

# 次世代高性能不揮発性メモリ ReRAM の研究開発

木下 健太郎  
鳥取大学工学部電気電子工学科

Template of Reports of the Faculty of Engineering Tottori University

Kentaro Kinoshita  
Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering  
Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan  
E-mail: kinoshita@ele.tottori-u.ac.jp

**Abstract:** 筆者は、半導体メモリ素子の微細化・高性能化の限界の壁を打ち破り、半導体業界に漂う停滞感を払拭したいという強い思いを持って、次世代メモリの研究開発に様々な角度から取り組んできた。次世代メモリとして期待される抵抗変化型メモリ ReRAM の高性能化及び抵抗変化機構の解明から、新規高速抵抗スイッチング現象の発見、固液融合型高性能メモリの提案といった、次々世代を担うメモリ素子の提案まで、幅広く、しかし、一貫してメモリ素子にこだわって研究を継続して来た。本総説は、筆者が鳥取大学工学研究科にて行ってきたこれらの研究成果について簡単に整理したものである。

**Key Words:** Resistive random access memory, Metal oxides, High performance, Mechanism elucidation, Transparent, Flexible

## 1. はじめに

ReRAM は電極/金属酸化物/電極のサンドウィッチ構造をとり、上下電極間に電圧を印加することで生じる可逆的かつ巨大な抵抗の変化を利用したメモリである。低抵抗と高抵抗をそれぞれ"0"と"1"に対応させることでメモリ素子として機能し、高密度化に有利である点、電源を OFF にしても記憶データを保持する点、高抵抗から低抵抗或いは低抵抗から高抵抗への抵抗スイッチングに要する速度がマイクロ秒からナノ秒オーダーと高速(Flash ではデータの書き換えに 1 ミリ秒程度の時間を要する)である点など優れた特徴を持ち、微細化の限界に直面した Flash の次世代メモリとして研究開発が進められて来た。簡易構造故の高密度化への優位性に加え、抵抗の変化が 5, 6 桁に及ぶケースもあることから、低抵抗と高抵抗の間の抵抗も利用することで、"0", "1", "2", ... と多値記憶が可能になり、メモリセルの実効的な高密度化が期待されている。

一般的に、ReRAM は高抵抗から低抵抗へのスイッチング(セット)と低抵抗から高抵抗へのスイッチング(リセット)に極性の異なるバイアス電圧の印加を必要とする「バイポーラ型」(図 1(a))と同一極性の電圧印加でセット、リセットを繰り返すことが可能な「ユニポーラ型」(図 1(b))、印加電圧

の極性とは無関係にセット、リセットの両方が可能な「ノンポーラ型」に分類される。セット時の急激な電流増加により、素子が破壊されるのを防ぐため、電流リミッターによって電流を制限する必要がある。図 1(a)と(b)において、セット後の電流が一定値に保たれているのは、このためである。ReRAM の抵抗スイッチング機構の詳細は明らかにされていないが、その起源は大きく 2 つに分類される。金属酸化物層内の酸素イオン或いは酸素欠損が拡散することで生じる局所的な酸化/還元反応により抵抗スイッチングが引き起こされる「陰イオン拡散型」と、電極を構成する金属原子(金属イオン)が金属酸化物層内を拡散し、上下電極を繋ぐ金属ブリッジが形成/断裂されることで抵抗スイッチングが生じる「陽イオン拡散型」である。陽イオン拡散型の ReRAM は Conducting-Bridge Random Access Memory (CB-RAM)と呼ばれ、陰イオン拡散型と区別されることが多い。陰イオン拡散型、陽イオン拡散型共に金属酸化物層として多種多様な材料が用いられるが、前者では電極材料が比較的自由に選択されるのに対し、後者では一方の電極に電気化学的に活性な(標準電極電位が低い)金属を、対極に不活性な(標準電極電位が高い)金属が使用される。これにより、活性金属のみが電気化学反応によっ

て金属酸化物層中に溶出し、安定した抵抗スイッチングが実現される。一方、単に ReRAM と呼ばれる場合には前者の、且つ陰イオンが金属酸化物層を構成する酸素イオンである素子を意味する。

筆者らは ReRAM と CBRAM の両者についてその高性能化とスイッチング機構の理解に貢献して来たのと同時に、新原理に基づく高性能抵抗変化メモリを実現している。以降、これらの研究成果について簡単に紹介する。

