

タンタル酸化物を用いた抵抗変化型メモリ(ReRAM)と  
センサ応用に関する研究

米田 慎一

2021年12月

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学領域

Study on resistive random access memory using tantalum oxide  
and sensor application

by Shinichi Yoneda

## 【目次】

### 第1章 序論

1. 1 本研究の背景
1. 2 本研究の目的と意義
1. 3 本論文の構成

### 第2章 タンタル酸化物を用いた抵抗変化型メモリ (ReRAM)の 動作メカニズム

2. 1 まえがき
2. 2 構造及び動作領域と伝導機構
2. 3 抵抗変化動作のキャラクタリゼーション
2. 4 まとめ

### 第3章 ReRAM の微細化に必要な要素技術の研究

3. 1 まえがき
3. 2 素子微細化における課題と分析
3. 3 微細素子実現に向けた新技術開発
3. 4 特性ばらつき低減の取り組み
3. 5 まとめ

### 第4章 40nmReRAM のデバイス試作と信頼性実証

4. 1 まえがき
4. 2 40nmCMOS 混載デバイス構造
4. 3 メモリ信頼性の実証
4. 4 IoT 機器への応用と実用化
4. 5 まとめ

## 第5章 ReRAM 技術の水素ガスセンサ素子への展開

5. 1 まえがき
5. 2 研究開発コンセプト
5. 3 ガスセンサ用デバイス構造
5. 4 ガスセンサ特性の確認
5. 5 ガスセンサメカニズムの考察
5. 6 新しい水素ガスセンサへの応用
5. 7 まとめ

## 第6章 結論

6. 1 本論文のまとめ
6. 2 今後の課題

謝辞

本研究に関する発表

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景

スマートフォンやタブレット等の情報機器端末が先進国・途上国を問わず急速に普及し、モバイルネットワークを利用した認証や決済システムなどのアプリケーションが増加してきている。端末から入力される個人データや金銭データのような重要データはネットワーク上を経由する必要があるため、悪意をもった第三者による漏洩、改ざんやなりすましからデータを保護するために、暗号技術を応用した高いセキュリティが要求されている。セキュアな通信を確保するために、これらのネットワークにおいては暗号回路を搭載したLSI (Large Scale Integration) が利用されている。

今後市場成長が見込まれる次世代の非接触IC(Integrated Circuit)カードを含めた様々な「モノ」同士がネットワークで繋がるIoT (Internet of Things) 時代におけるアプリケーションを図1に示す[1][2]。このようなIoT社会においてエッジ側のセキュアに対応していくためには、取り扱う情報量の増加に伴い、膨大な暗号データの記憶・高速処理が要求され、高速動作、低消費電力、大容量を実現できる不揮発メモリが必要となる。その必要な特性を満たす新しい不揮発メモリの候補として抵抗変化素子を用いたReRAM(抵抗変化型メモリ、Resistive Random Access Memory)が挙げられる。

ReRAMは様々な抵抗変化材料を用いて各社、研究機関での研究開発が活発に行われている。用いられる材料としてはTaOx、TiOx[5]、HfOx[6]、WOx[7]、AlOx[8]が挙げられるが、特に高いメモリ性能を有する抵抗変化材料として、タンタル酸化物TaOx[3][4]が注目されている。TaOxを用いたポータブル機器向けマイコン用混載メモリや単体不揮発性メモリは実用化されている[1][2]。タンタル酸化物からなる素子の抵抗変化特性は、図2(1)に示すように、140  $\mu$ Aと非常に小さい電流でスイッチングし、かつ抵抗変化電圧は1V程度と低電圧動作が得られている。また、スイッチング(書き換え)動作に必要な時間も、図2(2)に示すように、

書き込み電圧印加時間（パルス幅）を100nsから10nsまで変化させた後、素子の両端に読み出し動作と同じ0.4Vを印加して抵抗値を測定した結果、10nsという短い書き込みパルスでも安定した抵抗変化を示し、高速な書き換え動作が可能となる。

表1に各種不揮発性メモリのベンチマークを示す。従来から広く使用されているフラッシュメモリは消費電力が高く、かつ消去動作が必要であることが課題であった。その課題を対策すべく、新しい不揮発メモリとしてReRAMやMRAMが各社で開発されている。その中でReRAMはフラッシュメモリ比で5～7分の1と最も低消費電力を実現し、消去動作も不要で高速動作が可能である。さらに3積層膜で実現できるシンプルな構造で、不揮発性メモリを混載するLSIに必要な性能とコストを両立する不揮発メモリとして注目されている。

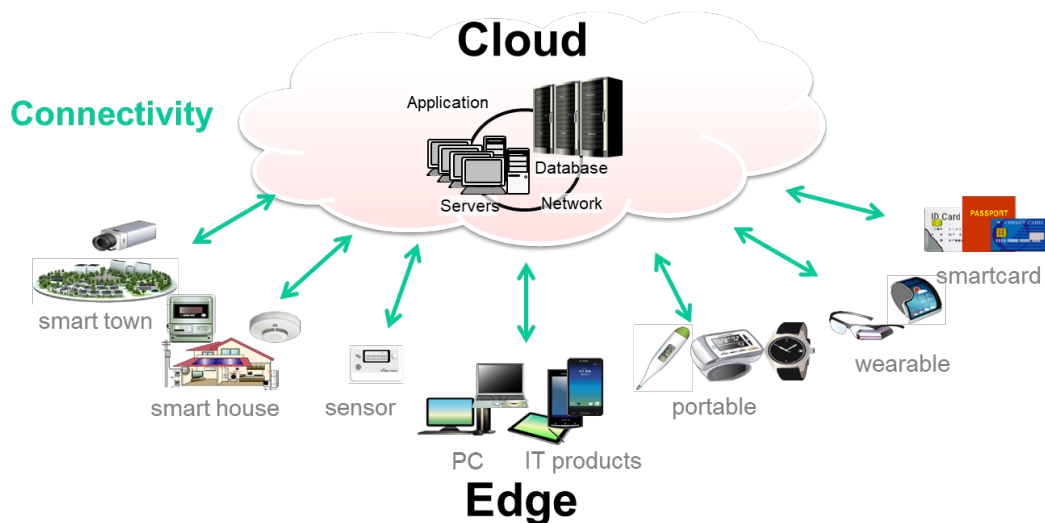


図1 IoT社会でのアプリケーション

Figure.1 Potential applications for the IoT

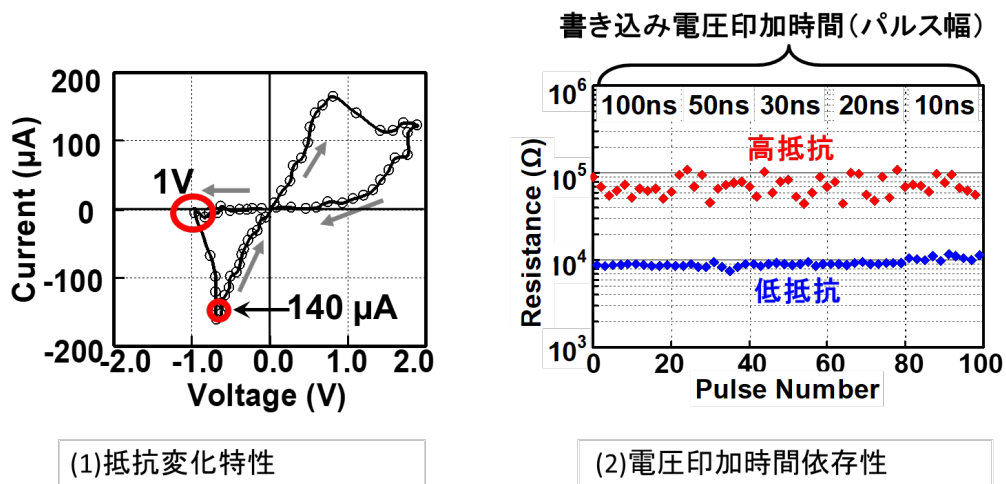


図 2 タantal酸化物の抵抗変化特性

Figure.2 Switching characteristics of TaOx

表 1 不揮発性メモリベンチマーク

Table 1 Benchmark of nonvolatile memory

	ReRAM	フラッシュメモリ	MRAM
動作原理	酸化還元	電荷蓄積	磁化反転
断面構造			
素子構造	3層	複雑	多層 (10層以上)
消費電力*	1	5~7	2
消去動作	不要	必要	不要
読出速度*	1	1	0.1
書換回数 (回)	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>12</sup>

\* ReRAM に対する相対比

## 1.2 本研究の目的と意義

以上の背景を基に、本研究では抵抗変化型メモリ (ReRAM) に着目し、タンタル酸化物 TaO<sub>x</sub> を抵抗変化材料として用いた ReRAM の原理検証と、大容量化につながる微細化要素技術の研究とそれを実装した微細 CMOS 混載 ReRAM の信頼性改善を行うことが第一の目的である。

前節で述べたように、ReRAM はパルスの書き込み電圧を抵抗変化素子の両端に印加することで高抵抗状態と低抵抗状態に変化するが、その動作メカニズムに関して様々な考察がなされている [9]-[14]。本研究でメモリ動作に基づく動作メカニズムを改めて考察する。

また ReRAM はシンプルな構造で半導体 CMOS プロセスとの親和性も高いが、CMOS プロセスに混載するための抵抗変化膜の膜厚や抵抗値に関して、前述の動作メカニズムを基に最適な膜構成を検討する必要がある。また、半導体プロセスの微細化の進行に伴い、ReRAM を構成する抵抗変化素子も微細化が求められる。素子を微細化するためには素子の膜構成だけではなく、素子のエッチング条件等の加工技術検討も必要になる。本研究では膜構成、加工条件の両方での要素技術条件の検討を試みた。そして得られた要素技術条件で試作したメモリアレイのメモリ動作信頼性評価を実証した。具体的には商品への展開範囲を左右する最も重要な項目であるデータ保持 (リテンション) と書換回数 (エンデュランス) である。

次に第二の目的として、ReRAM を従来のメモリとは異なる新しい用途として、ReRAM の動作原理の応用展開した水素ガスセンサを検討し、その性能探索と原理実証を行う。具体的には水素ガスセンサとしての研究である。水素は化石燃料に代わるクリーンなエネルギーである一方、可燃性ガスでもあるため、その実用化には高感度に水素を検知できるセンサが必要になる。

本研究では ReRAM の動作原理から水素検知が可能であることを見出し、その感度や応答速度、他ガスとの選択性等のガスセンサの基本特性や実用化へのポテンシャルの検討を試みた。



### 1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下に示すとおりである。

第1章では、本研究の背景となる抵抗変化型メモリ (ReRAM) の特徴と IoT 向け商品への応用の意義を述べた。本研究対象として、特に高いメモリ性能を有する抵抗変化材料であるタンタル酸化物  $TaO_x$  を用いた ReRAM を取り上げ、その基本動作と他方式の不揮発性メモリとのベンチマークを述べた。そして、タンタル酸化物を用いた ReRAM を微細 CMOS プロセスへ混載するための抵抗変化膜の膜構成や素子の微細化の要素技術の検討と得られた条件での試作による信頼性検証の必要性について述べた。さらに ReRAM の動作原理を活用したセンサへの応用展開として、水素ガスセンサの研究目的とその検討内容について説明した。

第2章では、タンタル酸化物を用いた ReRAM の基本的な構造について説明し、抵抗変化膜の中でメモリ動作に寄与するフィラメント部分の酸素イオンの動きや酸素欠陥の存在を説明し、酸素欠陥を介したホッピング伝導による伝導機構について述べる。さらにホッピング伝導機構のモデルに基づいた抵抗変化動作のキャラクタリゼーション技術を説明し、フィラメント部分をフィラメント径、酸素欠陥の充填率等に数値化してリテンション動作と紐づけして、それぞれのパラメータの目指すべき方向性について考察する。

第3章では、ReRAM の微細化に必要な要素技術の研究内容について述べる。まず、微細化における課題を分析し、第一の取組として素子の微細化を目的とした加工技術の研究を説明する。次に、第二の取組として素子形成工程後の熱処理等によるメモリ特性のシフトを防ぐ素子の保護膜技術の研究を説明する。第三の取組として、素子側面を高抵抗化による抵抗変化領域の絞込みのためにラジカル酸化処理を行い、導電性フィラメントを素子の中心に形成されるように制御する技術の研究を説明する。第四の取り組みとして、特性ばらつきを抑える抵抗変化膜の膜構成技術の研究について説明する。

第4章では、まず、40nm CMOS混載ReRAMのデバイス構造と試作チップの概要について説明する。その際に40nm CMOSに混載するにあたって、ベースのCMOSのコンパチビリティを確保しつつ、ReRAMを混載する配線技術の研究も併せて説明する。次に第3章で説明した微細化のための要素技術を適用した試作チップのリテンション及びエンデュランスの実証結果を説明する。最後に本研究成果が大きく貢献した40nm CMOS混載ReRAM商品と今後展開できる可能性のある商品について述べる。

第5章では、ReRAM技術を応用した水素ガスセンサ素子の研究内容について述べる。まず、ReRAMの酸化還元反応を活用した動作原理について説明し、次にメモリ用ReRAMデバイス構造をベースにしたガスセンサ用デバイス構造の検討について述べる。次にガスセンサ用デバイス構造での試作チップを用いたセンサ挙動の基礎評価、および応答速度、感度の評価、他ガス選択性の評価等について確認した結果を述べる。さらに、評価結果に基づき、動作メカニズムについて考察した結果を述べる。最後に本研究で開発した水素ガスセンサの特徴と将来の水素社会における新しい展開先について説明する。

第6章では、本論文のまとめと今後の課題について述べる。特に、今後のReRAMの更なる技術の進化として、AI向けReRAMの方向性とその課題について説明する。

### 参考文献

- [1] M. Nakayama., IEEE International Memory Workshop 2017, pp.68-71.
- [2] Y. Hayakawa , A.Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S. Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, S. Yoneda ., VLSI Tech. Dig., pp. T14-T15 (2015)
- [3] C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama., Appl. Phys. Lett.91 (2007) 223510.
- [4] 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.
- [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] 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.
- [8] Y. Wu, B. Lee, and H.-S. P. Wong., Proc. Int. Symp. VLSI Technology, 2010, p. 136.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong., IEEE Trans. Electron Devices  
59(2012) 1172.
- [12] S. Yu, X. Guan, and H.-S. P. Wong., IEEE Trans. Electron Devices  
59(2012) 1183.
- [13] S. Yoneda ., IEEE International Memory Workshop 2016 tutorial,  
pp.138-182.
- [14] 早川幸夫、姫野敦史、村岡俊作、伊藤理、米田慎一  
“セキュリティ LSI 向け高速・低消費電力 ReRAM”,  
Panasonic Technical Journal Vol.63 No.2 Nov.2017

