu, C. Song, G. Y. Wang, and F. Pan: Physica Status Solidi(RPL) **7** (2013) 282.
- [10] D. R. Lide, Handbook of Chem. and Phys., CRC Press, 84th ed., 2003.
- [11] C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama: Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 223510.
- [12] M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 223509.
- [13] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: IEDM Tech. Dig., 2008, p. 297.



- [14] K.-L. Lin, T.-H. Hou, J. Shieh, J.-H. Lin, C.-T. Chou, and Y.-J Lee: J. Appl. Phys. **109** (2011) 084104.
- [15] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, H. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: IEDM Tech. Dig., 2008, p. 293.
- [16] Y. Wu, B. Lee, and H.-S. P. Wong: VLSI Tech. Dig., 2010, p. 136.
- [17] Y.-S. Chen, P.-S. Chen, H.-Y. Lee, T.-Y. Wu, K.-H. Tsai, F. Chen, M.-J. Tsai: Solid-State Electronics **94** (2014) 1.

# 結論

本論文は大容量化と高速駆動に対して高いポテンシャルを有する、抵抗変化型メモリ (ReRAM: Resistive Random Access Memory) 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の改善について報告するものである。

まず初めに 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設計を試みた。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。タンタル酸化物を用いた ReRAM を実際に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。

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。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。さらに低温領域の温度特性を評価することで、導電性フィラメントの伝導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。

次に実使用上要求される二つの条件下における、データ保持中に発生するフェイルビットの原因解明と改善を試み、この開発を通して信頼性モデルの構築に取り組んだ。

一つ目は低い駆動電流で動作させた時に発生するフェイルビット問題である。このような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を伝導式から導いた。この結果から長時間のデータ保持を実現するために、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、それを形成するフォーミング工程において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  $\mu\text{A}$  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する。

二つ目はサイクリング動作後のデータ保持中に発生する不良ビット問題である。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突き止めた。このフィラメント径の拡大は、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フィラメント径の拡大を抑制できる。小さい電力と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、 $10^6$  回後の書き換えの後でも不良ビットの発生を抑制することに成功した。

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、タンタル酸化物が特にフィラメント径が拡大しにくい材料である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。

本論文の成果である材料設計と信頼性モデリングに基づき、パナソニック株式会社は世界初となる ReRAM の実用化に成功した。0.18  $\mu\text{m}$  のプロセスノードを用いた ReRAM 内蔵マイコンの生産を 2013 年 8 月より開始しており、ReRAM の特長である低消費電力性能を活かすことにより、電池駆動機器の長時間駆動を実現している。さらに本論文で示した結果は、タンタル酸化物を用いた ReRAM の更なる大容量化および低消費電力化のポテンシャルを支持するものであり、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。

# 謝辞

本論文をまとめるに当たり、多大なるご支援とご教授を賜りました名古屋大学 未来材料・システム研究所 白石 賢二 教授に、まず厚く御礼申し上げます。学位論文に関して詳細までご指導をいただいたことに加え、先生が筑波大学に在籍されていた頃から酸化物材料の考え方について何度も議論して頂いたことは、今後の私の大きな糧となるものです。

そして、論文の内容に対して適切にご指導と助言を頂きました、名古屋大学 未来材料・システム研究所 芳松 克則 准教授、名古屋大学 工学研究科 石原 卓 准教授に深く感謝いたします。長らく学究の場から離れておりましたが、両先生の御蔭で企業エンジニア以外の視点から自分の研究を見直すことができました。

また、本論文の審査をしていただきました、名古屋大学 未来材料・システム研究所 財満 鎮明 教授、名古屋大学 工学研究科 宮崎 誠一 教授に心より感謝申し上げます。適切にご指摘を頂き、先生方のご見解を賜りましたことで、拙いながらも本論文の質を高めることができましたと考えております。

EBAC 測定による導電性フィラメント観察にご協力いただいた、株式会社日立 ハイテクノロジーズの福井 宗利様、布施 潤一様に心より御礼申し上げます。御蔭様をもちまして、本論文における信頼性モデリングの基本となる導電性フィラメントの形状を理解することができました。

デバイスシミュレーションを用いた共同開発を行い、またこれの素人であった私にも丁寧にご説明いただいた小田 嘉則様に御礼を申し上げます。得られた結果を信頼性モデルの妥当性検証に繋げることができました。