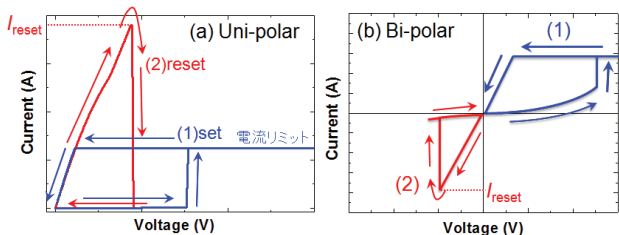


図 1 (a)ユニポーラ型と(b)バイポーラ型 ReRAM の電流-電圧特性.

2. 研究成果の紹介

2.1 原子間力顕微鏡 (AFM) 書き込み技術の確立

ReRAM のメモリ効果は、前述のサンドウィッチ構造に電圧を印加し、フォーミングと呼ばれる絶縁破壊に類似の現象を生じさせることによって発現する。フォーミングによって、TMO 膜中にフィラメント (FL) と呼ばれる伝導パスが形成され、この内部でメモリ効果が生じる。FL の直径が 10 nm 以下と細く、分析が困難であることから FL の物性解明は長く滞っていた。そこで、我々は AFM の探針で NiO 膜表面へ電圧を直接印加しながら走査することで、探針の直下に FL を連続的に形成させ、FL で満たされた領域を形成する手法を考案した。その結果、任意面積、任意形状の領域に高抵抗状態と低抵抗状態を自在に書き込むことが可

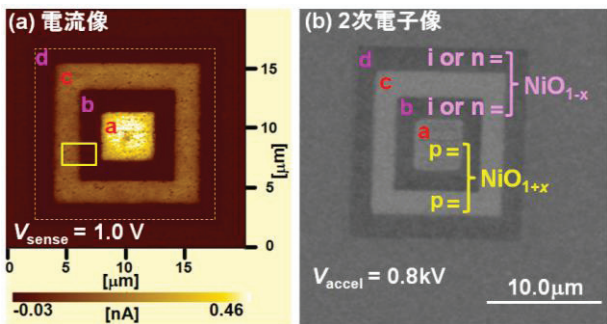


図 2 AFM 書き込み技術により形成された低抵抗領(a, b)域及び高抵抗領域 (c, d)の(a) 電流像. 明るいほど抵抗が低いことを意味する。同領域の(b) 2 次電子像.

能となった。図 2(a)と 2(b)に低抵抗(a, c)と高抵抗(b, d)を交互に書き込むことで得られた Conducting AFM 電流像と、走査電子顕微鏡 (SEM)により撮影した同領域の 2 次電子像をそれぞれ示す。ここで、図 2(a)の明るい領域と暗い領域はそれぞれ低抵抗と高抵抗を意味する。低抵抗領域と高抵抗領域の低抵抗領域に跨る領域 (図 2(a)中の黄色実線)の SEM 像には形状変化が確認されず、NiO の抵抗スイッチング現象に高い繰り返し耐性が期待されることが示された。また、図 2(b)の明るいコントラストと暗いコントラストの領域が、それぞれ低抵抗と高抵抗領域に対応していることが分かる。2 次電子像のコントラストよりキャリア型を判断する EL-Gomati ら [1]やその他 [2]の報告に基づけば、低抵抗領域のキャリア型は p 型、高抵抗領域は i 或いは n 型になっていることが示唆される。故に、抵抗スイッチング現象は、強電界による酸素イオンの移動に伴う電界ドーピングによって生じることが示唆された。この結果は、AFM チップにより金属酸化物薄膜に局所的に電圧を印加することで、高抵抗領域と低抵抗領域を自由に作り分け、フォトリソグラフィの技術的制限を受けない、超微細回路の作製が可能であることを意味しており、特許権も取得している [3]。図 3 に本手法により描かれた鳥取大学のキャラクター「とりりん」の画像を示す。図 2(a)と同様に、明るい領域と暗い領域はそれぞれ低抵抗と高抵抗がそれぞれ書き込まれた領域である。現在、本手法は抵抗変化領域の物性を評価するための一般的な手法となっており、本手法の原理について報告した Applied Physics Letters 掲載の論文 [4]は引用数 148 件に上る。

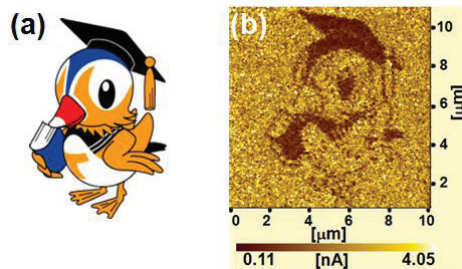


図 3 (a) 鳥取大学のキャラクター「とりりん」と(b)AFM 書き込み技術により描かれた「とりりん」.

