

令和元年5月25日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04339

研究課題名(和文)人工ニューロン開発を目指したその場TEM法による抵抗変化メモリ回路動作の研究

研究課題名(英文) Study on ReRAM circuit operation using in-situ TEM for development of artificial neurons

研究代表者

有田 正志 (Arita, Masashi)

北海道大学・情報科学研究科・准教授

研究者番号：20222755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡その場観察法を用いて抵抗変化メモリ(ReRAM)の動作中のデバイス内部観察・解析を行った。銅(Cu)ナノフィラメントがメモリ動作に寄与するReRAM(CBRAM)のうち二層積層型CBRAMについて調査した結果、特性の異なる2種類の絶縁層を組み合わせる事によりCuの流入・移動が制御され、これが安定動作、動作回復の要因であることが分かった。また平面型CBRAMでは、デバイス初期化におけるCuナノ粒子の形成を捕らえる事に成功した。これがその後のメモリ動作を引き起こすと考えられる。これら実デバイスを模擬した観察・解析結果は、現在進んでいるデバイス・回路の設計において重要な知見を与える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においては、基本動作原理にとどまらず、実デバイスの理解を目的としている。その点で過去の研究例とは異なる。より実用に近い二層型構造におけるCuの移動やナノフィラメント形成様式を明らかにできたことは、ReRAMデバイスの動作保証を行う上で重要な事項である。一方、TEM観察可能なReRAM回路の作製を念頭においた平面型CBRAMにおいて(電気特性と比較しながら)ナノスケール観察の可能性を示したことは、近年の人工ニューラルネットワーク開発に関連して、ReRAM回路のTEM的理解を促進でき得るものであり、今後のReRAM開発へ寄与が期待できる結果であると言える。

研究成果の概要(英文)：In this work, the resistance random access memories (ReRAMs) were investigated using in-situ transmission electron microscopy (in-situ TEM) where dynamical observations and analyses of the internal microstructure can be done during memory operations. The conductive bridge ReRAMs (CBRAMs) were the main subject to be investigated, where copper (Cu) nanofilaments contribute to the memory operation. In the study of the double-layer CBRAM, movement of Cu was suppressed at the interface between two insulators having different characteristics. This is the origin of stable device characters including device recovery. In the study of the planar CBRAM, formation of nanoparticles in the switching layer was detected during device initialization. These nanoparticles can localize the electric field and trigger the memory operation. These results using samples simulating devices in practical use must give important information contributing on-going development of ReRAM devices and circuits.

研究分野：電気電子工学

キーワード：抵抗変化メモリ 電子顕微鏡 電子・電気材料 電子デバイス・機器 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

集積化、アクセス速度、省エネ等、半導体メモリの微細化問題を打開するために、新概念のメモリが研究されている。抵抗変化メモリ (ReRAM) は極微細、抵抗変化大、高速アクセス、不揮発性という特徴を持ち、DRAM と NAND フラッシュのギャップを埋める、次世代大容量不揮発性メモリとして開発が進んでいる。閾値以上の電圧印加により高抵抗 低抵抗の切換・保存ができ、抵抗比 10 ~ 1000 以上のメモリとなる。シャープな抵抗変化を得るためにデバイス最適化が研究されてきたが、近年では ReRAM ニューラルネットワークが話題になっている。この場合にはなだらかな特性が要求される。ReRAM 内で生じる現象、それが教育効果によってどのように変化するのか。これらは人工知能ハードウェア開発において重要な鍵になる。

ReRAM として現在は、「フィラメントモデル」で動作する二元酸化物系 (VCM) Cu:固体電解質系 (CBRAM) が主流である。導電フィラメントの形成機構には未だ不明な点も多く、透過電子顕微鏡 (TEM) その場計測も行われているが解決に至っていない。過去の報告では単体の ReRAM の電気化学的考察に基づく議論を行っているのみである。回路に用いる ReRAM 特性の制御には個々のデバイスの内部構造変化を知る必要があり、特に劣化解析の為には動的動作機構解明が重要である。ピエゾ駆動ホルダー (図 1) を用いた ReRAM 動作機構研究が始まった当初から、我々は TEM その場計測法による研究を行ってきた。その結果、繰返しスイッチ動作中のフィラメント形成と消失を、抵抗変化と関連付けて実験的に明らかにした。今後はフィラメント形成の基礎電気化学だけでなく、デバイス動作や回路動作についての検証が必要である。その際、繰返し動的観察・評価がデバイス開発のキーポイントとなる。