## 第2章 タンタル酸化物を用いた抵抗変化型メモリ (R e R A M) の動作メカニズム

### 2.1 まえがき

本章では、タンタル酸化物を用いた酸化・還元型R e R A Mの動作メカニズムを説明し、フィラメントキャラクタリゼーションによる導電性フィラメントのモデルを活用して、良好なデータ保持特性を実現するための導電性フィラメントの形成指針について検討した結果を述べる。

上記の研究内容を説明する前に、この節ではR e R A Mの種類と用いられる抵抗変化膜材料は電極材料に関する材料に関する説明及び調査結果を説明する。

まず、図3にR e R A Mを含む各種不揮発性メモリの容量トレンドを示す[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。一方、R e R A Mの開発はF e R A M (強誘電体メモリ)、M R A M (磁気抵抗メモリ)、P R A M (相変化型メモリ) に比べ後発ではあるが、それらを上回る規模の大容量メモリアレイでの動作が実証されている。図4に各種不揮発性メモリの駆動電流と動作速度のベンチマークを示す。第1章でも述べたとおり、R e R A Mは一般的なNOR F l a s h に比べて高速動作が可能で、かつM R A Mに匹敵する低電流特性を有する。

次にR e R A Mの種類について説明する。図5にその一覧をまとめた。まず、R e R A MはE C M (Electrochemical Metallization)タイプのC B R A M (Conductive Bridge RAM)とV C M (Valency Change Mechanisim)タイプの2種類に大別でき、後者に関しては更に界面反応タイプとフィラメントタイプの2つに更に分類できる。また、フィラメントタイプはユニポーラ型とバイポーラ型に分かれる[2][3][4]。どれ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。次にC B R A Mである

が、図6に示すように電界によりCuイオンの電解質への拡散を応用したメモリである[5][6]。また界面反応型のReRAMは図7に示すように電極とPCMO ( $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ )の界面の酸化層を制御して抵抗変化が起こるがPCMOが非常に複雑な酸化膜のため制御性に課題がある[7]。

図8にフィラメント型ReRAMのユニポーラ動作とバイポーラ動作の違いを示す[8][9]。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。一方バイポーラ型の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。本研究で述べるタンタル酸化物を用いたReRAMはフィラメント型のバイポーラ動作で抵抗変化する。

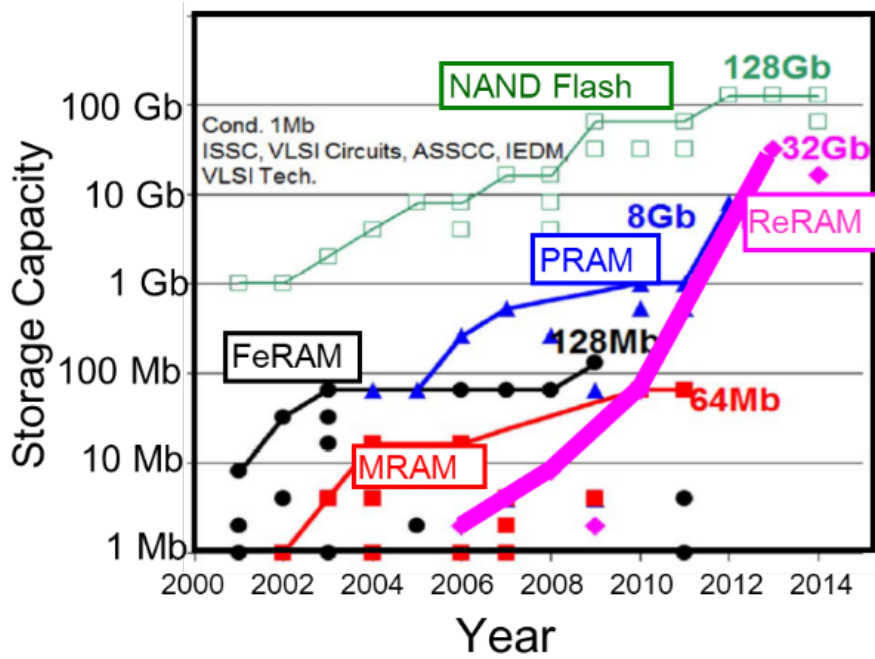


図3 不揮発メモリの容量トレンド (Ref. ISSCC 2014 trend)

Figure.3 Storage capacity trends for Nonvolatile memory

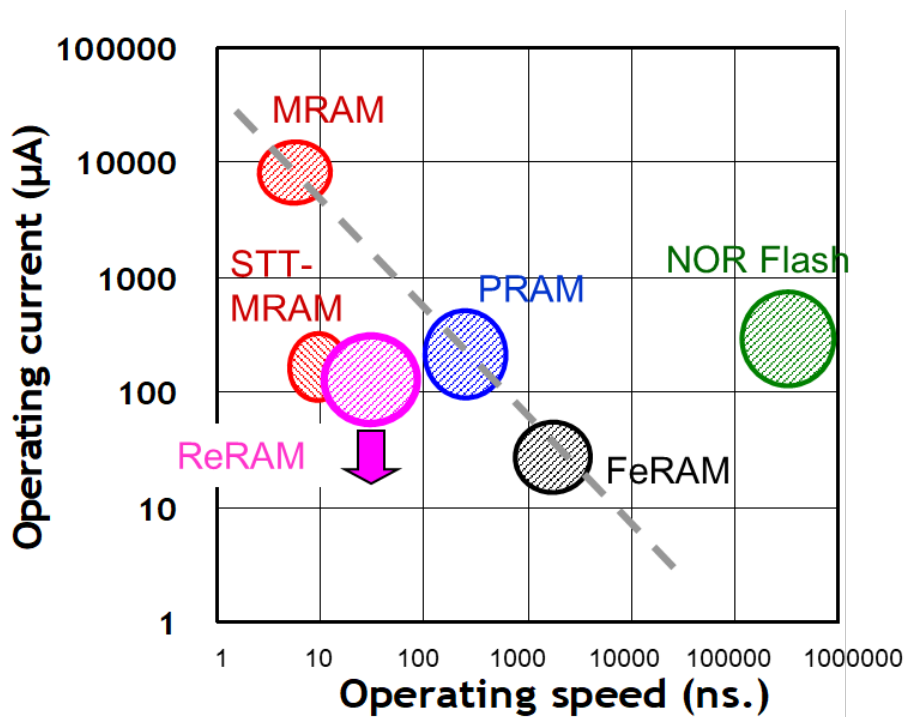


図4 不揮発メモリの速度/電流比較

Figure.4 Operating current vs speed at Nonvolatile memory


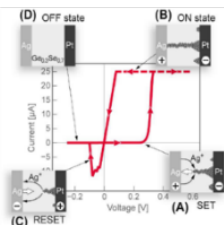
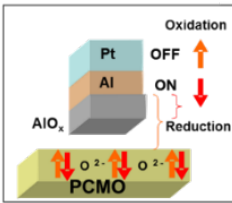
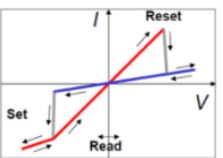
	ECM (CBRAM) Electrochemical Metallization	VCM (ReRAM) Valiancy-change Mechanism	
		Interface	Filamentary
Unipolar			
Bipolar			

図 5 ReRAM の分類

Figure.5 ReRAM type

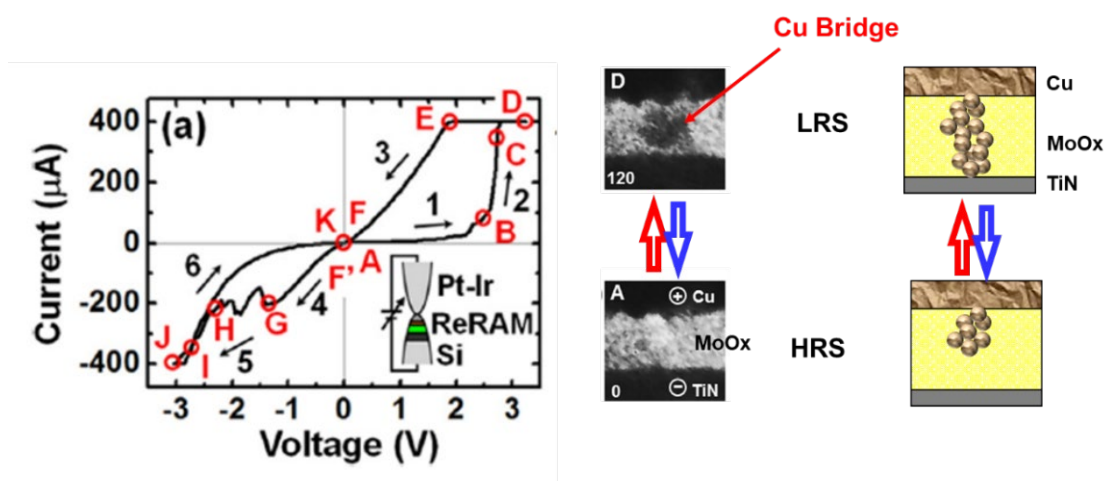


図 6 CBRAM の動作

( Ref. Kudo et al, Appl. Phys. Lett. 105, 173504 (2014))

Figure.6 Operation of CBRAM



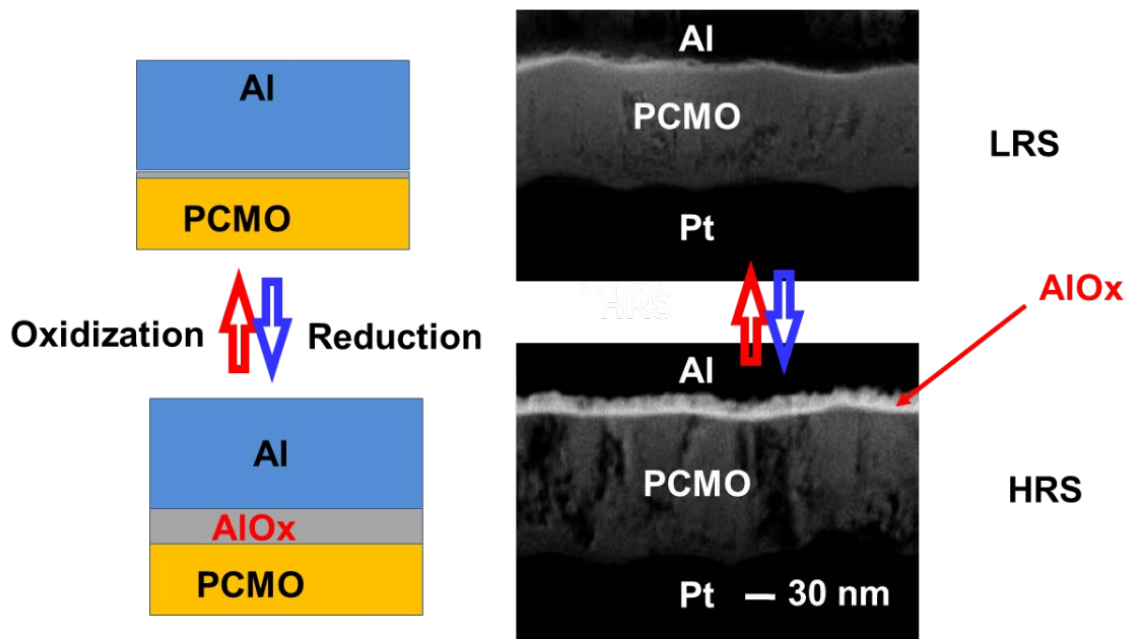


図 7 界面反応型ReRAM

(Ref. Hwang et al. IEDM2013)

Figure.7 Interface ReRAM

第1章でも少し述べたがReRAMに用いられる抵抗変化材料についての報告内容を分析した。図8は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2012、2013、2014年それぞれで円グラフ化した結果である。IEEE Electron Devices Meeting、VLSI Symposia等の国際学会や、Journal of Applied PhysicsやIEEE Transactions on Electron Devices等の主要な論文誌で発表された文献から抽出した。2012年の段階ではハフニウム、シリコン、チタン、ニッケル、アルミニウム、タンタルの酸化物が主に用いられていることが分かる。それ以外にもニオブやジルコニウム、ゲルマニウム等の様々な材料の検討も行われていた。2013年、2014年になると、チタン、ニッケル酸化物の報告件数が減っていき、ハフニウム、タンタル、アルミニウムの酸化物の割合が多くなってきた。2013年から2015年

は最も ReRAM の材料に関する報告が最も多かった時期であり、結論として ReRAM の抵抗変化膜材料はこの 3 種類の材料に絞られたと考えてもよい。

次に ReRAM に用いる電極について説明する。実験プロセスは上部電極に検討する電極材料、抵抗変化膜は TaO<sub>x</sub>、下部電極に W を成膜したショートループのプロセスで、1 bit の簡易的なテストパターンを用いて正負のパルス電圧を交互に与えることにより、抵抗変化動作を確認した結果が報告されている [10][11][13]。印加電圧は用いる金属によって異なり、±1~5V の間で金属に合わせて調整を行った。まず、抵抗変化動作につながる電極として、酸化がしにくい金属材料に着目されている。図 9 (a) は各金属の仕事関数と標準電極電位の相関関係を示す。一般的に仕事関数、標準電極電位とも高い金属は電極酸化等が起こりにくい。Pt、Ir、Au が電極の候補として挙げられる。

図 9 (b) に Pt 電極の抵抗変化動作を確認した結果を示す。繰り返しパルス電圧を与えても安定した抵抗変化を示す [10][11][13]。一方、W 電極は抵抗変化するものの繰り返しパルス電圧を与えると変化しなくなることが分かる。この抵抗変化動作の差異は、前者が酸化しにくい金属であり、後者が酸化しやすい金属であるためであると説明できる。