社会人博士のため頻繁に大学に通うことができない中、いつも助けて頂いた秘書の細野 香代子様がこの場を借りて御礼を申し上げます。御多忙であるにも関わ

らず、度重なるお願いを快く引き受けて頂き本当に助かりました。有難うございました。

最後となりましたが、パナソニック株式会社にて共にデバイス開発を行いました、高木 剛様、魏 志強様、村岡 俊作様、片山 幸治様、安原 隆太郎様に御礼を申し上げます。皆様と議論して築き上げたモデルを、学位論文としてまとめることができました。同じくプロセス要素技術、インテグレーションのご指導を頂きました三河 巧様、米田 慎一様、川島 良男様、藤井 覚様、メモリアレイ評価の基本を教えていただき一緒に信頼性テストを重ねた加藤 佳一様、河合 賢様、池田 雄一郎様に御礼を述べさせていただきます。半導体プロセスエンジニアとしての基礎を一通り身に着け、抵抗変化層の成膜条件の最適化から量産化に貢献することができました。そして、アレイ評価なくして信頼性モデリングは実現不可能なものでした。メモリデバイスグループの皆様には多くの方々と共に仕事をし、さまざまなことを教えていただきました。この場を借りまして御礼を申し上げます。また、ReRAM 開発でロット流品、装置借用、汚染評価でお世話になったプロセス開発センター試作チームの皆様、本当に有難うございました。そして、私に国際会議での発表と学術誌への投稿の機会を与えてくださった青野 邦年様、藤井 英治様に御礼を申し上げ、謝辞とさせていただきます。

# 研究業績

## 本論文に関わる業績

### 【第2章】

1. Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, Takashi Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, H. Horiba, H. Kumigashira, M. Oshima, "Highly reliable TaO<sub>x</sub> ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism," in Proc. Int. Electronc Dev. Meeting, Dec. 2008, pp. 293-296.

### 【第3章】

1. Z. Wei, T. Takeshi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, K.i Aono, "Demonstration of high-density RerAM ensuring 10-year retention at 85 °C based on a newly developed reliability model," in Proc. IEEE Int. Electron Dev. Meeting, Dec. 2011, pp. 31.4.1-31.4.4.
2. Z. Wei, T. Takeshi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, K.i Aono, "Retention Model for High-Density ReRAM," in Proc. IEEE Int. Memory Workshop, May 2012, pp. 1-4.

### 【第4章】

1. T. Ninomiya, T. Takagi, Z. Wei, S. Muraoka, R. Yasuhara, K. Katayama, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Kato, Y. Kawashima, S. Ito, T. Mikawa, K. Shimakawa and K. Aono, "Conductive Filament Scaling of TaO<sub>x</sub> Bipolar ReRAM for Long Retention and Low-current Operation," in Proc. Symp. VLSI Technol., June, 2012, pp. 73-74.
2. Takeki Ninomiya, Zhigiang Wei, Shusaku Muraoka, Ryutaro Yasuhara, Koji Katayama, and Takeshi Takagi, "Conductive Filament Scaling of TaO<sub>x</sub> Bipolar ReRAM for Improving Data Retention Under Low Operation Current," IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 60, no. 4, pp. 1384-1389, Apr., 2013.
3. R. Yasuhara, T. Ninomiya, S. Muraoka, Z. Wei, K. Katayama, T. Takagi, "Consideration of conductive filament for realization of low-current and highly-reliable TaO<sub>x</sub> ReRAM," in Proc. IEEE Int. Memory Workshop, May, 2013, pp. 34-37.
4. S. Muraoka, T. Ninomiya, Z. Wei, K. Katayama, R. Yasuhara, T. Takagi, "Comprehensive understanding of conductive filament characteristics and retention properties for highly reliable ReRAM," in Proc. Symp. VLSI Technol., June, 2013, pp. 62-63.
5. Z. Wei, T. Ninomiya, S. Muraoka, R. Yasuhara, T. Takagi, "Switching and reliability mechanisms for ReRAM," in Proc. IEEE Interconnect Tech. Conf., May, 2014, pp. 349-352.

## 【第 5 章】

1. Takeki Ninomiya, Shunsaku Muraoka, Zhiqiang Wei, Ryutaro Yasuhara, Koji Katayama, and Takeshi Takagi, "Improvement of Data Retention During Long-Term Use by Suppressing Conductive Filament Expansion in TaO<sub>x</sub> Bipolar-ReRAM," IEEE Electron Device Letters, vol. 34, no. 6, pp. 762-764, June, 2013.