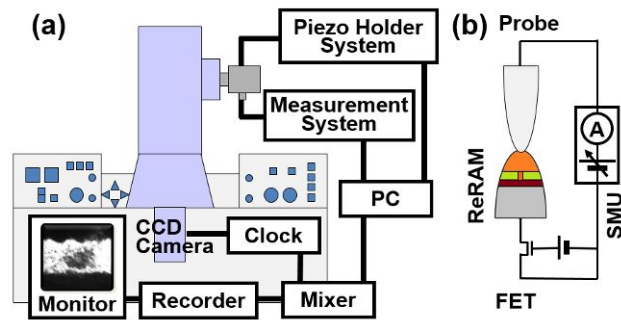


図 1 (a) TEM その場観察システム、(b) TEM 搭載用ピエゾプローブ測定システムの概略

2. 研究の目的

これまでの結果をふまえて、本研究では TEM その場計測法を用いて、より実用デバイスに近い構造の ReRAM を調査する。具体的には、抵抗スイッチの動作原理解明を引き続き行うとともに、デバイスの連続動作に伴う繰返しスイッチ特性の評価を通じて、劣化メカニズムを明らかにする。更に、回路応用を念頭において、平面型 ReRAM 試料を作製し TEM でその場観察する (in-situ TEM)。その動作をナノスケール内部構造変化という切り口で理解する。これらの結果は材料開発、デバイス開発、回路開発において重要な結果になると期待できる。

3. 研究の方法

本研究の内容は以下の 3 項目からなる。すなわち

- (1) その場観察用の ReRAM 試料の作製法開発
- (2) 二層型積層 CBRAM における Cu フィラメントの動的観察と特性劣化機構
- (3) 平面型 CBRAM における微細構造変化と抵抗変化の相関

である。動的観察には Jeol JEM2010 (200kV, $C_s=0.5$ mm) 透過電子顕微鏡用に開発したシステム (図 1) を用いて、トランジスタ (FET) による電流制限を適宜行い、主には電流-電圧 (I-V) スイッチ特性を評価した。測定は全て室温、真空中 ($\sim 10^{-5}$ Pa) で行った。測定試料は TiN/Si または TiN/Pt/SiO₂/Si 基板上にスパッタ成膜した Pt/Cu/MoO_x/Al₂O₃ の二重積層 CBRAM、及び回路を模擬した平面型 CBRAM Cu/WO_x/Cu、Ag/WO_x/Pt である。試料作製の詳細については「4. 研究成果」の(1)で述べる。また必要に応じて FEI Titan3G (300kV, C_s -free)により試料の X 線分析 (EDS) を行った。結果の一部は、ナノテクノロジープラットフォーム事業 (北海道大学、九州大学)、MANBOU 事業 (北海道大学) を利用して行われた物である。

4. 研究成果

ここでは先に述べた 3 つのトピックスについて、特徴的な結果について記載する。得られた結果は ReRAM 回路の応用に関連して、安定した動作確保の上で重要な知見を与えている。

(1) その場 TEM 観察用の ReRAM 試料の作製法開発

まず過去の試料作製手法とその問題点について述べる。一番簡便な手法は楔形下部電極 (BE) に ReRAM スイッチ層 (SL) を成膜し、これに上部電極 (TE) としてのナノプローブ測定を行う (図 2a)。一つの試料で何箇所もの測定が出来るが、プローブを直接接触させるために機械的破壊が生じ易く、繰返し動作などの長時間測定には不向きである。この難点を解決するのがイオンシャドー法 (図 2b) であり、ミリング速度の遅いカーボン粒子を塗布し、Ar⁺ミリング