本研究開発では Ir をメモリの電極材料に、Pt を水素検知センサの電極材料に採用した。表 2 に各金属におけるヤング率と熱膨張係数をまとめた表を示す。Pt は熱膨張係数が高く ( $8.8 \times 10^{-6}$  (°C<sup>-1</sup>))、ヤング率も低い ( $152 \times 10^9$  (N/m<sup>2</sup>))。これらの物理特性から Pt は、熱的、機械的ストレスにより塑性変形が生じ易く、ヒロックが生じ易い。電極にヒロックが生じると電極の抵抗変化層へのマイグレーションが生じ、電極材料が抵抗変化層に侵入して抵抗変化層の実効的な膜厚が減少する。そのため、抵抗変化層の抵抗値のウェハ間、ウェハ内ばらつきが大きくなると考えられ、素子をアレイ状に並べて構成するメモリではそのばらつきの影響が致命的になる可能性があるため Pt の採用は見送った。一方で Ir は Pt と比較して熱膨張係数が  $6.4 \times 10^{-6}$  (°C<sup>-1</sup>) と小さく、またヤング率が  $529 \times 10^9$  (N/m<sup>2</sup>) と高い。このように金属物

性的な観点で熱的、機械的ストレスに強い Ir をメモリ用の電極に採用した。

一方で Pt に関しては第 5 章で詳しく説明するが、水素の触媒作用が高いことを利用し、水素検知センサの電極に用いた。メモリのようにはアレイ状に複数並べる構成をとることがないため、ばらつきに対してシビアではないこともあり、その触媒作用の高さを優先して採用した。

また、Ir は酸化により価数が変わり、扱いにくい材料ではあるが、ReRAM のプロセスにおいて 430°C 以上の熱処理の工程がなく、Ir が酸化する 600°C よりもはるかに熱処理が低いため、問題とはならない。

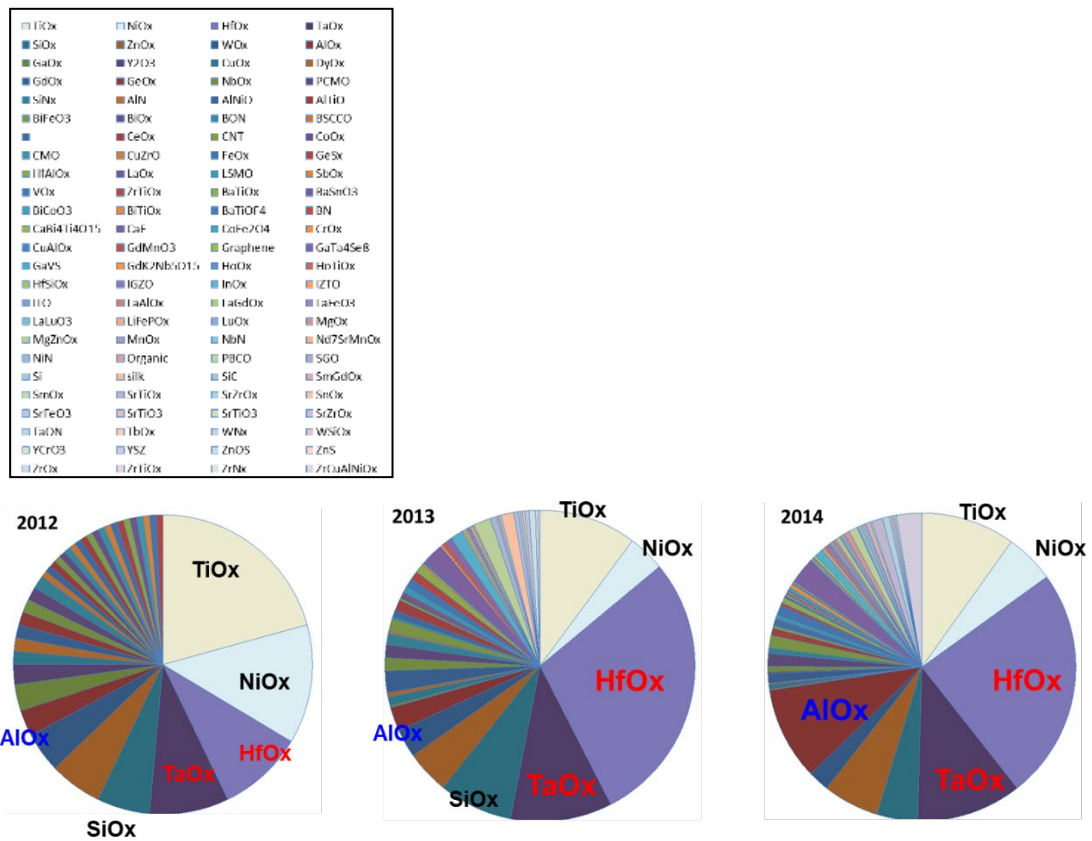


図 8 ReRAM の酸化物材料の文献数

Figure.8 Oxide Materials papers for ReRAM

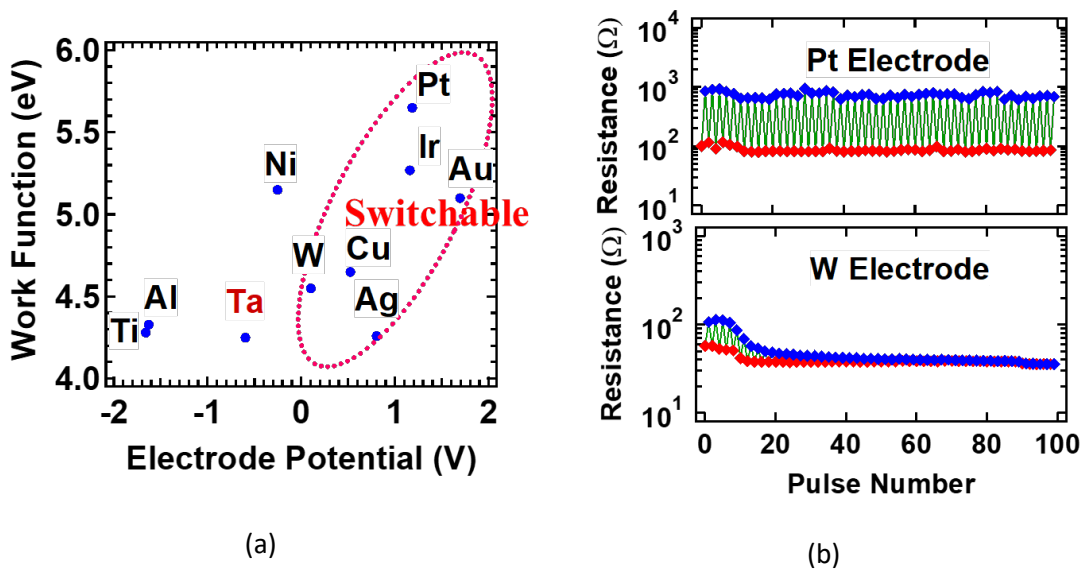


図9 ReRAM 用電極の選択 (Ref. Z. Wei et al., IEDM2011)

Figure.9 Electrode selection of ReRAM

表2 ヤング率と熱膨張係数

Table 2 Young's modulus and coefficient of thermal expansion

貴金属	ヤング率 ( $\times 10^9 \text{N/m}^2$ )	熱膨張係数 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
A u	78.0	$14.2 \times 10^{-6}$
P t	152	$8.8 \times 10^{-6}$
A g	82.9	$18.9 \times 10^{-6}$
P d	110	$11.8 \times 10^{-6}$
R h	460	$9.6 \times 10^{-6}$
R u	414	$6.75 \times 10^{-6}$
C u	130	$16.5 \times 10^{-6}$
I r	529	$6.4 \times 10^{-6}$
O s	550	$4.7 \times 10^{-6}$

## 2.2 構造及び動作領域と伝導機構

本研究で示す ReRAM は、上部電極と下部電極の間に、酸化状態の異なる 2 層のタンタル酸化物 ( $Ta_2O_5$  と  $TaO_x$  の積層) を配置した構造を持ち、電極間に極性の異なるパルス電圧を印加することで、高抵抗状態 (HRS: High Resistive State) と低抵抗状態 (LRS: Low Resistive State) を実現する。また 10nsec という短い書込みパルスでも安定した抵抗変化特性を示し、高速書き換え動作が可能である。

次に、ReRAM の動作メカニズムについて述べる。ReRAM は、最初にフォーミングと呼ぶ電気処理によって、絶縁特性を有する  $Ta_2O_5$  層中に導電性フィラメントを形成する。この導電性フィラメントを直接観察することを試みた。電子ビーム吸収電流法 (EBAC: Electron Beam Absorbed Current) と透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) を用いて観察した結果を図 10 に示す。EBAC 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し、流れる電流を確認する。導電性フィラメント部に電子線が当たった場合は下部電極側へ流れる電流量が大きくなる。この実験では抵抗値が低くなる領域、すなわち導電性フィラメントが白く映るよう出力した。図 10 左の EBAC による表面観察結果から導電性フィラメントは  $Ta_2O_5$  層内に 1 箇所形成されていることが分かる。上部電極から抵抗変化領域の位置を特定し、その位置を狙って TEM 観察した結果を図 10 右に示す[11-13]。 $Ta_2O_5$  層中に周囲とはコントラストが異なる黒い領域が見られており、これが導電性フィラメントと考えられる。

また、ReRAM の高抵抗・低抵抗状態の抵抗値の温度依存性を詳細に解析することで、その電気伝導機構が、酸化物中の酸素欠陥を介するホッピング伝導であることも明らかにした。図 11 に抵抗値の温度依存性の結果を示す。図に示すように電子ホッピングの式に従うため、伝導機構はホッピングによるものであることが分かる。これらの結果より、ReRAM の抵抗変化動作メカニズムが、「電極界面の微小抵抗変化領域での酸化・還元反応による酸素欠陥密度

の変調」であることが明らかとなった[11-14]。

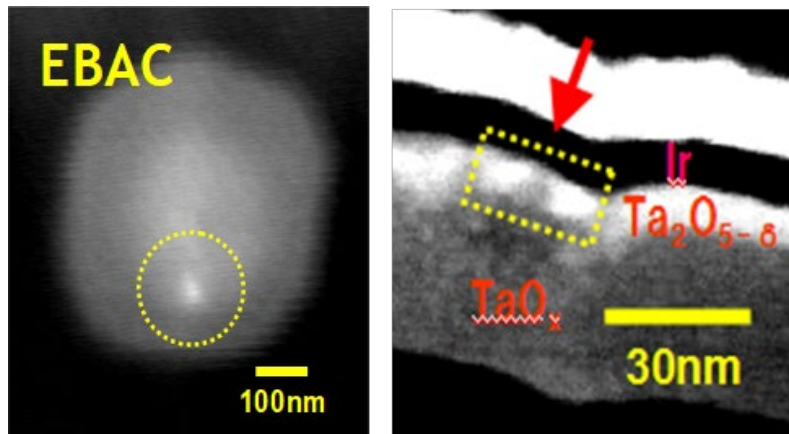


図 10 導電性フィラメントの観察

Figure.10 Observation of conductive filament

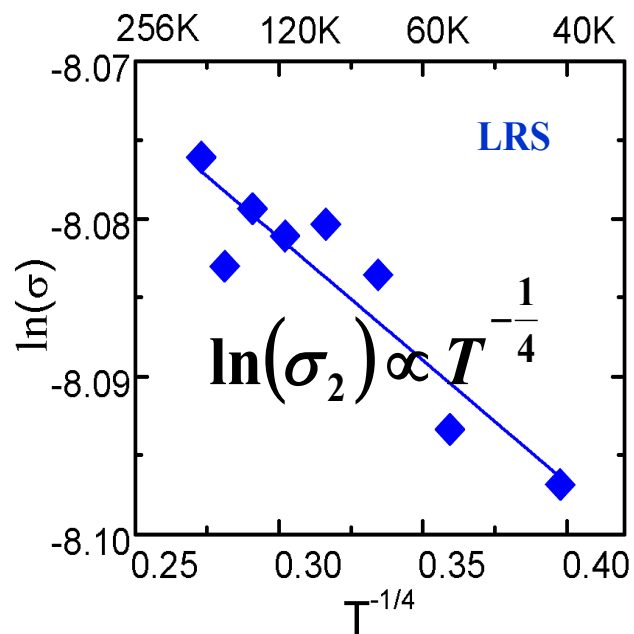


図 11 導電性フィラメントの抵抗値温度依存性

Figure.11 Temperature dependence of resistance in conductive filament

これらの事象から、酸化・還元型 ReRAM の抵抗変化のメカニズムは、電極に印加された電圧に応じて酸素イオンが移動し、導電性フィラメント内の酸素欠陥の増減によって抵抗値が変化すると考えられる。図 12 で ReRAM の抵抗メカニズムを模式的に表している。図 12 左のように上部電極にマイナス、下部電極にプラスの電圧を印加すると、 $Ta_2O_5$  の酸素イオンが  $TaO_x$  側に引き寄せられ、 $Ta_2O_5$  の導電性フィラメント内に酸素欠陥が形成される。この酸素欠陥を介した電子のホッピング伝導により電流量が増加する。一方、図 12 右のように上部電極にプラス、下部電極にマイナスの電圧を印加すると、酸素イオンが  $Ta_2O_5$  に引き寄せられ、酸素欠陥が減少するため、電流が減少する。

この事象について、導電性フィラメントのモデル化検討を行ったので、次節にて詳しく述べる。

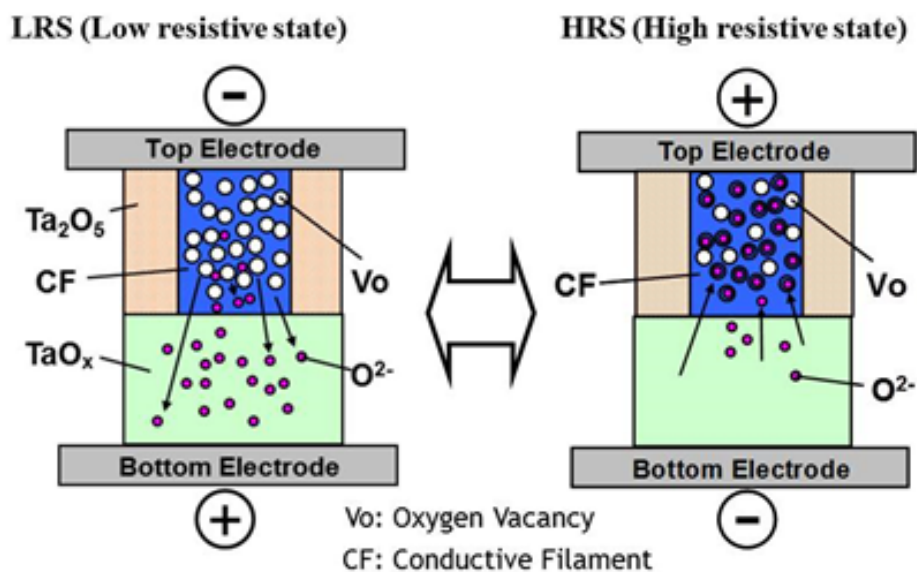


図 12 ReRAM の動作メカニズム

Figure.12 Mechanism for resistance switching of ReRAM

## 2.3 抵抗変化動作のキャラクタリゼーション

ReRAMの信頼性向上には、抵抗変化をもたらす導電性フィラメントの状態を理解することが重要である。ここでは、その導電性フィラメントのモデル式を活用してフィラメントの状態の取るべき方向性を検討した。図13に導電性フィラメントモデルを示す[12]。図中の $S$ 、 $l$ 、 $N(V_0)$ 、 $N(O_x)$ は、それぞれ導電性フィラメントの面積、導電性フィラメントの長さ、酸素欠陥密度、余剰な酸素密度を表す。 $R_b$ は $TaO_x$ の母体抵抗である。このモデルを基に導出した1ビットセル内のフィラメントの面積、酸素欠陥密度、余剰な酸素密度を式(1)～(3)に示す。