2. Takeki Ninomiya, Koji Katayama, Shunsaku Muraoka, Ryutaro Yasuhara, Takumi Mikawa, Zhiqiang Wei, "Conductive Filament Expansion in TaO<sub>x</sub> Bipolar Resistive Random Access Memory during Pulse Cycles," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 52, pp. 114201-1—114201-5, Oct. 2013.
3. Z. Wei, R. Yasuhara, K. Katayama, T. Mikawa, T. Ninomiya, S. Muraoka, "Quantative method for estimating characteristics of conductive filament in ReRAM," in Proc. IEEE Int. Symp. Circuits and Systems, June, 2014, pp. 842-845.

#### 【第6章】

1. Takeki Ninomiya, Zhiqiang Wei, Shinichi Yoneda, Kenji Shiraishi, "Theoretical and Experimental Approaches to Select Resistive Switching Material," IEICE TRANSACTIONS on Electronics, vol. E98-C, no. 1, pp. 62-64, Jan., 2015.

### その他業績

#### 【口頭発表】

1. Takeki Ninomiya, Shunsaku Muraoka, Zhiqiang Wei, "Improvement of Data Retention During Long-Term Use by Suppressing Conductive Filament Expansion in TaO<sub>x</sub> Bipolar-ReRAM," The 61st JSAP Spring Meeting, March, 2014.

#### 【解説記事】

1. 二宮 健生 「タンタル酸化物を用いた抵抗変化型メモリの開発」 応用物理 第83巻 第8号 p. 651 (2014).

#### 【受賞】

1. 第36回(2014年度) 応用物理学会論文奨励賞

【特許】

1. Takeki Ninomiya, Satoru Fujii, Yukio Hayakawa, Takumi Mikawa, U.S. patent 8441060 B2(2013).
2. Takeki Ninomiya, Koji Arita, Takumi Mikawa, Satoru Fujii, U.S. patent 8530321 B2(2013).
3. Takeki Ninomiya, Yukio Hayakawa, Takumi Mikawa, Takeshi Takagi, U.S. patent 8969168 B2(2015).
4. Takeki Ninomiya, Takumi Mikawa, Yukio Hayakawa, U.S. patent 9000506 B2(2015).
5. Takeki Ninomiya, Koji Katayama, Takeshi Takagi, Zhiqiang Wei, U.S. patent 9087582 B2(2015).
6. Takeki Ninomiya, Takeshi Takagi, Koji Katayama, Yoshio Kawashima, U.S. patent 9142773 B2(2015).

# 付録

付録においては、本文中で説明を簡略化、あるいは省略した分析手法、解析手法について説明を加えたい。以下ではEBAC法、コルモゴロフ-スミルノフ検定、3オメガ法についてそれぞれ述べる。

## EBAC法

第3章および第5章で導電性フィラメントの観察に用いた電子ビーム吸収電流 (Electron Beam Absorbed Current: EBAC) 法では、一般的には半導体配線間のショート不良、オープン不良、高抵抗不良個所を非破壊で特定するための手法として用いられる。このような不良は半導体製造プロセスにおけるコンタミネーション、パターニング不良、エレクトロマイグレーションの発生などが原因であり、不良の位置を特定してすぐさまプロセス改善につなげることが要求される。このような不良個所の検出手段としてはレーザー照射による発熱を利用したOBIRCH法 (Optical Beam Induced Resistance Change) などもあるが、オープン不良検出の観点からはEBAC法の方が原理的に有利である。

EBAC法では走査型電子顕微鏡の一次電子線を局所的な電流弦として配線に照射し、配線の一方に当てられた針で検出した電流をアンプで増幅する。一次電子線の加速電圧を変えることで電子ビームの侵入深さが調整され、LSIの最上層から下層にある配線の不良も検査することができる。電子ビームの侵入長さの最大値は材料に依存する。また照射された電子ビームは試料の垂直方向深くに入るほど横方向に広がる、つまり、対象がより深い箇所にある場合にはエリア分解能が落ちてしまう。加速電圧を変えた電子ビームの侵入深さとウェハ面内方向の広がり、計算機によりシミュレーションすることが可能である。したがって、実際に分析するデバイスでEBAC法が有効であるかどうか、あるいはどの程度の分解能

があるかを予め検証しておくことができる。

【参考文献】

1. K. Dickson, G. Lange, K. Erington, and J. Ybarra: "Electron Beam Absorbed Current as a Means of Locating Metal Defectivity on 45nm SOI Technology," in Proc. 46th International Symposium for Testing and Failure Analysis.
2. ISTFA 2012: Conference Proceedings from th 38th International Symposium for Testing and Failure Analsis, ASM International, Phoenix, Arizonga, USA, pp. 61-66.
3. 株式会社日立ハイテクノロジーズ ニュースリリース 「新規の微小デバイス特性評価装置を開発」 2009年11月19日.