でナノピラーデバイスを簡便に多数得られる。しかし、ピラー箇所の選択、サイズばらつき、動作歩留りなどの点で難点がある。最も一般的な方法が FIB 加工であり、サイズの揃った ReRAM デバイスを多数作製することができる (図 2c)。場所や形状にロバストであるが、基板を通じて電気測定を行う場合には、BE-基板界面の FIB プロセスダメージによって大きな寄生抵抗が生じ、抵抗スイッチ動作が生じない場合も頻発した。

以上の事を踏まえて、TEM 用試料加工法について改良を行った。FIB による切り込みを途中で止める方法である (図 3a)、TiN/Ti/Pt/Ti 構造の BE の厚さを約 400nm として実際に楕形のデバイスに加工した例を 図 3b に示す。綺麗な層構造を持つ、Cu/MoO_x/Al₂O₃/TiN の二重酸化物層構造の ReRAM の作製が確認できる。TEM 試料の両端に厚く W を堆積させることにより、ここを通じての電気測定を行うことができるため、界面寄生抵抗の影響を排除できる。この構造の導入により、作り込みデバイスと同様にして、3V 程度以下の電圧における明瞭な抵抗変化をより高頻度で観察可能になった。

可動プローブを用いた測定においては、プローブの機械的なドリフトを避けることが出来ない。従って、長時間の測定を行うためには、一定の頻度でプローブ位置の調整し直しが必要である。これを避けるために、平面型 ReRAM を用いた別構造の TEM 試料作製を行った。一例を 図 4 に示す。これは既に開発済の回路測定用 TEM ホルダーのために設計した物であり、16 の電極が搭載されている (図 4a)。中央の TEM 観察箇所の拡大写真 (図 4b) の点線楕円の位置に ReRAM デバイスが 1 個付いており、この写真中には 12 個の ReRAM デバイスが搭載されている。全工程を光および電子ビームを用いたリソグラフィーで行っているが、ReRAM 電極作製時には 2 層レジスト法に斜め蒸着法を併用することにより、10nm 級の電極間ギャップを比較的容易に作製可能になった (図 4c)。この上にスイッチ層 (本研究では WO_x) を積層することにより ReRAM デバイスとなる (図 4d)。斜め蒸着法における金属蒸気の入射角を制御することにより、電極ギャップ間隔 (ReRAM 抵抗変化層のギャップ間厚さ) を制御可能であり、このことによって数 V 以下の電圧での抵抗変化をナノスケールで観察することが可能になった。

(2) 二層型積層 CBRAM における Cu フィラメントの動的観察と特性劣化

安定な高速動作を得るため二層型 CBRAM 構造が研究されている。ここではその要因、特性劣化の原因を探るために Cu/MoO_x/Al₂O₃/TiN の積層 CBRAM (図 3) の動作を調べた。

まずデバイス初期化のために、最大電圧を 1V から 2.85V に増加させながら 16 回の電圧掃引を行い、デバイスの抵抗値を 50MΩ から 1MΩ へと減少させた。その後メモリ動作が開始した (図 5a)。抵抗の on/off 比はサイクルの進行に伴って減少した (図 5b)。この例においては 10 回目のサイクルで、高抵抗状態を与える