ここで $V_R$ は、読み出し時に導電性フィラメントのみに印加される電圧、 $E(I_{read}(i))$ 、 $\mu(I_{read}(i))$ は1ビットセルを一定の駆動条件下で複数回抵抗変化させた時の読み出し電流の平均値及び標準偏差、 $\mu_{ox}$ は電圧印加により移動する酸素イオンの移動度である。 $V_{set}$ はHRSからLRSに設定する際のセット電圧である。

図13に示す各式(1)～(3)は、設定値である $V_R$ 、測定値である $E(I_{read}(i))$ 及び $\mu(I_{read}(i))$ 、と既知のパラメータである $\mu_{ox}$ 、ボルツマン定数 $k$ を固定値( $Ta_2O_5$ の膜厚)として、それぞれ数値を当てはめて導出することができる。



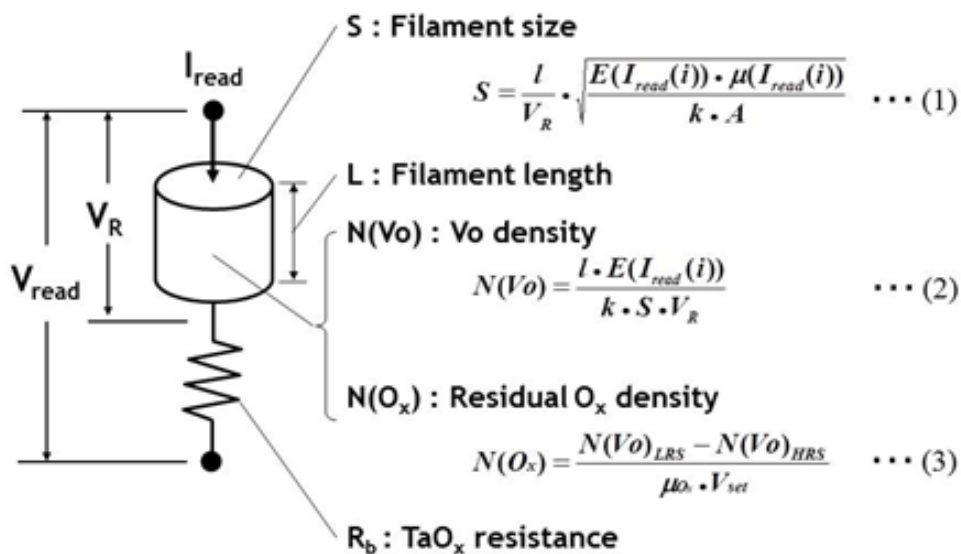


図 13 導電性フィラメントモデル

(Ref. S.Muraoka et al, VLSI2013)

Figure.13 Conductive filament model

前述したモデルを基に、導電性フィラメントの各構成要素とデータ保持特性との相関から、導電性フィラメントの形成指針を検討した結果を示す[12-14]。

図 14 に、導電性フィラメント特性とデータ保持特性との関係を検討した実験結果を示す。縦軸に余剰な酸素密度  $N(O_x)$ 、横軸に酸素欠陥密度  $N(V_o)$  とした。データ保持特性は、1 万回書き換えを行ったメモリアレイを 85°C、10 年に相当する環境下に放置した後の読み出し電流の劣化率（LR 電流変化量 ÷ 放置前の LR 電流値）で表し、点の色が赤から青へなるに従いデータ保持特性の良化を示す。

この結果から、データ保持特性の安定化には、“酸素欠陥密度  $N(V_o)$  を高く、且つ余剰な酸素密度  $N(O_x)$  を低くすべき” との指針が導き出された。つまり、酸素欠陥を介した電流経路が遮断されない様な導電性フィラメントが望ましい。

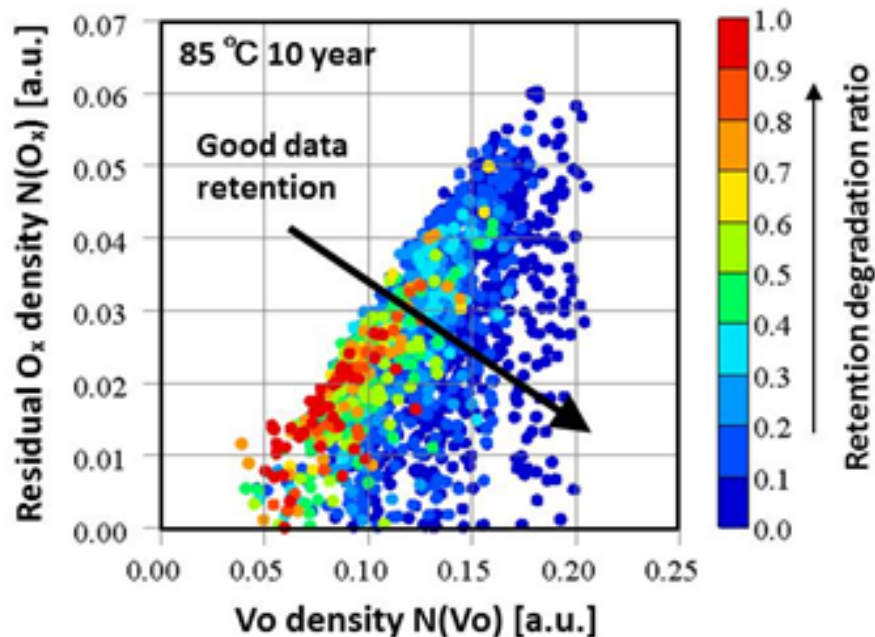


図 14 良好なデータ保持特性のためのフィラメント特性

Figure.14 Filament characteristics for good data retention.

さらに、図 15 上は LRS 時の酸素欠陥密度  $N(V_o)$  を縦軸、フィラメントサイズ  $S$  を横軸とし、データ保持特性をプロットしたグラフである。図 14 と同様にデータ保持特性は、1 万回書き換えを行ったメモリアレイを 85°C、10 年に相当する環境下に放置した後の読み出し電流の劣化率（LR 電流変化量 ÷ 放置前の LR 電流値）で表し、点の色が赤から青へなるに従いデータ保持特性の良化を示す。

図 15 下に導電性フィラメント内の酸素拡散およびパーコレーション経路の概略図を示す。良いリテンション特性は高い酸素欠陥密度  $N(V_o)$  の状態にあり、パーコレーション経路は、一部残留酸素の拡散によって切断された場合でも保持される。一方、パーコレーション経路の数はリテンションが良好な場合よりも不良の場合の方が少なくなる。そして、パーコレーション経路が切れやすくなり電流が減る。これらの結果は、酸素欠陥密度  $N(V_o)$  を高く、残留酸素密度が低い導電性フィラメントを作成する動作条件を選択することにより、良好なリテンション特性を実現できることを示唆している。

このようなフィラメントのキャラクタリゼーション手法により、良好なり

テンション特性を実現できる動作条件を最適化することが可能となる。

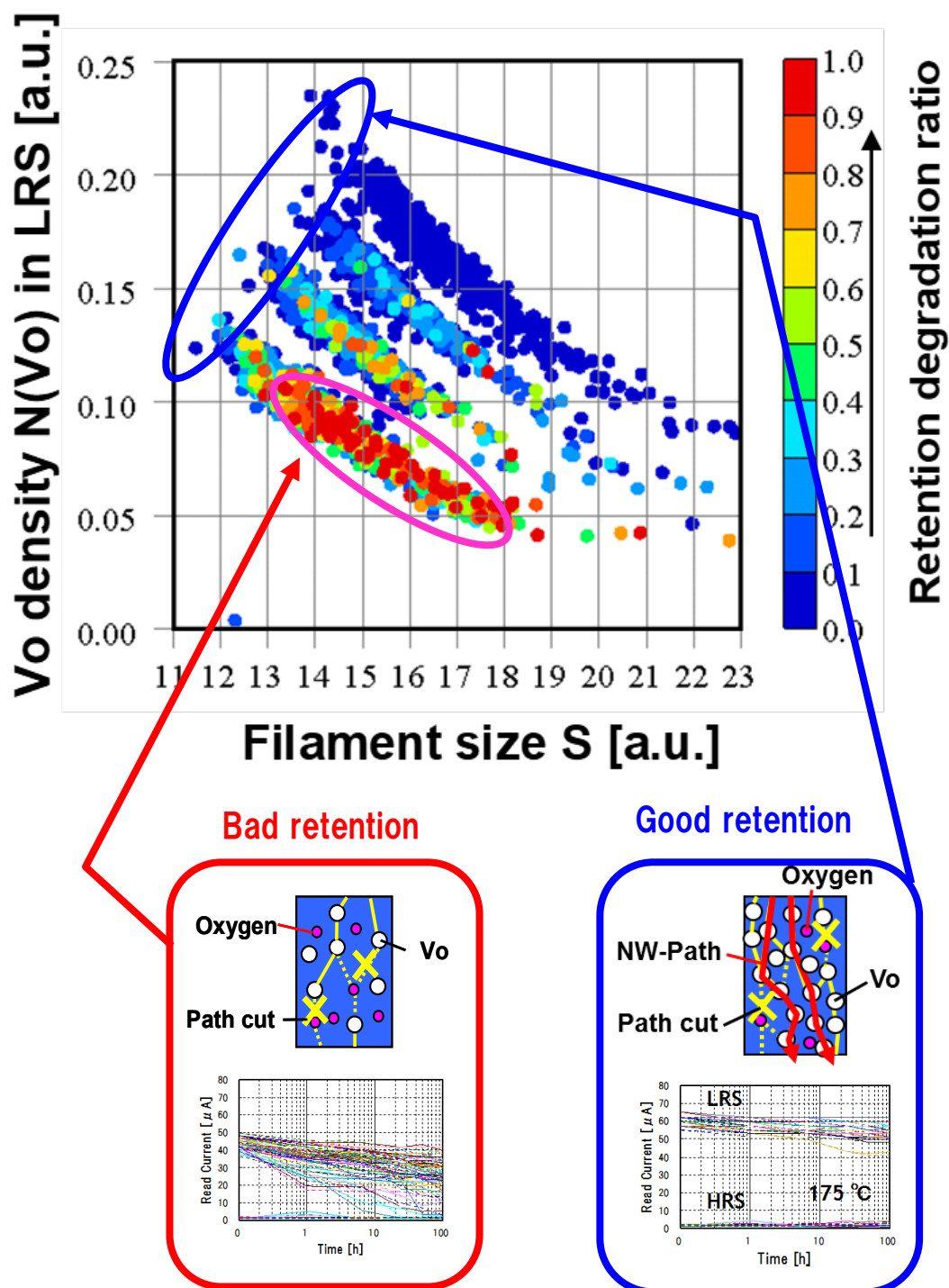


図 15 データ保持特性とフィラメントのパラメータの関係

Figure.15 Relationship between filament parameter and data retention.

## 2.4 まとめ

本章では、タンタル酸化物を用いた ReRAM の動作メカニズムについて述べた。ReRAM の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  内部に形成される導電型フィラメント内での「電極界面の微小抵抗変化領域での酸化・還元反応による酸素欠陥密度の変調」が動作メカニズムであり、伝導機構は酸化物中の酸素欠陥を介するホッピング伝導であることを示した。またこの動作メカニズムを導電型フィラメントのパラメータを数値化するフィラメントキャラクタリゼーションを活用して、導電性フィラメントのパラメータとデータ保持特性を紐づけ、特性を良化させるための各パラメータの取るべき方向性を示した。

次章ではこの動作メカニズムに基づき、ReRAM の微細化における課題と微細素子実現に向けた新技術開発について示す。

## 参考文献

- [1] ISSCC 2015 Trend, <http://isscc.org/trends/>.
- [2] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot: *Adv. Mater.* 21 (2009) 2632.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Kudo et al. *Appl. Phys. Lett.* 105, 173504 (2014)
- [7] Hwang et al, *IEDM* 2013.
- [8] Y. Hosoi et al, *IEDM* 2006.
- [9] Rainer Waser et al. *IEDM* 2008.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] S. Muraoka, T. Ninomiya, Z. Wei, K. Katayama, R. Yasuhara, and T. Takagi., *VLSI Tech. Dig.*, 2013 p. T62-T63.

- [13] 早川幸夫、姫野敦史、村岡俊作、伊藤理、米田慎一  
“セキュリティ LSI 向け高速・低消費電力 ReRAM”,  
Panasonic Technical Journal Vol.63 No.2 Nov.2017.
- [14] S. Yoneda , S. Ito, Y. Hayakawa , Z. Wei , S. Muraoka, R. Yasuhara,  
K. Kawashima, A. Himeno, T. Mikawa  
Japanese Journal of Applied Physics 58, SBBB06 (2019).