## コルモゴロフ-スミルノフ検定

第4章において述べたフィラメントキャラクタリゼーションにおいては、モンテカルロシミュレーションで得られたフィラメントの抵抗値分布を、実験により得られた抵抗値の分布とフィッティングすることで、フィラメントの径とその中に含まれるホッピングサイトの密度を導出した。このフィッティングに用いた手法が、コルモゴロフ-スミルノフ検定 (Kolmogorov-Smirnov test) であり、しばしば K-S 検定と略して呼ばれる。K-S 検定は、有限個の標本の属する母集団がある特定の確率分布に従うかを、もしくは2つの母集団の確率分布が同じものなのかどうかを検定するための手法である。ここでは本論文で採用した、後者の2標本 K-S 検定について述べる。

この検定手法は、母集団分布について特定の分布を仮定しない、言い換えると母集団がどのような分布であっても適用することができる、ノンパラメトリック検定の一つとしてよく用いられる。 $X_1 = (X_{11}, X_{12}, \dots, X_{1n})$  を分布関数  $F(x)$  を持つ母集団からの標本、 $X_2 = (X_{21}, X_{22}, \dots, X_{2m})$  を分布関数  $G(x)$  を持つ母集団からの標本とする。帰無仮説  $H_0 : F(x) = G(x)$  の時の両側検定の対立仮説は  $H_1 : F(x) \neq G(x)$  であり、この対立仮説に対して検定統計量 KS が提案されている。

$$KS = \sqrt{\frac{nm}{N}} \max_{-\infty \leq x \leq \infty} |\hat{F}(x) - \hat{G}(x)| \quad (\text{A-1})$$

$\hat{F}(x)$  は経験分布関数であり、 $X_{1(k)}$  を  $\hat{F}(x)$  から得られる順序統計量とすると、

$$\hat{F}(x) = \begin{cases} 0 & (x < X_{1(1)}) \\ k/n & (X_{1(k)} \leq x < X_{1(k+1)}, k = 1, 2, \dots, n-1) \\ 1 & (x \geq X_{1(n)}) \end{cases} \quad (\text{A-2})$$

である。同様の条件式として  $\hat{G}(x)$  が記述される。

$$\hat{G}(x) = \begin{cases} 0 & (x < X_{2(1)}) \\ k/m & (X_{2(k)} \leq x < X_{2(k+1)}, k = 1, 2, \dots, m-1) \\ 1 & (x \geq X_{2(m)}) \end{cases} \quad (\text{A-3})$$

KS は帰無仮説を検定するための  $\hat{F}(x)$  と  $\hat{G}(x)$  の距離として定義され、その大きさを評価するための検定統計量である。検定量 KS の分布は、帰無仮説  $H_0$  の下で、

$$\Pr \left( \sqrt{\frac{N}{nm}} KS > z \right) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \exp(-2i^2 z^2) \quad (\text{A-4})$$

と与えられる。上式の右辺は、どの程度の正確さをもって帰無仮説  $H_0$  を棄却するかを表す定数、すなわち有意水準  $\alpha$  となる。例えば、有意水準 1% として検定を行う場合、 $z = 1.62763..$  となる。検定量  $\sqrt{N/nm}KS$  が  $z$  よりも大きい場合、帰無仮説を棄却し、2つの母集団は同一の確率分布に従わないと結論づける。

第4章におけるフィラメントキャラクタリゼーション手法では、 $F(x)$  と  $G(x)$  をそれぞれ、ランダム抵抗ネットワークを用いたシミュレーションによる抵抗値分布、実験で得られる読み出し抵抗値の分布として、2標本コルモゴロフ-スミルノフ検定を行った。