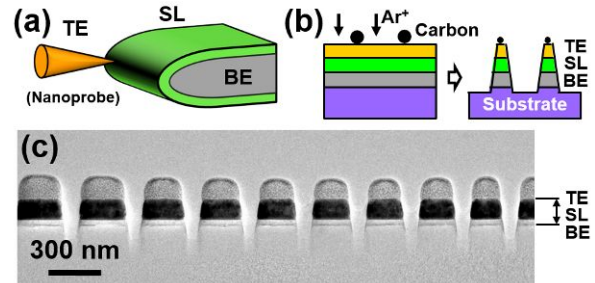


図 2 TEM その場観察用試料作製方法の例。(a)楔形下部電極への ReRAM 層の成膜。(b)イオンシャドー法。(c)FIB 法。

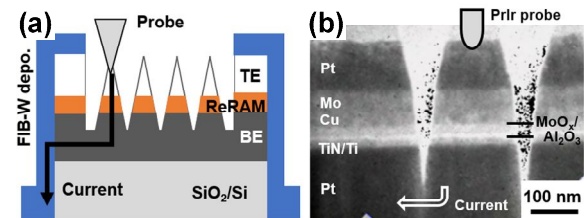


図 3 共通下部電極型の FIB 試料。(a)概念図、(b) TEM 写真。共通電極の導入により FIB 加工ダメージによる導通への影響を排除可能になる。

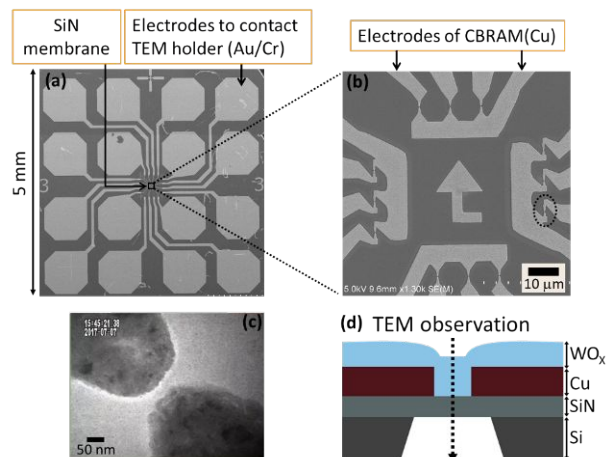


図 4 (a, b) TEM その場観察用平面型 ReRAM 回路試料。(c) 斜蒸着により作製したナノギャップ。(d) 試料の断面外略図。

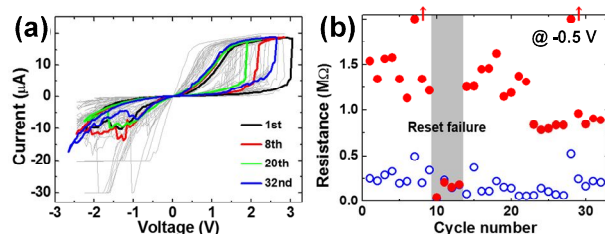


図 5 TEM その場観察実験で得られた二層 ReRAM の (a) 抵抗変化曲線、(b)繰返しメモリ特性

Reset 動作 (メモリ消去) を示さない動作不良 (Reset 不良) が生じた。これは第 13 サイクルまで続いたが、Reset 処理を数度繰り返すことで第 14 サイクルにおいて高抵抗化し、on/off 比が 10 程度に回復した (Reset 回復)。この動作回復は CBRAM の安定動作に重要な事項である。

このことについての知見を得るために、TEM ビデオ画像から切り出した TEM 像を図 6,7 に示す。図 6 は 1 回目のサイクルのデータである。Set 動作 (メモリ書込み、状態 1 と状態 2 の間) によって MoO_x 層の点線丸中に暗いコントラストが現れた。これが Cu フィラメントである。Cu は TE から移動して来て、MoO_x/Al₂O₃ 界面に堆積した。一方、Reset 動作 (状態 2 と状態 3 の間) では TEM 像には明瞭な変化が見られなかった。従って、この倍率の TEM 像では認識困難なサイズのフィラメントが Al₂O₃ 層内に形成され、これが抵抗変化現象に寄与するものと考えられる。第 9 サイクルまではメモリ動作は安定しており、TEM 像にはほとんど変化が見られなかった。動作不良を生じた第 10 サイクルでは +2V 付近で電流値が減少しており (図 7a の赤線) それまでに動作していたフィラメントが破断したと思われる。その後、2.6V において抵抗が急減し (Set、状態 1 と状態 2 の間) Reset 不良を生じた。対応する TEM 像において、Cu 上部電極の下部界面が明るくなり、MoO_x 層が全体に渡って暗くなった (図 7b-2)。一方 Al₂O₃ 層のコントラストには大きな変化がない。ただ中央部 (△印) の多少暗い領域が広がっており、太いフィラメントが新たに形成されたことを示唆する。これが Reset 不良の原因であると考えられる。その後 3 度の Reset 動作により動作回復したのは上述の通りである (図 7a の黒線)。Al₂O₃ 中のフィラメントが多少細くなっている。その一方で、MoO_x 中のコントラストには変化が見られなかった。動作不良時に MoO_x 層へと拡散した多量の Cu は動作回復後も元に戻る事はない。