2.2 交換可能な下部電極を有する超微細抵抗変化メモリテストセルを用いた酸素貯蔵庫の探索

AFM カンチレバー先端に形成された Pt/NiO 構

造を外部 Pt 電極に接触させることで、Pt/NiO/Pt 構

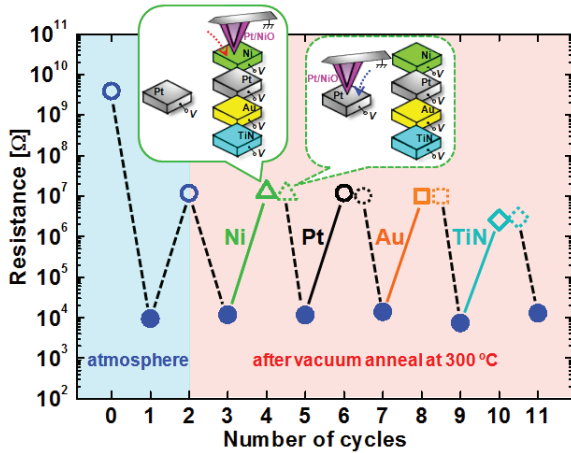


図4 先端に Pt/NiO 構造が作り込まれた AFM 探針をスイッチング毎に Ni⇒Pt⇒Au⇒TiN の順に移動させ、下部電極を変更することで得られたスイッチング特性の下部電極材料依存性. セット及び抵抗値の読み出しは、全て専用の Pt 電極 (吹き出し中の孤立 Pt 電極)にて行われた.

造の超微細 ReRAM を作製する手法を提案した [5]. これによりフォトリソグラフィやエッチング無しで直径 10nm の ReRAM セルを容易に作製することが可能となった. 本手法は NiO/Pt 構造に Pt コートカンチレバーを接触させて Pt/NiO/Pt 構造を構成する従来法[4]に比べ、ドリフト耐性が遙かに高く、NiO 膜中に形成されたフィラメントを長時間に亘って繰り返し観測することも可能である. これにより、超微細 ReRAM では抵抗のばらつきが深刻化することが確認された.

更に、本手法適用の下、スイッチング毎に探針を移動させ、下部電極を変更することで、同一素子におけるスイッチング特性の下部電極材料依存性を調査することが可能となった. 大気中でフォーミングを済ませた後、電極の表面吸着水の影響を避けるため、真空中 300°C で電極をアニールし、

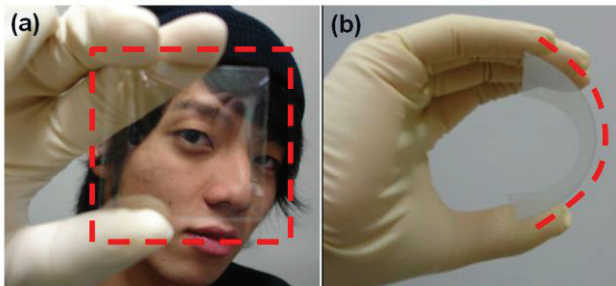


図5 大面積オール GZO フレキシブルメモリの (a) 透明性と (b) 柔軟性.