## 第3章 ReRAM の微細化に必要な要素技術の研究

### 3.1 まえがき

半導体メモリ素子の微細化技術は、Flash Memory や DRAM など数多くの報告されている。一方、ReRAM の微細化技術に関しては第2章で述べた動作メカニズムを踏まえながら研究開発を進める必要がある[2]。本章では、酸化・還元型 ReRAM に特有の微細化課題とその対策のための要素技術の研究を示す。

要素技術の検討を進めるにあたり使用したベースプロセスを説明する。上部電極に Ir を 40nm と下部電極に TaN を 20nm 用い、その電極の間にスパッタで形成した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4nm と TaO<sub>x</sub> 40nm を構築した。図 16 にベースプロセスで形成した ReRAM の断面図を示す。該当プロセスはベルギーの研究機関である imec (Interuniversity Microelectronics Centre) の 12inch 研究ラインでの共同開発で構築した。

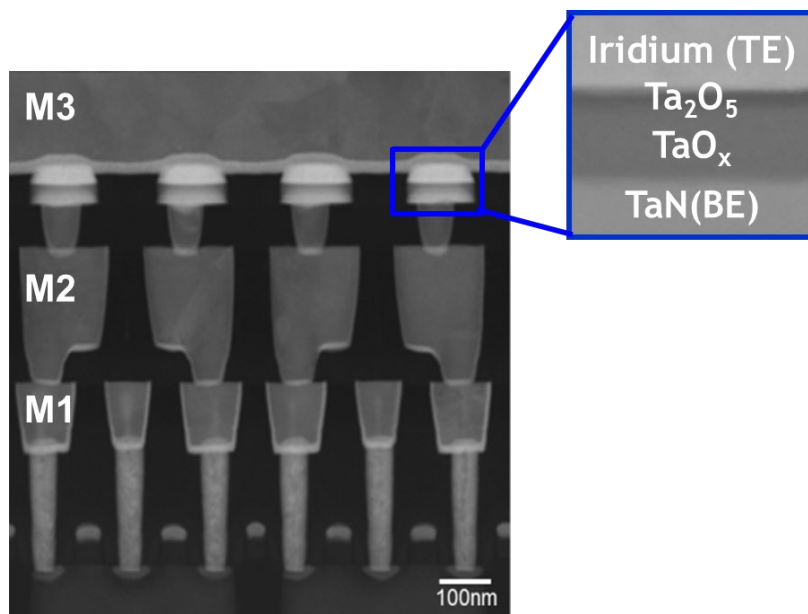


図 16 ReRAM 実験用プロセスの構成と断面図

Figure 16 Structure and Cross section of ReRAM test process

### 3.2 素子微細化における課題と分析

素子微細化において、ReRAMの製品仕様を大きく左右するメモリデータ保持特性の劣化が解決すべきもっとも重要な課題である。酸化・還元型 ReRAM は、素子側面と導電性フィラメントとの距離が近づくに伴い、データ保持特性が劣化する[1]。これは、大きく要因が2つ考えられる。1つは素子側面で生成された余剰な酸素が、導電性フィラメント内へと拡散し、酸素欠陥密度を減少させるためと考えられる。もう1つは導電性フィラメントの形成箇所がばらつくことにより、導電性フィラメントと素子側面の距離がばらつくことである。

図17にこれらの課題のイメージを示す。導電性フィラメントの形成箇所がばらつくと、素子の端に形成される場合がある。この場合、導電性フィラメントに素子側面で形成された余剰な酸素が流れ込むことになる。これは素子を微細化するほど顕著に現れる現象である。図18はセルサイズとリテンション特性の結果を示す[4]。これは Y. Y. Chen ら、imec のグループが報告した別材料を用いた ReRAM の結果である。セルサイズが小さくなるほどリテンション劣化が顕著に進むことが分かる。

従って、酸化・還元型 ReRAM の微細化を実現するには、「素子側面の余剰酸素の低減」と「素子側面と導電性フィラメントとの距離制御」が極めて重要である。



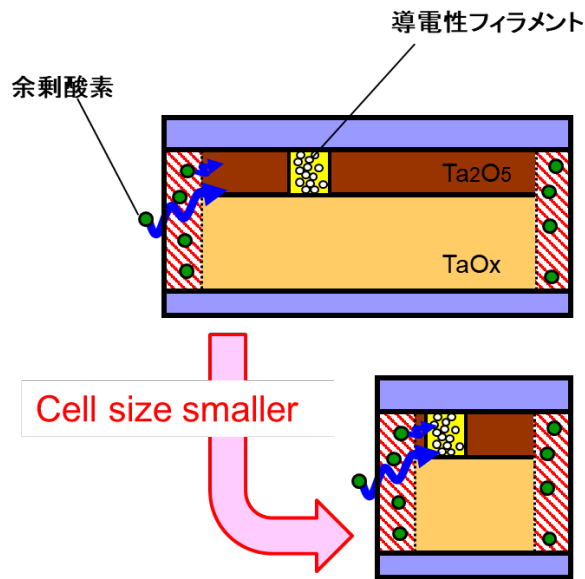


図 17 導電性フィラメント形成箇所と側壁部の関係

Figure 17 Relationship between conductive filament and cell side part

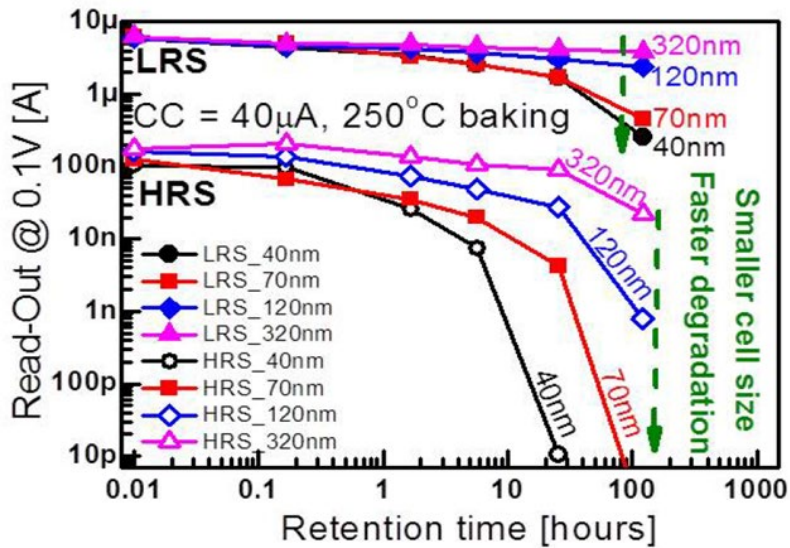


図 18 リテンション特性のセルサイズ依存性

(Ref. Y.Y.Chen et al., IEDM2013)

Figure 18 Cell size dependence regarding with retention time

表 3 に素子微細化における課題と推定要因、対策案をまとめた。

推定要因 1 の一つとして挙げている、素子側面に生成された余剰な酸素が導電性フィラメント内へ拡散し、酸素欠陥密度を減少させる更なる推定要因 2 として、素子加工時の抵抗変化膜の還元反応と層間絶縁膜からの酸素拡散の二つが挙げられる。それぞれ、表中に示すように、低ダメージ素子ドライエッチング技術の確立と素子のカプセル化構造技術の確立が対策案となる。

推定要因 1 のもう一つとして挙げられている導電性フィラメントと素子側面の距離のばらつきに関しては、さらなる推定要因 2 として、抵抗変化領域内での導電性フィラメントの形成箇所が挙げられる。これに関しては、導電性フィラメントの位置制御技術の確立が対策案となる。

次の節では上記で述べた、それぞれの要因に対する対策案について検討する。

表 3 素子微細化における課題と対策案

Table 3 Issues and actions for device microfabrication

課題	推定要因 1	推定要因 2	対策案
ReRAMの メモリーデータ保持特 性の劣化	素子側面に生成された余剰な酸素が導電性フィラメント内へ拡散。 酸素欠陥密度を減少	素子加工時の抵抗変化膜の還元反応	①低ダメージ素子ドライエッチング技術の確立
		層間絶縁膜からの酸素拡散	②素子のカプセル化構造技術の確立
	導電性フィラメントと素子側面の距離がばらつく	抵抗変化領域内での導電性フィラメントの形成箇所がばらつく	③導電性フィラメントの位置制御技術の確立

### 3.3 微細素子実現に向けた新技術開発

まず、素子側面の余剰な酸素は、“素子加工時の抵抗変化膜の還元反応”と“層間絶縁膜からの酸素拡散”で発生する。それぞれの対策技術として①及び②を検討したので以下に示す[3][7][11]。

#### ① 低ダメージ素子ドライエッチング技術

ReRAMの素子加工には、反応性イオンエッチング法が用いられる。この方法は、プラズマで励起されたイオンの衝突エネルギーを利用して素子を加工する。その際、素子側面の抵抗変化膜（タンタル酸化物）は、イオンの衝突で還元され、未結合な酸素（余剰な酸素）が大量に発生する。そこで、“素子加工時の抵抗変化膜の還元反応”を低減する手段として、反応性イオンエッチング中に臭素ガスを添加し、素子側面に保護膜を形成する技術（低ダメージ素子加工技術）を新たに考えた。図19にその新たな素子ドライエッチング技術のコンセプトを示す。右図のように従来実施している塩素系のドライエッチング技術では素子側面のタンタル酸化物は塩素イオンの衝突で還元され、前述の未結合な酸素（余剰酸素）が大量に発生する。この大量に発生する余剰酸素が導電性フィラメント内に侵入して、メモリ特性の悪化を引き起こす。一方左図に示す臭素ガスを添加した新しいドライエッチング技術では素子の側壁部に臭素が付着し、塩素イオンの素子側面への衝突を緩和させ、余剰酸素の発生を抑制する。

図21は、素子側面をX線光電分光法(XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy)で分析し、低ダメージ素子加工技術と従来の素子加工技術とをTa4fスペクトルをさらに分離してTa1+~Ta5+のスペクトルで比較した結果である。図においては差分を明確にするために、信号強度が強いTa4f 7/2のスペクトルのみを記載した。図20に実験方法を示す。素子と同じ膜構成の実験ウェハを準備し、それぞれのドライエッチングでの加工を実施、その後、側壁部に35°の角度でビーム照射し、検出される元素の結合エネルギーを確認

した。これによりと図 21 (a) の低ダメージ素子加工技術では、(b) の従来技術に比べ、高い Ta5+ピークが観測された。これは、抵抗変化膜（タンタル酸化物）の還元反応の抑制を示しており、「余剰酸素の低減」を意味する。

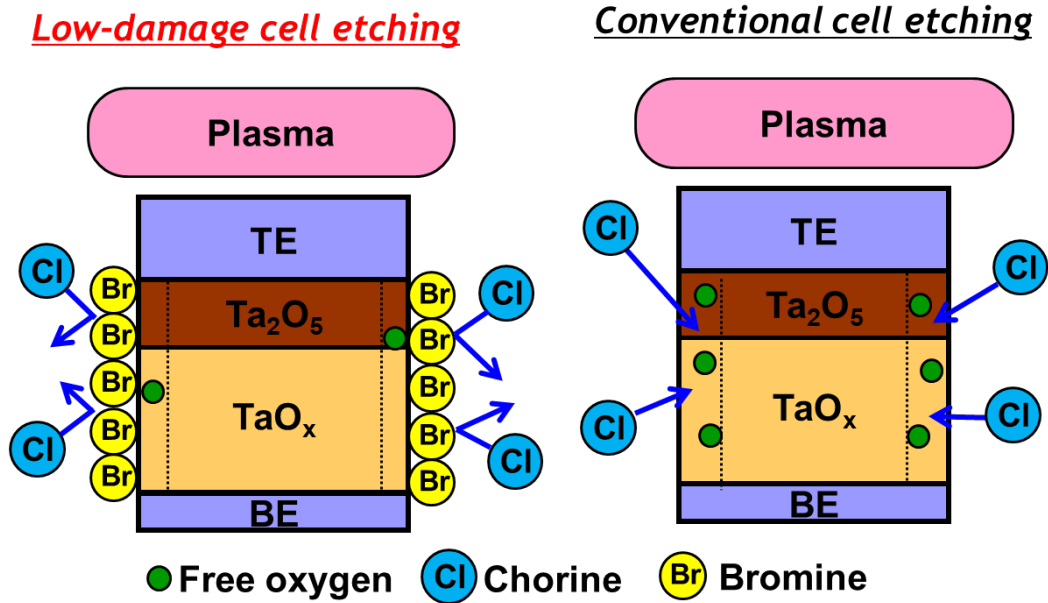
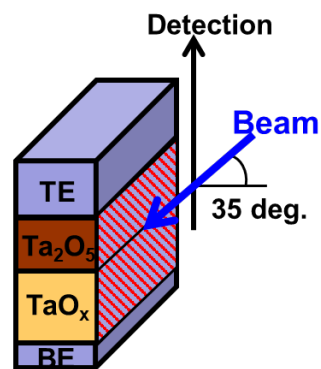


図 19 側壁保護低ダメージドライエッチング技術の概念

Fig. 19 Concept of low damage etching for cell side protection



(a) Evaluation method

図 20 XPS 分析用評価サンプルのイメージ

Fig. 20 Evaluation sample image for XPS analysis

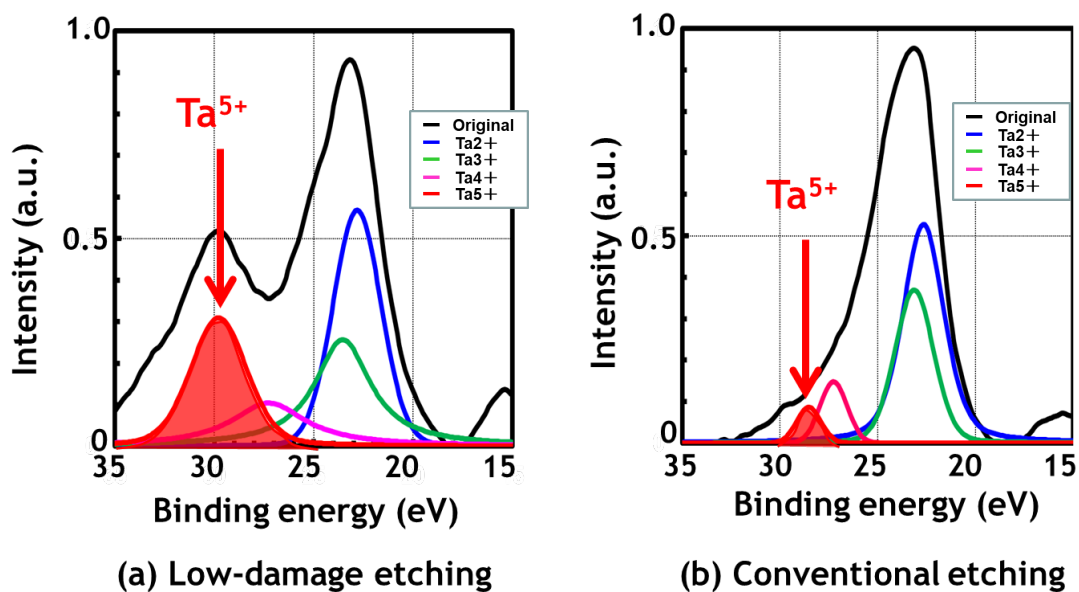


図 21 XPS 分析結果：(a)低ダメージ素子加工技術, (b)従来の素子加工技術

Fig. 21 XPS analysis result, (a) Low-damage etching ,(b)Conventional etching.