【参考文献】

1. 村上 秀俊著 「ノンパラメトリック法」 朝倉書店出版

### 3 オメガ法

第5章で示したような薄膜デバイス温度分布シミュレーションにおいては、各薄膜材料の熱伝導率を把握しておくことが結果の妥当性を保証するために必須と

なる。熱伝導率の測定手法は定常法と非定常法の2つに分類できる。定常法では試料の片側を加熱、もう一方を冷却することで温度勾配を設ける。定常状態に至り資料中の温度勾配が一定となった後、熱伝導方程式を解くことで熱伝導率を得る。しかしながら定常法は直接的に熱物性を得ることができる手法であるものの、試料のサイズが十分大きいことが必要となる。このため、薄膜の熱伝導率測定には非定常法が用いられる。時間に依存する温度応答を得るために複数の手段があり、レーザーやフラッシュランプなどの光源を用いるものと、交流電源によるジュール熱を利用するものがある。3オメガ法(3 $\omega$ 法と記載されることも多い)は、後者に相当する。

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi\lambda_s} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{D_s}{b^2} + 0.923 - \frac{1}{2} \ln 2\omega - \frac{i\pi}{4} \right] + \frac{Pd_f}{2b\lambda_f} \quad (\text{A-5})$$

$D_s$  は基板の熱拡散率、 $d_f$ ,  $\lambda_f$  はそれぞれ薄膜の熱伝導率と膜厚である。3オメガ法では、図 A-1 に示すように、その熱伝導率  $\lambda_s$  が既知である基板の上に、熱伝導率を測定した薄膜を形成する。そして薄膜上に加熱と温度検出用の、幅  $2b$  の細線状金属膜(金属配線)を形成しする。この金属配線に周波数  $\omega$  の交流電流を印加した時の、金属配線の温度振幅を  $\Delta T(\omega)$  とすると、金属配線に与えられる単位長さ当たりの電力  $P$  を用いて下記の式で表される。式 A-5 に関して、薄膜が形成された試料と、基板のみのかのときの  $\Delta T(\omega)$  の違い、 $\Delta T_{s+f}(\omega) - \Delta T_s(\omega)$  がわかれば、

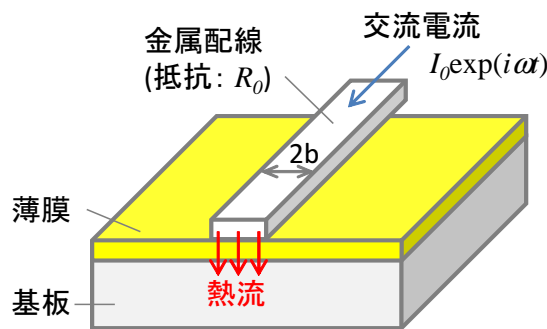


図 A-1: 3オメガ法の説明図

次式から薄膜の熱伝導率を得ることができる。

$$\lambda_f = \frac{Pd_f}{\Delta T_{s+f}(\omega) - \Delta T_s(\omega)} \quad (\text{A-6})$$

今、基板の熱物性値に関しては既知であるため、 $\Delta T_s(\omega)$  は式 A-5 において  $d_f = 0$  として得ることができる。 $\Delta T_{s+f}(\omega)$  は金属配線の交流電圧の  $3\omega$  成分を測定して求める。これが 3 オメガ法と呼ばれる所以である。金属配線のある温度における抵抗が  $R_0(1 + \alpha)$  ( $\alpha$ : 係数) で表されるとすると、配線両端の電圧  $V(t)$  は、

$$V(t) = I_0 R_0 \exp(i\omega t) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T_{s+f}(\omega) \exp(i\omega t) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T_{s+f}(\omega) \exp(i3\omega t) \quad (\text{A-7})$$

により表される。式 A-7 の第 3 項を  $V_{3\omega} \exp(i3\omega t)$  とすると、

$$\Delta T_{s+f}(\omega) = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha I_0 R_0} \quad (\text{A-8})$$

となる。

ここで、図 A-1 に示した薄膜が絶縁体である必要があることに注意しておきたい。そうでなければ、金属配線に与えた電流が薄膜側にも流れていってしまう。導電性の材料について 3 オメガ法を用いて熱物性を解析する場合には、表面を絶縁処理しておく必要がある。こうすることで、本論文第 5 章で検討したような導電性のタンタル亜酸化物の熱伝導率を得ることができる。

#### 【参考文献】

1. 日本熱測定学会編 「熱分析の基礎と応用・生物からセラミックスまで、その多彩な展開」 (1985).
2. 株式会社東レリサーチセンター資料 「 $3\omega$  法による薄膜の熱伝導率測定」