真空を破ることなく室温にて、Ni⇒Pt⇒Au⇒TiN の順にリセットを試みた結果を図 4 に示す. ここで、セット及び抵抗値の読み出しは、全て専用の Pt 電極 (図 4 吹き出し中の孤立 Pt 電極)にて行われた. 結果は、電極種 (触媒能の有無や酸素透過性)に依らずリセットが生じることを示しており、電極が酸素の貯蔵庫の役割を果たし、電極とフィラメントの間で酸素イオンを交換することで抵抗スイッチングが生じるとする従来モデルと整合しない. 本研究は固体内拡散の駆動力として、従来考慮されなかった Soret 力(温度勾配起因の駆動力)が、金属酸化物内の酸素欠損の移動を生じさせることを示唆しており、微細固体拡散デバイスにおける温度分布制御の重要性を示している. 本研究成果は Scientific Reports [6]等の学術誌に掲載された他、韓国チェジュにて開催された IUMRS-ICAM 2015 及び米国フロリダにて開催された Energy Material Nanotechnology (EMN) 2014 fall meeting にて招待講演を行った.

### 2.3 ReRAM の透明化とフレキシブル化

スパッタ技術を駆使し、Ga 添加 ZnO (GZO)膜の抵抗率制御と高均質化の両立を室温にて実現した. より具体的には、GZO 膜をスパッタ成膜する際に供給する水素の濃度と、スパッタ時に DC 出力に重畳する RF 出力を適切に調整することで、GZO の膜質を制御することが可能となった. これにより、プラスチック基板上に高抵抗の GZO メモリ層と低抵抗の GZO 電極を同一 GZO ターゲットを用いて連続成膜することで、大面積オール GZO 透明フレキシブルメモリの作製が可能となった. GZO 電極上に GZO メモリ層がホモ成長されることで、従来のヘテロ構造と比較して、折り曲げ耐性が大幅に向上した. 図 5(a)と 5(b)に本研究で作製された大面積オール GZO フレキシブルメモリの透明性と柔軟性をそれぞれ示す. これらの成果は Solid-State Electronics [7]に掲載された他、日経 Tech-On や Semiconductor 誌などの業界誌でも紹介され、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会にて招待講演を行った.

### 2.4 データ保持特性に対する紫外線照射の影響

Pt/NiO/ITO/Glass の透明電極を有する ReRAM 構造を作製し、紫外線 (330-440nm)照射がメモリ特性に及ぼす影響を調査した. 図 6(a)と 6(b)に本研究の測定配置と、NiO, ITO, Glass それぞれの透過スペクトルを示す. 本研究により、紫外線照射によって抵抗スイッチングが誘起されることが初



めて明らかにされただけでなく、生じるスイッチングが波長に依存することが分かった。即ち、荷電子帯→酸素欠陥準位の電荷励起により高抵抗化が、荷電子帯→伝導体の励起により低抵抗化がそれぞれ発生した (図 6(c)と 6(d))。この結果は、酸素欠損がその荷電状態に応じて凝集又は分散することで、スイッチングが生じることを示唆する。特に低抵抗化は自由電子の励起によって格子の歪が生じ、 $O_2^{3-}-V_O^{1-}$ ペアが生成されることで引き起こされた可能性がある。ここで、 $V_O$  は酸素空孔を表わす。 $O_2^{3-}$ は酸素イオンが隣の酸素イオンサイトに飛び込み、ホールをトラップした酸素イオン分子を形成することで発生し、残された酸素イオンの抜け穴  $V_O$  に電子がトラップされることで  $V_O^{1-}$ が生成される。実際にハロゲン化アルカリで