## ② 素子のカプセル化構造

続いて“層間絶縁膜からの酸素拡散”の抑制について述べる。混載デバイスの場合、品種に応じて配線層数や ReRAM の配置箇所が異なるため、優れた耐熱性が求められる。そこで、“層間絶縁膜からの酸素拡散”を抑制する手段として、図 22 に示すようにシリコン窒化膜で ReRAM を被覆した素子構造（カプセル化構造）を検討した。

図 23 は、ReRAM の素子側面の酸化膜厚を 2 種類の素子構造（カプセル化構造と従来の素子構造）で比較した結果である。横軸はアニール温度を示し、通常の Cu 配線プロセスの最高温度は 400 度以下である。また、縦軸は提案したカプセル化構造のアニール前の酸化膜厚を基準に規格化した値である。酸化膜厚は電気的な手法で算出した結果を用いた。図 23 から、従来の素子構造は、アニール温度に応じて素子側面の酸化膜厚が増加する。一方、カプセル

化構造は、素子を被覆したシリコン窒化膜によって層間絶縁膜からの酸素の流入が遮断されるため、450 度のアニール温度でも素子側面の酸化膜の増加は見られない。

次に、カプセル化の効果について確認するためにメモリセル電流の評価を実施した。図 24 は ReRAM のセル電流を 430 度 10 分のアニール処理前後で比較した結果である。なおこのアニール処理は半導体デバイス形成の最終プロセスにおいて、半導体基板と酸化膜との界面準位となるダングリングボンドを終端する水素シンター処理相当を想定している。セル電流は書き込み電流  $200 \mu\text{A}$  で設定、LRS と HRS のセル電流を計測し、横軸をセル電流、縦軸を正規確率でグラフ化した。図に示すとおり、アニール前後でセル電流の変動がほとんどみられず、確実なカプセル化効果を確認することができた。

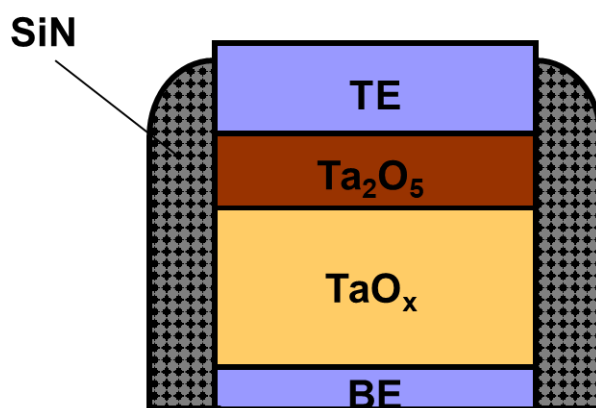


図 22 カプセル化構造

Fig. 22 Encapsulated cell structure

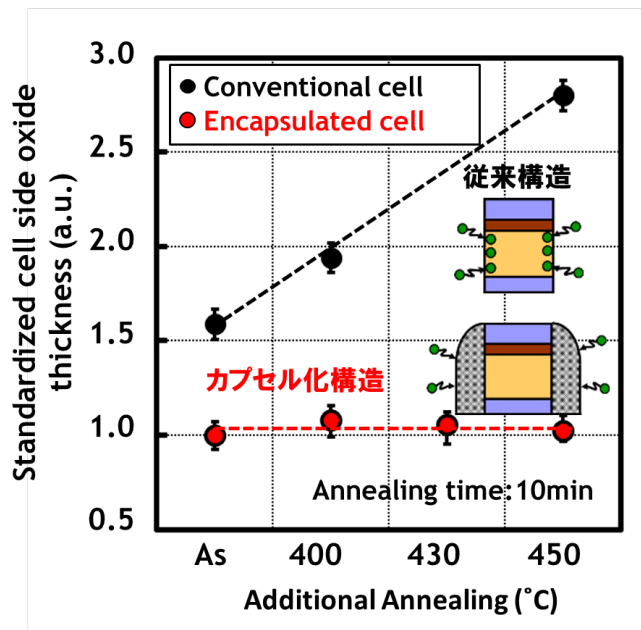


図 23 カプセル化構造と従来構造との側面酸化量比較

Fig. 23 Side oxide thickness comparison between encapsulated cell structure and conventional cell structure.

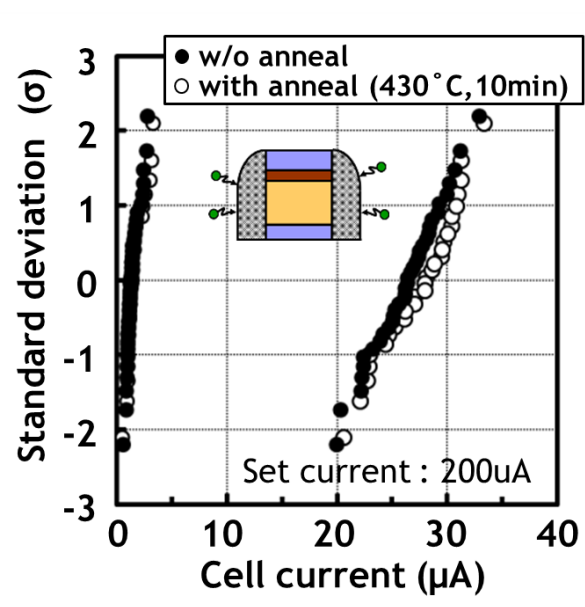


図 24 アニール前後でのセル電流の比較

Fig. 24 Comparison of memory cell current before and after annealing

以上の結果から、検討したカプセル化構造は、優れた耐熱性を有し、混載デバイスに最適な素子構造と言える。

これらの①及び②の対策により素子側面に生成された余剰な酸素を抑制し、余剰酸素の導電性フィラメント内への侵入による酸素欠陥密度の減少を防ぎ、ReRAMのメモリデータ保持特性の劣化を抑えることができる。

ReRAMの微細化を実現するためには、「素子側面の余剰酸素の低減」と共に、「素子側面と導電性フィラメントとの距離制御」も重要である。以下に③の導電性フィラメントの位置制御技術の確立について示す[3][7][11]。

### ③導電性フィラメントの位置制御技術

素子側面と導電性フィラメントとの距離を一定に保つ為には、素子の中心部に導電性フィラメントを形成する事が望ましい[4]。しかし、第2章で述べた様に、ReRAMの導電性フィラメントは、 $Ta_2O_5$ 膜の絶縁破壊現象で生成されるため、その位置制御は極めて困難である。

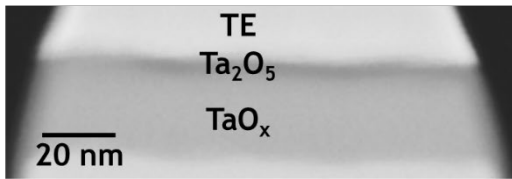
そこで、導電性フィラメントの位置を制御する手段として、素子側面を高抵抗化による抵抗変化領域の絞込みを検討した。素子側面の高抵抗化には、低温で高い酸化能力を持つ酸素ラジカル法を用いた。

図25にReRAM素子の断面TEM写真とEBAC法による導電性フィラメントの観察結果をそれぞれ示す。図25(a)の上段図は素子加工直後、下段図は酸化ラジカル処理後の素子断面である。酸化ラジカル処理によって、素子側面は酸化され、抵抗変化動作する領域を素子の中心部に絞り込む事が出来た。その結果、図25(b)から明らかな様に、導電性フィラメント(白い点)を素子の中心部へ誘導する事に成功した。

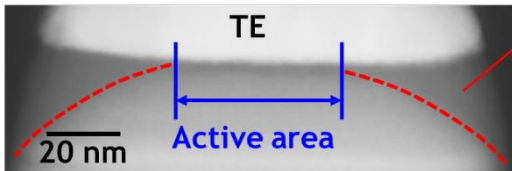
検討した導電性フィラメントの位置制御技術は、データ保持特性のばらつき低減に極めて有効な手段である。



w/o cell side oxidation

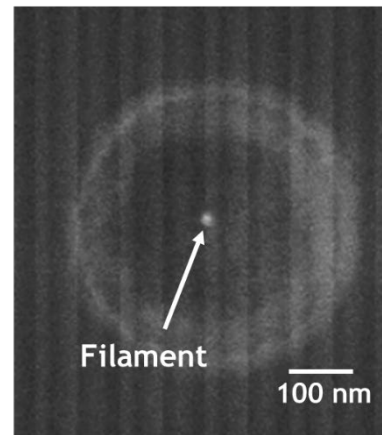


with cell side oxidation



Oxide area

(a) Cross-sectional TEM image



(b) Filament observation by EBAC method

図 25 ReRAM 素子の断面 TEM 写真と EBAC 法による導電性フィラメント観察

Fig. 25 Cross-sectional TEM image of ReRAM cell and Conductive filament observation by EBAC method.

図 26 に、検討した①②③の技術コンセプトのまとめと素子形成フローを示す。①で示した低ダメージの素子エッチング技術により素子側壁部に発生する余剰酸素の発生を抑制する。そして次に③で示したとおり、導電性フィラメントの位置をコントロールし、素子中央部に形成するために、側壁部に酸化処理を行う。最後に②で示したとおり、層間絶縁膜から侵入する自由酸素から素子を保護するためにカプセル化を行う。この一連のプロセス処理により、セル電流のばらつきを抑え、メモリ信頼性を確保することが可能となる。

図 27 は 1kbit のミニレイパターンを用いてリテンション評価を行った LR 電流の評価結果である。10k 回のエンデュランス後 100°C 相当の熱処理を実施している。図 27 の上部に示すとおり、ベースのプロセスで構築した ReRAM では Tail bit が発生するが、図 27 の下部に示すとおり 3 つの取組を適用したプロセスで構築した ReRAM では Tail bit の発生を明確に抑制できることが分かった。Tail bit は LRS 電流のばらつきの分布から外れた低い電流状態の bit を指し、本研究の ReRAM では、導電性フィラメント内のパーコレーション

経路が余剰酸素や自由酸素の影響で切断された場合に発生すると考えている。

大容量のメモリを搭載したメモリアレイの評価結果については 40nmCMOS に混載した ReRAM のプロセスによる製品レベルのサンプルを用いて実施しており、次章で詳細説明を行う。

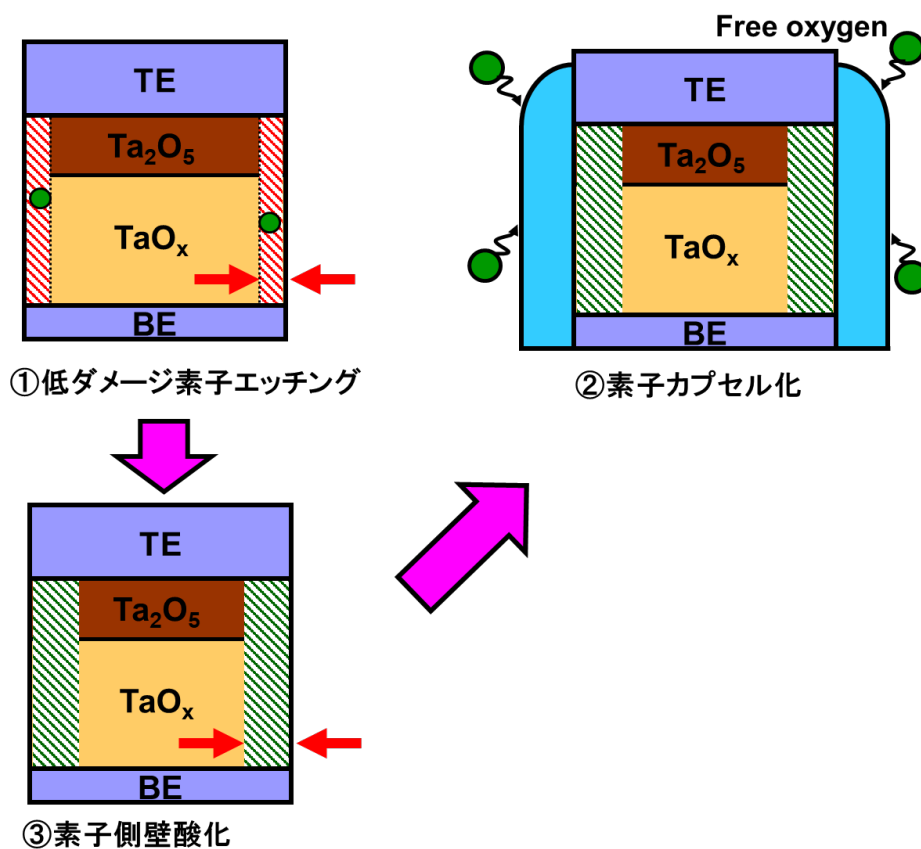


図 26 新規技術を適用した素子形成フロー

Fig. 26 Cell formation flow applied novel technologies

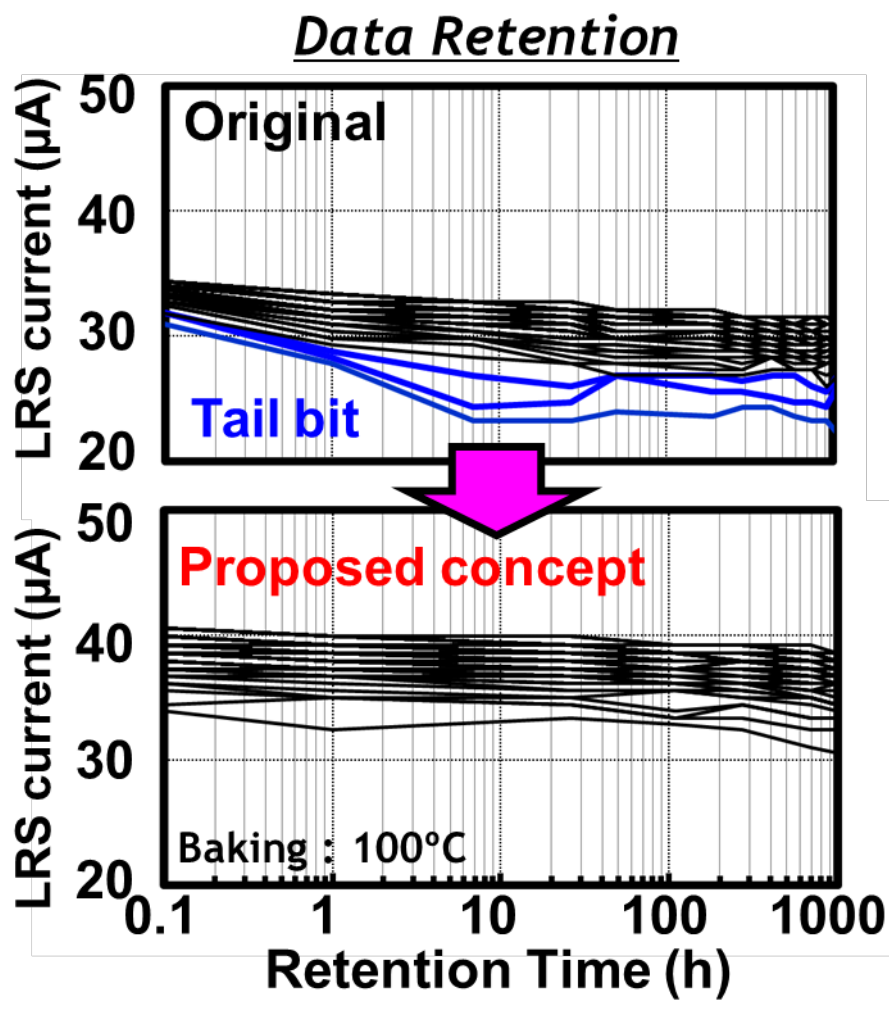


図 27 LR 電流のリテンション時間依存性

Fig. 27 LRS current distribution vs retention time

### 3.4 特性ばらつき低減に向けた抵抗変化膜の最適化

前章で述べたとおり、ReRAMの動作メカニズムにおいて、抵抗変化膜のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>内部に形成される導電型フィラメント内での「電極界面の微小抵抗変化領域での酸化・還元反応による酸素欠陥密度の変調」が動作メカニズムであり、伝導機構は酸化物中の酸素欠陥を介するホッピング伝導であることを示した。前節ではフィラメントの位置制御と余剰酸素の制御によるフィラメント内の酸素欠陥密度減少の抑制が、ReRAMの製品仕様を大きく左右するメモリデータ保持特性に大きく影響を与えることを述べた。