以上のことは TEM コントラスト変化に基づく議論であったが、これが Cu 分布を反映したものであることを EDS マッピング分析により確認した。一例を図 8 に示す。ここでは変化を明瞭に捉えるために、書込み (Set) 最大電流を増加させ 70 μA に設定した。その結果、幅 20 nm 程度のフィラメントは MoO_x/Al₂O₃ 界面から形成され (図 8a, b)、EDS 分析結果によると、これが Cu フィラメントであると結論付けられた (図 8c, d)。すなわち、図 7 におけるコントラスト変化が Cu 移動による、と考える事は妥当であると言える。

抵抗スイッチに寄与する酸化物を二層構造にするメリットを検証するために、フィラメントの成長過程を図 9 に示す。この図で赤色の領域が、初期状態と比較して Cu が増えた領域であり、青色が減った領域を示している。書き込み動作 (Set) 開始時には MoO_x/Al₂O₃ に Cu がトラップされ、析出物を形成し始めている。それが書き込みにより Al₂O₃ 層内に成長し、数 10 nm 幅のフィラメントを形成した。それと同時に Cu 上部電極では Cu が減少しており、上部電極 MoO_x 層 Al₂O₃ 層への電界による Cu の移動が確認できる。

このように、Cu の濃度、移動度が大きいと予想されるスパッタ成膜 MoO_x とこ

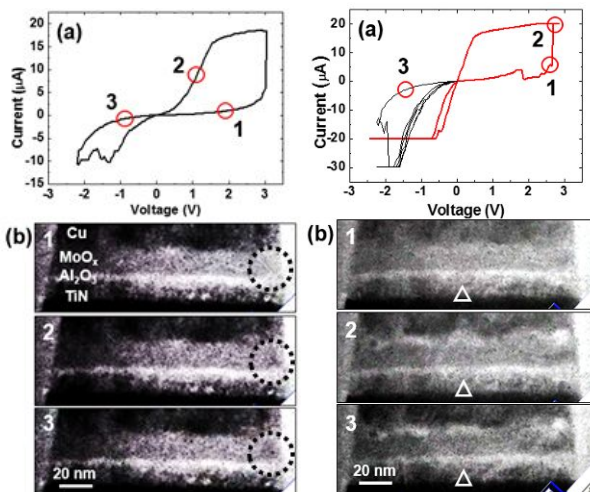


図 6 (左図) (a) 第 1 回目のメモリ動作における特性曲線、(b) 対応する TEM 像。点線丸印内にフィラメントが確認できる。

図 7 (右図) (a) 第 10 回目のメモリ動作における特性曲線 (赤) と動作回復 (黒)。 (b) 対応する TEM 像。MoO_x 層全体に Cu が拡散して動作不良を起こすが、Al₂O₃ 層には △印の位置以外には Cu の多量混入が見られない。これにより、動作の回復が可能になる。