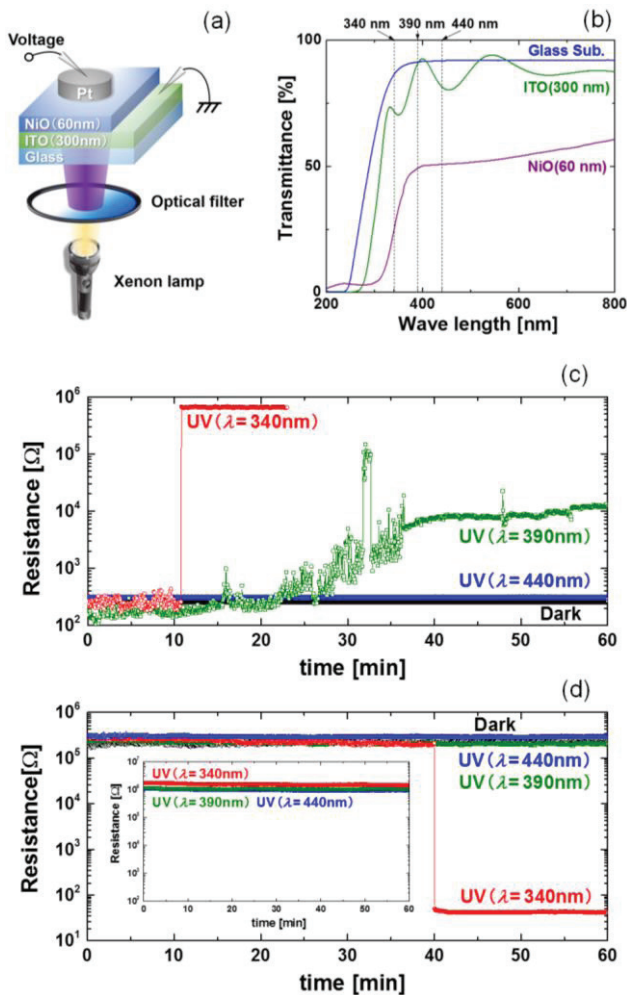


図 6 (a)測定配置. (b) 透過スペクトル. 紫外線照射下における(c) 高抵抗状態及び(d) 低抵抗状態のデータ保持特性. 挿入図: 紫外線照射下における初期状態のデータ保持特性.

は X 線照射等により、これと類似の現象が起こることが知られているが [8], 遷移金属酸化物中で、しかも紫外線照射により  $O_2^{3-}-V_O^{1-}$ ペアの存在が確認された例はない。故に、本研究は  $V_O$  フィラメントの一部が、酸素イオンの僅かな移動によって断裂した瞬間に生じる、急激な抵抗の変化を利用することで、初めて  $O_2^{3-}-V_O^{1-}$ ペアの観測を可能とした、物理的にも興味深い例であると言える。これらの成果は Applied Physics Letters [9]に掲載された他、2016 年 10 月にハワイにて開催された PRiME 2016/230th ECS Meeting にて招待講演を行った。

### 2.5 水素イオン拡散型新メモリの実現

層状ペロブスカイト酸化物である  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  (Bi-2212)に水素を取り込むことで、水素イオンの拡散によって動作する新規 ReRAM の作製に成功した。水素イオン移動型は従来の酸素イオン移動型に比べて高速書き替えが可能である。更に、水素イオンと酸素イオンでは電圧応答速度が異なることを利用して、印加電圧のパルス幅によってイオンの移動を選択的に制御し、各イオンの移動によって独立に抵抗変化を誘起できることが明らかになった。酸素欠損と水素の両方を導入した Bi-2212 における抵抗スイッチングの印加パルス幅  $t_{width}$  依存性を図 7 に示す。パルス高さ  $V_p$  は  $\pm 2$  V である。高速パルス ( $t_{width}=100$  ns,  $1 \mu$ s) では正極性パルスで高抵抗化、負極性パルスで低抵抗化が生じる一方、低速パルス ( $t_{width}=10 \mu$ s,  $100 \mu$ s,  $1$  ms) では、正極性パルスで低抵抗化、負極性パルスで高抵抗化が生じる。

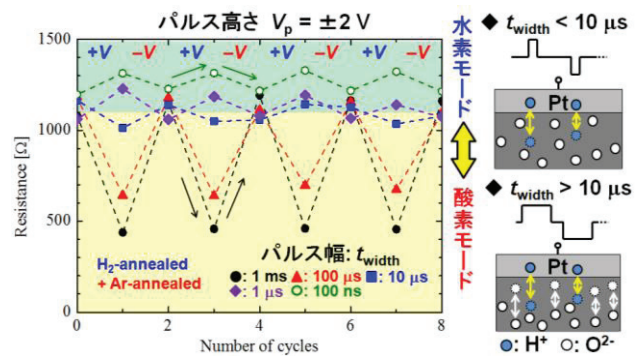


図 7 酸素欠損と水素の両方を導入した Bi-2212 における抵抗スイッチングの印加パルス幅  $t_{width}$  依存性.  $t_{width} < 10 \mu$ s の高速パルス印加時には水素イオンのみが(上図),  $t_{width} > 10 \mu$ s の低速パルス印加時には酸素イオンと水素イオンの両方が、それぞれ拡散することで抵抗スイッチングが生じる。