さらに、メモリ特性のばらつき低減に向けて、フィラメントが形成されている高抵抗層(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)に注目し、検証を進めた。検証を進めるにあたり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を制御することで、ReRAMの動作を安定化させることができると仮説を立てた[5]。

仮説検証の説明に進む前に、フィラメントを形成するための前処理として実施するフォーミング処理について説明する。

図28に示すように抵抗変化層として酸素不足型のタンタル酸化物層などの遷移金属酸化物を用いた場合、抵抗変化層を酸素含有率の高い層(高濃度層)と酸素含有率の低い層(低濃度層)の積層構造で構成することにより、安定した動作が得られる[1]。ここで、酸素不足型の金属酸化物とは、化学量論的組成(ストイキオメトリ: stoichiometric composition)を有する金属酸化物より酸素含有量が少ない金属酸化物を指す。上述のタンタル酸化物の場合、その組成をTaO<sub>x</sub>で表すと、化学量論的組成(ストイキオメトリ)を有するタンタル酸化物はTaO<sub>2.5</sub>(つまりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)となるので、酸素不足型のタンタル酸化物のxの値は0 < x < 2.5となる。xの範囲は金属が有する価数の値により異なる。一般的に化学量論的組成(ストイキオメトリ)を有する金属酸化物は絶縁性を示し、酸素不足型の金属酸化物は半導体的な特性を示すことがある。

抵抗変化層がこのような高濃度層(高抵抗層)と低濃度層(低抵抗層)との

積層構造で構成される場合、最初に電気信号を印加する時の初期の抵抗値は通常の抵抗変化時の高抵抗状態の抵抗値よりも高く、そのままでは、電気信号を与えても抵抗変化しない。抵抗変化特性を得るためには、初期の状態の抵抗変化層に電気的パルス印加して、電気的なパスを高抵抗層内に形成する必要がある。このような処理はフォーミングと呼ばれている[7][8]。

フォーミングにおいて印加された電気的パルスのパルス幅の合計（以下、フォーミング時間）は、メモリとして抵抗変化層を低抵抗状態から高抵抗状態へあるいは高抵抗状態から低抵抗状態へ変化させるために必要な電気的パルスの印加時間に比べて長いという問題がある。これは製品の検査においてスループットを悪化させるため、製品のコストに大きく影響する。一方、抵抗変化層の高濃度層の膜厚を薄くすることでフォーミングに必要な電気的パルスの印加時間を短くすることも可能ではあるが、抵抗変化層の高濃度層の膜厚を薄くすることは信頼性の観点から望ましくない。

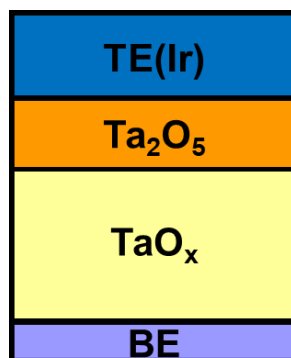


図 28 タantalum 化物の抵抗変化素子の構成

Fig.28 The structure of resistive selective element composed by Tantalum oxide

そこで検討を進めるにあたって、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が大きく寄与する上述のフォーミング時間短縮とメモリ特性のばらつき低減の両立を検討した。

図 29 に示すように、セル電流の変動量をそれぞれの密度が異なる Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の

一層品(a)、(b)、 $Ta_2O_5$ の二層品で評価を実施した。膜密度のコントロールに関しては、 $Ta_2O_5$ を成膜するスパッタリング処理において成膜圧力を調整することにより実施した。図 29(a)、(b) それぞれに記載した条件 A、B の XRR(X線反射率測定)の結果を図 30 に示す。なお XRR の測定では図 29(a)(b)に示す構造で Ir がなく、 $Ta_2O_5$ が表面にある状態のサンプルを用いて実施した。 $Ta_2O_5$ の膜厚は 5nm、 $TaO_x$ の膜厚は 50nm である。条件 B は条件 A よりも膜密度が高くなっている。さらに図 31 の XPS(X線光電子分光法)に示す。測定には図 29(a)、(b)に示す構造のサンプルを用いて実施した。Ir の膜厚は 3nm、 $Ta_2O_5$ の膜厚は 5nm、 $TaO_x$ の膜厚は 50nm である。図に示す通り、通常  $Ta_2O_5/TaO_x$  単独のサンプルでは見られない、Ta-Ta の結合ピーク (21.8eV) と  $Ta_2O_5/TaO_x$  のピーク間の Metallic Ta4f の 2 つのスペクトルの強度が確認された。それらは条件 A の方が条件 B よりも高く検出されていることが分かる。一方、 $Ta_2O_5/TaO_x$  4f の 2 つのスペクトルは条件 A、B の強度が重なっており有意差が見られなかった。この結果は Ta-Ta の結合エネルギー (21.8eV) と  $Ta_2O_5/TaO_x$  のピークの間で検出された光電子が、この Metallic Ta4f の 2 つのスペクトルで現れ、条件 B (高密度) を使用して堆積されたサンプルよりも条件 A (低密度) を使用して堆積したサンプルの方が多かったことを意味している。

この結果から、図 29 に示す(a)、(b)それぞれでの Ir-  $Ta_2O_5$  界面の状態を考察する。図 29 の構造を構成する際、スパッタ法により、下部電極、 $TaO_x$ 、 $Ta_2O_5$ 、上部電極の Ir を堆積する。条件 A の方が Metallic Ta4f の 2 つのスペクトルが高い理由は、Ir 堆積時、Ir イオンが  $Ta_2O_5$  に到達する際に膜密度の低い条件 A で酸素脱離が発生しやすくなり、 $Ta_2O_5$  が Metallic 性の高い  $TaO_x$  に変化しているためと考えられる。そして、Ir と  $Ta_2O_5$  層の間の界面からの大量の酸素が移動したと推察する。

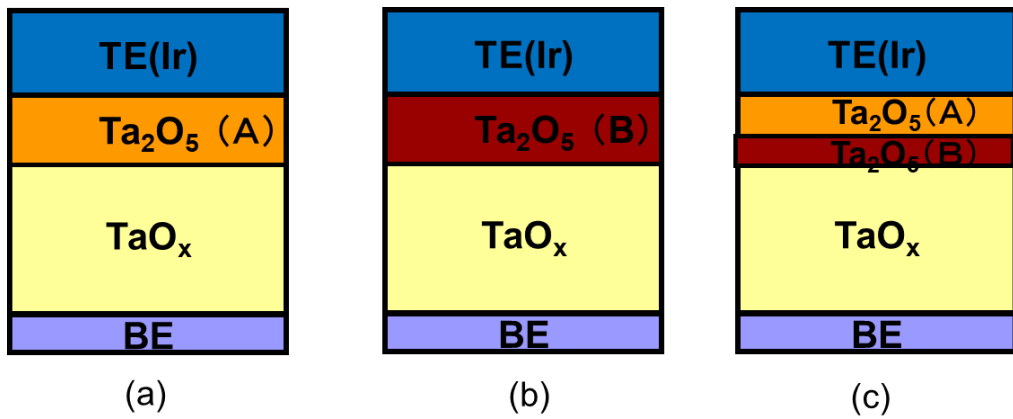


図 29 タンタル酸化物の抵抗変化素子の構成

- (a) 低密度の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Condition A)
- (b) 高密度の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Condition B)
- (c) 上部 Condition A と下部 ConditionB の積層 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Fig.29 The structure of resistive selective element composed by Tantalum oxide

- (a) with low density Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (condition A)
- (b) with high density Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (condition B)
- (c) with double Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of condition A on the upper side and condition B on the lower side

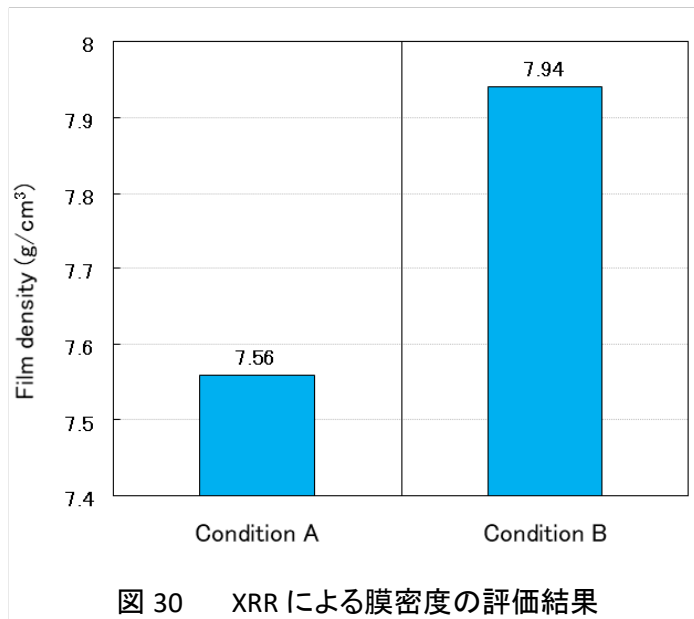


図 30 XRR による膜密度の評価結果

Fig.30 Density results measured by XRR method

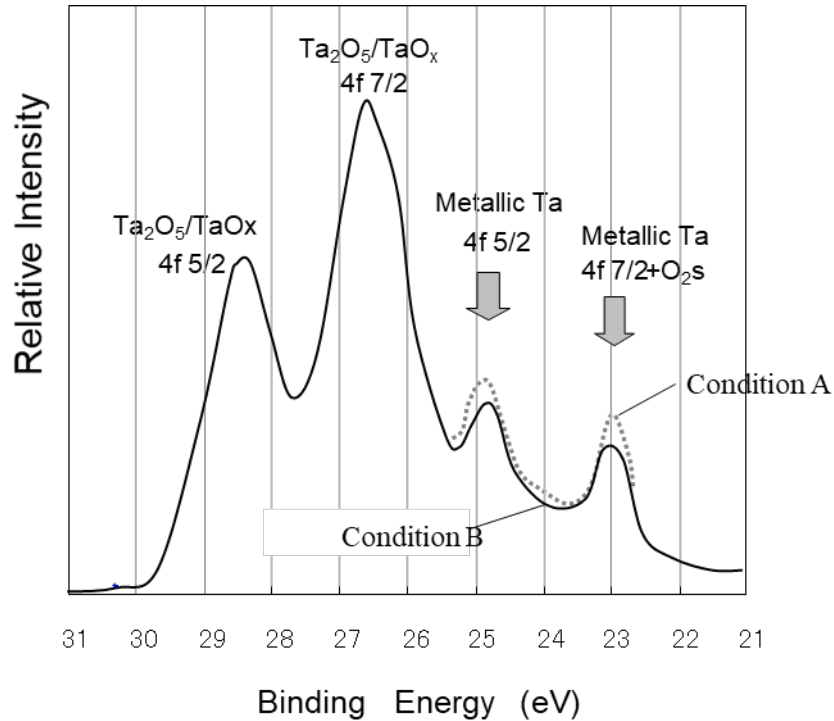


図 31 XPS による相対強度測定

Fig.31 Density results measured by XPS method

図 32 (a) は、図 29 (a) ~ (c) の構造間のフォーミング時間と HRS 電流の変動の比較を示している。ここでは、成形時間と HRS 電流の変動について説明する。抵抗値が大幅に減少するまでパルス幅を増加させながら、+ 3.3V および 100ns のパルス幅をサンプルに繰り返し印加しました。フォーミング時間は、抵抗値が大幅に減少するまで印加された累積パルス数と幅の積で設定している。

次に、図 32 (b) は、抵抗変化動作における HRS に対応する抵抗値の変化を示すグラフである。HR 電流のばらつきを簡易的にみるパラメータとして、HR 電流を 100 回測定した際の HR 電流の最小値と HR 電流の最大値の差 ( $\mu A$ ) を HRS 電流変動と定義する。この評価では、物理パラメータの関係を確認できるように、スイッチング動作時の追加書き込みを意味する検証を省略した。図