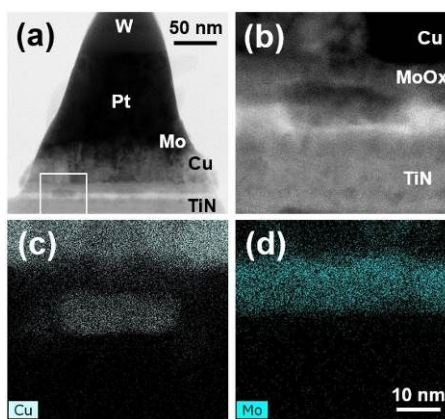


図 8 形成したフィラメントの (a) TEM 像、(b) 拡大写真、(c) Cu の EDS 像、(d) Mo の EDS 像。

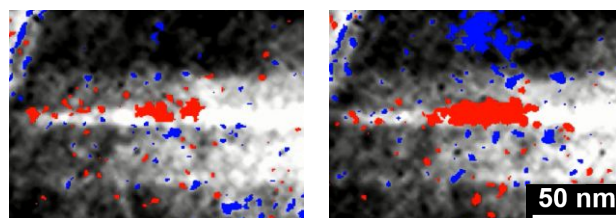


図 9 書き込み動作開始時 (左) と終了時 (右) の微細構造変化。赤青の着色は Cu の増減に対応する。

れが小さい Al_2O_3 を組み合わせる事で、過度のCu侵入が抑制される。最終的には、 Al_2O_3 層内のCuフィラメントがメモリ動作を担っており、他方、 MoO_x はCuのバッファとして抵抗スイッチ箇所の局在化に寄与していると理解できる。このようにCu移動に関しての特性が異なる二種類の化合物を組み合わせる事により、安定した抵抗変化、動作不良からの回復が期待できるわけである。

(3) 平面型 CBRAM における微細構造変化と抵抗変化の相関

平面型 CBRAM は in-situ TEM 用配線に組み込み可能であり、自由度が高い。これを破壊なしに動作させるためには、10nm 級のギャップ幅を持つ必要であるが、先に述べたように、二層リソグラフィと斜め蒸着法の併用により高頻度で作製可能になった。ここでは回路埋め込みデバイス動作観察を念頭に、その結果の一例を示す。

積層型二層 CBRAM に関して述べたように (4 (2)節) デバイス初期化において抵抗値を減少させた後に明瞭な抵抗スイッチ動作が発現する。この初期化時のデバイス内部変化は微小であると予想される。そのため、100nm 程度の厚みのある FIB 加工試料での観察は困難である。平面型試料ではこれに比べて薄い試料を準備可能であるため、微妙な TEM コントラスト変化を検知可能である。

図 10 に $\text{Cu}/\text{WO}_x/\text{Cu}$ CBRAM における初期化過程の抵抗変化の例を示す。ここでは、最大電圧を 1.5V から 2.8V に増加させながら 24 回の正電圧掃引を行っている。そのとき抵抗値は 200M Ω から 20k Ω へと 4 桁減少した。この過程に対応する in-situ TEM 像を図 11a に示す。写真には顕著な変化は見られないが、詳細に解析を行うと、電極間ギャップが 34nm から 44nm へと増加していた。それにも拘わらず抵抗が減少したということは、電極材の Cu が抵抗スイッチ層である WO_x へ電気化学反応によって流出したことを示唆している。電極先端部の形状を見ると、正電圧側の変化が大きかった。Cu 流出量の増加に伴い、 WO_x 内には析出物のコントラストが (薄いながらも) 観察され始めた (図 11b)。まず、接地側電極付近に小さな析出物が現れ、徐々にその数が増加した。その後、サイズが増大するとともに、ギャップ中央付近に現れるようになった。これらの析出物は、最終的には合体し大きな析出物へと変化した。これらの TEM 像において認識できる析出物の分布領域は電極先端付近の数 10nm に渡っており、より小さな析出物および Cu イオン、クラスターまで考えると、かなりの広範囲に Cu が拡散し抵抗の減少を促進していると考えられる。その後、急激な変化を伴う抵抗スイッチ現象が出現した。この初期化により形成された析出物 (ナノ粒子) によって局所的電界集中が生じ、その後の抵抗スイッチを誘起するものと考えられる。

(4) まとめと展望

本研究においては、実用 ReRAM デバイス、回路の動作機構の解明を目的として、二層積層型 CBRAM、平面型 CBRAM を主な対象として、in-situ TEM による観察・解析を行った。その結果、特性の異なる 2 種類の絶縁層を組み合わせる事によりメモリ動作の担い手である Cu の流入・移動を抑制することができ、その結果として安定動作、動作回復を実現できることが分かった。また平面型 CBRAM において、ナノスケールの解析が可能であることを示した。これは回路中デバイスのアナログ的メモリ動作解明を期待させる結果であると言える。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 37 件、含：プロシーディングス 26)

有田正志、福地厚、高橋庸夫：ナノスケール ReRAM デバイスの In-situ TEM 解析 - ナノプローブによる電気測定と微細構造変化 -、真空と表面、査読有、第 61 巻、12 号、2018、766-771
DOI: 10.1380/vss.61.766