性パルスで高抵抗化が生じることが分かる。これは、高速パルス印加時には、酸素イオンに比べて軽い水素イオンのみが拡散することで抵抗の変化が生じ(図7上図)、低速パルス印加時には酸素イオンと水素イオンの両方が拡散し(図7下図)、水素イオン拡散による抵抗変化よりも、より大きな抵抗の変化を引き起こす、酸素イオン拡散誘起の抵抗変化が支配的になった結果であると考えられる。

本研究は、酸化物抵抗変化メモリの本質的なメモリ機構の理解に迫るだけでなく、移動イオン種の選択によって高速性やデータ保持特性等の基本的なパラメータを制御し、各々が独立に抵抗変化を誘起する複数のイオン種を共存させることで、全く新しい「波長選択型機能素子」の実現が可能であることを意味する。これらの成果は Applied Physics Letters [10]に掲載された他、International Union of Materials Research Societies - Conference in Asia 2011 において Outstanding Poster Award を受賞している。

## 2.6 次世代導電性ブリッジメモリ (CBRAM) の提案

Cu/HfO<sub>2</sub>/Pt の CBRAM 構造において、HfO<sub>2</sub> 結晶粒界 (図 8(a)) に毛管凝縮した水分が Cu イオンの電気化学的拡散を通じてスイッチングを促進することが示された [11]。この結果を基に、電子材料の知識を頼りに、構成素材とその結晶性を重視することで行われてきた従来の CBRAM 開発方針を改め、(1)細孔空間の形とサイズ、(2)細孔壁表面の物理・化学的性質、(3)添加溶媒の性質を考慮した新たな設計指針、「細孔エンジニアリング」を提案した (図 8(b))。現在、イオン液体の添加による動作電圧とばらつきの低減 [11]、Cu 含有イオン液体の添加によるスイッチング回数の向上 [12] 等、細孔エンジニアリングに基づく高性能化を達成している。今後、細孔エンジニアリングの忠実

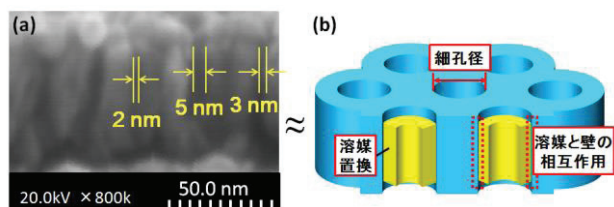


図 8 (a) HfO<sub>2</sub> 薄膜の断面 SEM 像. (b) 細孔エンジニアリングのコンセプト図: (1) 細孔空間の形とサイズ, (2) 細孔壁表面の物理・化学的性質, (3) 添加溶媒の性質を考慮することで CBRAM の高性能化が実現される。

な実施を可能とするには、「高度に制御された孔」が必要となる。そこで、メモリ層に金属有機構造体 (MOF) を用いることを検討している。MOF の理想的な細孔環境は CBRAM の大幅な性能向上のみならず、そのサブナノメートルからナノメートルサイズの細孔を一つのユニットセルに用いることで、メモリの超高密度化が可能実現され得る。本コンセプト及び研究成果は 2016 年の応用物理学会誌 2 月号 [13] にて紹介された他、本成果に関する論文 [14, 15] はそれぞれ Journal of Materials Chemistry C の inside front cover と back cover に選出された。今後、固体材料と液体材料の融合により、固体のみ、液体のみ、では不可能であった高性能デバイスの創生を可能にするものと期待する。

## 3. まとめ

言うまでもないことだが、世界の情報量は加速度的に増加し続けている。故に、半導体メモリ素子の微細化・高性能化を継続するためのブレークスルーは、実現「したい」ではなく「しなければならぬ」問題である。本総説で紹介した成果は何れも、まだ途上であるがブレークスルーに繋がりが得る研究だと信じて、今日まで地道に取り組んできた。本総説を手にした学生達が、「自分がやってやる！」という気持ちになってくれたなら、これほど嬉しいことはない。

## 謝辞

本総説は著者が 2015 年度の鳥取大学研究業績表彰の栄誉を賜り、これまでの研究成果について紹介させて頂く機会を頂いて、執筆の運びとなったものです。この場をお借りして、お世話になった方々に御礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. El-Gomati, F. Zaggout, H. Jayacody, S. Tear and K. Wilson: Why is it possible to detect doped regions of semiconductors in low voltage SEM: a review and update, Surf. Interface Anal., 37, pp. 901-911, 2005.
- [2] P. Kazemian, S. A. M. Mentink, C. Rodenburg and C. J. Humphreys: High resolution quantitative two-dimensional dopant mapping using energy-filtered secondary electron imaging, Journal of Applied Physics, 100, p. 054901, 2006.