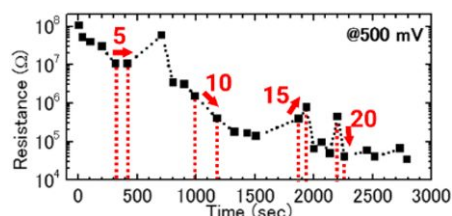


図 10 平面型 CBRAM $\text{Cu}/\text{WO}_x/\text{Cu}$ におけるデバイス初期化時の抵抗変化。図中の赤字の数値は電圧サイクル番号。

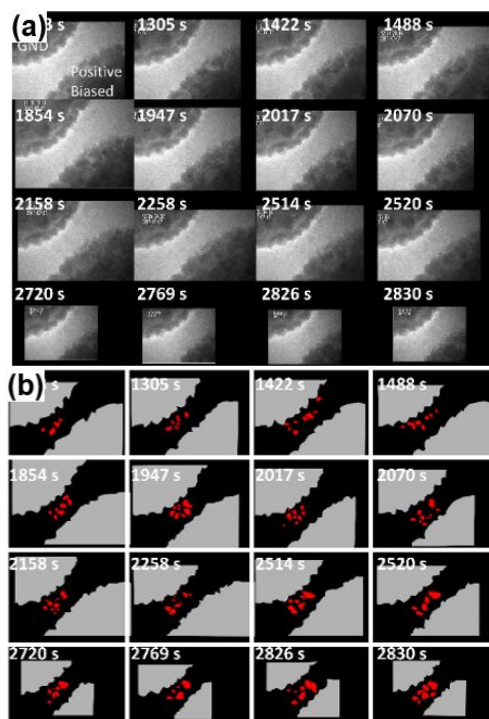


図 11 平面型 CBRAM の (a) TEM 像、(b) 対応するギャップ間析出物 (赤) の分布。図中の数値は通電開始からの時間。

M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi, Z. Wei, S. Muraoka, S. Ito, S. Yoneda: Oxygen distribution around filament in Ta-O resistive RAM fabricated using 40 nm CMOS technology, Proc. 2018 IEEE 10th International Memory Workshop, 査読有, 2018, 106-109

DOI: 10.1109/IMW.2018.8388844

S. Muto, R. Yonesaka, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi: Observation of conductive filament in CBRAM at switching moment, ECS Transactions, 査読有, 第 80 巻, 10 号, 2017, 895-902

DOI: 10.1149/08010.0895ecst

Y. Yang, Y. Takahashi, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, M. Moors, M. Buckwell, A. Mehonic, A. Kenyon: Probing electrochemistry at the nanoscale: in situ TEM and STM characterizations of conducting filaments in memristive devices, Journal of Electroceramics, 査読有, 第 39 巻, 2017, 73-93

DOI: 10.1007/s10832-017-0069-y

〔学会発表〕(計 80 件)

(招待講演) M. Arita et al: In-situ electron microscopy to investigate resistive RAM operations, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR), 2018

(招待講演) M. Arita et al: RRAM device operation investigated using in-situ TEM, Non-Volatile Memory Technology Symposium 2017 (NVMTS), 2017

M. Arita et al: Switching operation of double-layer conductive bridging RAM investigated using in-situ transmission electron microscopy, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), 2016

〔図書〕(計 2 件)

M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi: InTech, Memoristor and Memristive Neural Networks, 314 pages (pp. 63-91), 2018

M. Arita, Y. Takahashi: Springer, Springer Proceeding in Physics 186, 255 pages (pp. 205-214), 2016

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 高橋 庸夫

ローマ字氏名: (TAKAHASHI, Yasuo)

所属研究機関名: 北海道大学

部局名: 情報科学研究科

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 90374610

研究分担者氏名: 福地 厚

ローマ字氏名: (TSURUMAKI-FUKUCHI, Atsushi)

所属研究機関名: 北海道大学

部局名: 情報科学研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 00748890

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 武藤 恵

ローマ字氏名: (MUTO, Satoshi)

研究協力者氏名: 石川 竜介

ローマ字氏名: (ISHIKAWA, Ryusuke)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。