- [3] 木下健太郎, 岸田悟, 大観光徳, 奥谷匠, 田中隼人, 檜木利雄: 回路パターンを有する電極体およびその製造方法, 特許第 5462113 号.
- [4] C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki, and Y. Sugiyama: Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film, *Appl. Phys. Lett.*, 93, pp. 042106-1-042106-3, 2008.
- [5] S.-G. Koh, S. Kishida, and K. Kinoshita: Extremely small test cell structure for resistive random access memory (ReRAM) element with removable bottom electrode, 104, pp. 083518-1-083518-4, 2014.
- [6] Kentaro Kinoshita, Sang-Gyu Koh, Takumi Moriyama, and Satoru Kishida: Finding Oxygen Reservoir by Using Extremely Small Test Cell Structure for Resistive Random Access Memory with Replaceable Bottom Electrode, *Scientific Reports*, srep1844, pp. 1-8, 2015, DOI: 10.1038
- [7] K. Kinoshita, T. Okutani, H. Tanaka, T. Hinoki, H. Agura, K. Yazawa, K. Ohmi, and S. Kishida: Flexible and transparent ReRAM with GZO memory layer and GZO-electrodes on large PEN sheet, *Solid-State Electronics*, 58, pp. 48-53, 2011.
- [8] D. Pooley: F centre production in alkali halides by radiationless electron hole recombination, *Solid State Commun.* 3(9), pp. 241-243, 1965; H. N. Hersh: Proposed Excitonic Mechanism of Color-Center Formation in Alkali Halides, *Phys. Rev.*, 148, pp. 928-932, 1966; Y. Toyozawa: SYMMETRY BREAKING EXCITONIC INSTABILITIES IN DEFORMABLE LATTICE, *Physica B+C*, 117-118, pp. 23-29, 1983; J. D. Konitzer and H. N. Hersh: Color centers in X-rayed or ultraviolet-irradiated potassium iodide, *J. Phys. Chem. Solids*, 27(4), pp. 771-781, 1966.
- [9] K. Kimura, K. Ohmi, S. Kishida, and K. Kinoshita: Influence of ultraviolet irradiation on data retention characteristics in resistive random access memory, *Appl. Phys. Lett.*, 108, pp. 123501-1-123501-5, 2016.
- [10] A. Hanada, K. Kinoshita, and S. Kishida: Resistive switching by migration of hydrogen ions, *Appl. Phys. Lett.*, 101, pp. 043507-1-043507-4, 2012.
- [11] K. Kinoshita: Improving Memory Performance of Cu/HfO<sub>2</sub>/Pt Conducting-Bridge RAM by Solvent Substitution, *ECS Transactions*, 69, pp. 11-17, 2015.
- [12] A. Harada, H. Yamaoka, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, Y. Fukaya, T. Nokami, and T. Itoh: Copper Ion Containing Ionic Liquids Provides Improved Endurance and Switching Voltage Distributions of Conducting-Bridge Random Access Memory (CB-RAM), *Chemistry Letter*, 44, pp. 1578-1580, 2015.
- [13] 木下健太郎: 細孔エンジニアリングによる導電性ブリッジメモリ(CBRAM)の高性能化, 「応用物理」学会誌第 85 巻第 2 号, pp.132-136 (2016 年 2 月号)研究紹介.
- [14] A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokami and T. Itoh: Enhanced stability of the HfO<sub>2</sub> electrolyte and reduced working voltage of a CB-RAM by an ionic liquid, *Journal of Materials Chemistry C*, 3, pp. 6966-6969, 2015.
- [15] A. Harada, H. Yamaoka, S. Tojo, K. Watanabe, A. Sakaguchi, K. Kinoshita: Improved Performance of a Conducting-Bridge Random Access Memory using Ionic Liquids, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, pp. 7215-7222, 2016.

(受理 平成 28 年 11 月 15 日)