32 (a) は、図 29 (a)、図 29 (b)、図 29 (c) のサンプルの HRS 電流変動を示している。それぞれの値は  $4.0 \mu\text{A}$ 、 $2.1 \mu\text{A}$ 、 $2.2 \mu\text{A}$  であり、評価時の HR 電流の平均値  $1.4 \mu\text{A}$ 、 $1.2 \mu\text{A}$ 、 $1.2 \mu\text{A}$  に対応している。図 32 (a) に示すように、図 29(c) のサンプルのフォーミング時間は、図 29(b) のサンプルよりも短くなっている。一方、図 32 (a) に示すように、図 29 (c) のサンプルの HRS 電流変動は、図 29 (b) のサンプルとほぼ同値を示している。さらに、図 29(c) のサンプルの HRS 電流変動は図 29 (a) のサンプルと比較して  $1 \mu\text{A}$  以下の HRS 電流変動となっている。これは、図 29(c) のサンプルの構成で HRS での抵抗値のばらつきが低減されていることを示している。

これらの結果より、図 29(c) に示すサンプルの構成を使用することで、HRS の電流ばらつきを低減しつつ、フォーミング時間の短縮を両立させることができることを確認した。

以上の結果に関して、以下のメカニズムで考えている。

まず、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の密度を下げることでフォーミング時間が短くなる理由は、酸素が  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と Ir 電極の界面間を移動し易くなり、酸化還元反応が起こり易くなるためである。この酸素の移動に関しては図 31 の XPS の結果が示唆している。

次に、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の密度を高く設定すると HR 電流の変化量が小さくなる理由は、密度が高いために  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  内にあるトラップサイトが少なくなり、その結果、抵抗値のばらつきを引き起こす  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と  $\text{TaO}_x$  間の RTN(ランダムテレグラフノイズ) の発生が抑制されるためであると推察する [9][10][12]。

このようなメカニズムに基づき、Ir 電極との界面側に密度の低い  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TaO}_x$  との界面側に密度の高い  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を配置した二層の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を構成することにより、フォーミング時間を維持しながら電流ばらつきを低減できると推察する。

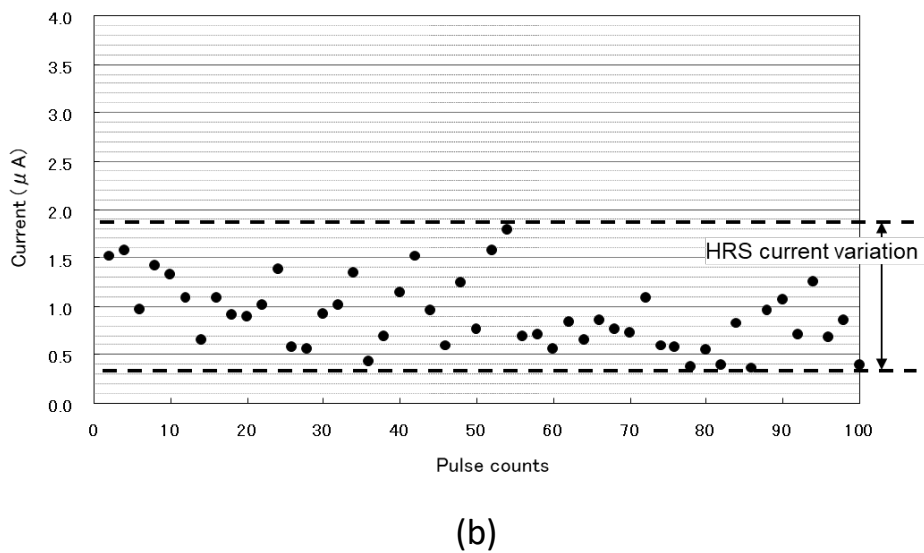
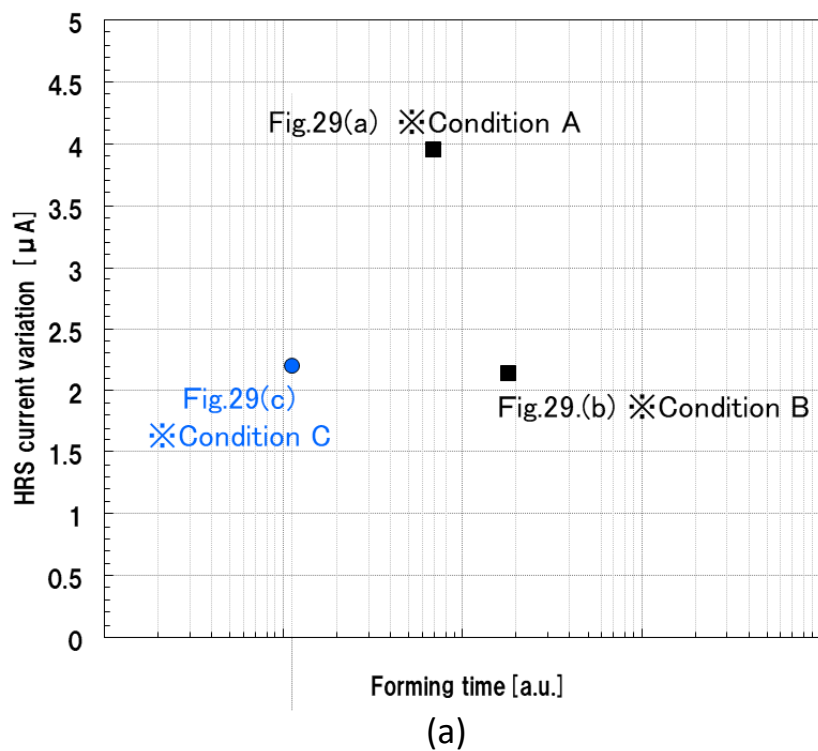


図 32 (a) HRS 電流ばらつきとフォーミング時間の関係  
 (b) HRS 電流ばらつきの定義

Fig.32 (a) HRS current variation vs. Forming time  
 (b) Definition of HRS current variation

### 3.5 まとめ

本章では、ReRAMの微細化に必要な要素技術の研究について述べた。素子微細化において、ReRAMの製品仕様を大きく左右するメモリデータ保持特性の劣化が解決すべきもっとも重要な課題であり、その課題が素子側面と導電性フィラメントとの距離が近づくことによるものである。これは、大きく要因が2つ考えられ、1つは素子側面で生成された余剰な酸素が、導電性フィラメント内へと拡散し、酸素欠陥密度を減少させること、もう1つは導電性フィラメントの形成箇所がばらつくことにより、導電性フィラメントと素子側面の距離のばらつきが発生することである。

対策として、前者については低ダメージ素子ドライエッチング技術の確立と素子のカプセル化構造技術の確立により、余剰な酸素が導電性フィラメント内へ拡散することを抑制すること、後者については素子側面を高抵抗化による抵抗変化領域の絞込みのためにラジカル酸化処理を行い、導電性フィラメントを素子の中心に形成されるように制御することに成功した。

上記の対策は、素子側面と導電性フィラメントの距離を安定化し、かつ導電性フィラメント内の酸素欠陥密度低下を防ぐことにより、ReRAMのメモリデータ保持特性の劣化を抑制することに繋がる重要な要素技術となる。

さらに、メモリ特性のばらつき低減に向けて、フィラメントが形成されている高抵抗層 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) に注目し検証を進め、Ir電極界面側に膜密度の小さい  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TaO}_x$  側に膜密度の小さい  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を積層することにより、ReRAMの検査コストに大きく影響を与えるフォーミング時間の低減と、電流ばらつきの低減の両立の実現に成功した。

次章では本章で述べたこれらの要素技術を適用しかつ、40nmCMOSに混載したReRAMのデバイス試作を実施し、メモリデータ保持特性を含むメモリ信頼性評価を示す。

## 参考文献

- [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] S. Muraoka, T. Ninomiya, Z. Wei, K. Katayama, R. Yasuhara, and T. Takagi, “Comprehensive understanding of conductive filament characteristics and retention properties for high reliable ReRAM,” Symposium on VLSI technology, Dig. of Tech. Papers, pp.62-63, (Kyoto, Japan, June 2013).
- [3] Y. Hayakawa, A. Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S. Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, S. Yoneda., VLSI Tech. Dig., pp. T14-T15 (2015)
- [4] Y. Y. Chen, M. Komura, R. Degraeve, B. Govoreanu, L. Goux, A. Fantini, N. Raghavan, S. Clima, L. Zhang, A. Belmonte, A. Redolfi, G.S. Kar, G. Groeseneken, D.J. Wouters, and M. Jurczak, “Improvement of data retention in HfO<sub>2</sub>/Hf 1T1R RRAM cell under low operating current,” IEEE International Electron Devices Meeting, Dig. of Tech. Papers, pp.252–255, ( San Francisco, USA , December 2013).
- [5] S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Kawashima, H. Kotani, K. Kouno, M. Nakayama, G. A. Du, J. F. Chen, S. PL Yeoh, M. HY Chen, T. Mikawa, S. Yoneda., IEEE International Memory Workshop Tech. Dig. (2018) 153-156.
- [6] S. Yoneda, S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Homma, R. Yasuhara, K. Kawashima, A. Himeno, R. Mochida, H. Kotani, K. Kouno, T. Mikawa, Y. Gohou, T. Kakiage., SSDM Tech. Dig. (2018) 91-92.

- [7] S. Yoneda , S. Ito, Y. Hayakawa , Z. Wei , S. Muraoka, R. Yasuhara,  
K. Kawashima, A. Himeno, T. Mikawa  
Japanese Journal of Applied Physics 58, SBBB06 (2019)
- [8] A.Kawahara, R.Azuma, Y.Ikeda, K. Kawai,Y. Katoh, K.Tanabe,  
T. Nakamura,Y. Sumimoto, N.Yamada, N.Nakai, S. Sakamoto, Y. Hayakawa,  
K. Tsuji, S. Yoneda, A.Himeno, K.Origasa, K. Shimakawa,.T.Takagi ,  
T. Mikawa, K.Aono  
ISSCC Dig. Tech Papers, pp. 432-433, Feb. 2012.
- [9] H.Shima, Akihito Sawa,  
“Latest Trends of Technology Development for Resistive Random Access  
Memory (ReRAM)”  
The journal of the Institute of Electronics, Information and Communication  
Engineers 95(11), 992-997, 2012-11-01
- [10] Z. Wei, Y. Katoh, S.Ogasahara, Y. Yoshimoto, K. Kawai, Y. Ikeda,  
K. Eriguchi, K.Ohmori, S. Yoneda  
IEDM Tech. Dig., Dec. 2016.
- [11] 早川幸夫、姫野敦史、村岡俊作、伊藤理、米田慎一  
“セキュリティ LSI 向け高速・低消費電力 ReRAM” ,  
Panasonic Technical Journal Vol.63 No.2 Nov.2017
- [12] K. Ohmori; A. Shinoda; K. Kawai; Z. Wei; T. Mikawa; R. Hasunuma  
“Reduction of cycle-to-cycle variability in ReRAM by filamentary refresh” ,  
VLSI Symposium on Technology, June 5-8, 2017, Kyoto, Japan.

## 第4章 40nmReRAM のデバイス試作と信頼性実証

### 4. 1 まえがき

本章では前章で示した微細化のために必要な要素技術を反映した 40nmCMOS 混載 ReRAM のデバイス構造およびメモリアレイ信頼性特性を示す。さらに 40nmCMOS 混載 ReRAM プロセスを用いた製品として IoT 機器への応用事例と実用化について述べる。

### 4. 2 40nmCMOS 混載デバイス構造

第1章で示した通り、IoT 時代のアプリケーションには不揮発性メモリを搭載した LSI が利用される。LSI には消費電力が少なく、製造コストが安い CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) プロセスが主に採用されており、不揮発性メモリを搭載した LSI 向けプロセスとしては MOS トランジスタの最小ゲート長が 40nm の 40nmCMOS プロセスが現時点 (2021 年) で主流となっている。Flash メモリを搭載した商品が多く販売されているが、第1章で示した通り、Flash メモリを混載する工程の複雑性や追加工程数等で課題があり、40nm ルール以細への対応は技術難易度やコストアップ等が懸念される [1]。

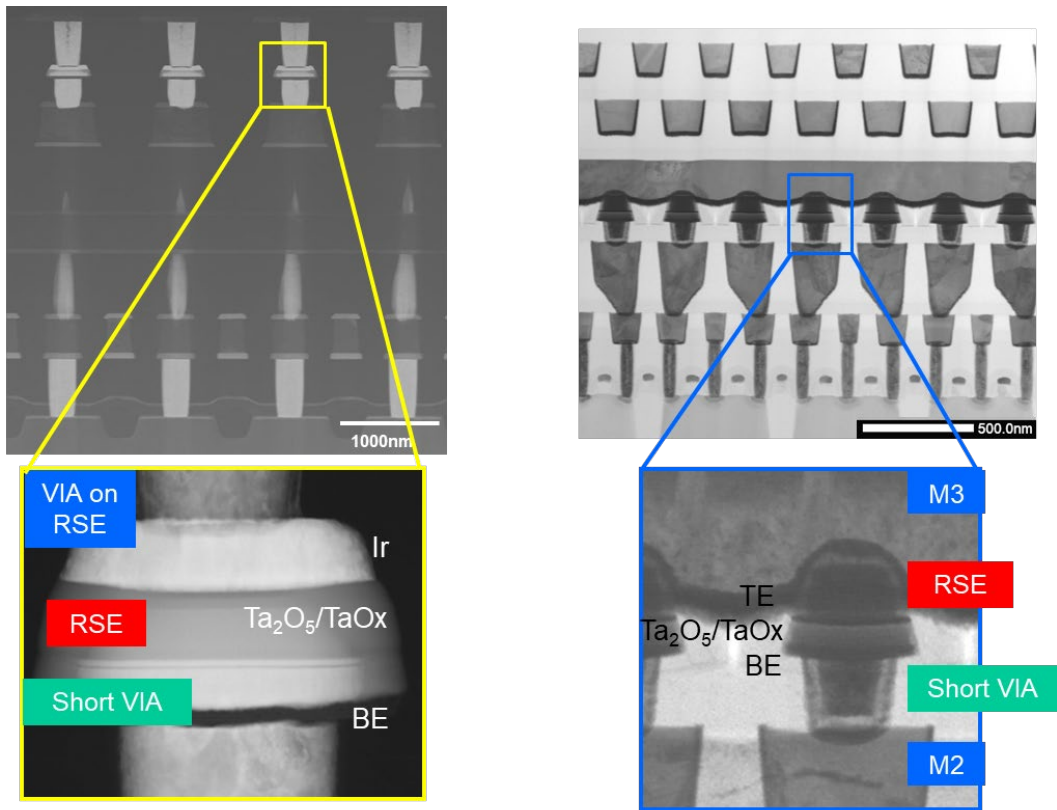
ReRAM は標準的な CMOS プロセスの配線間に抵抗素子を構築することができるため、CMOS プロセスとの親和性が高く、従来の Flash メモリ混載プロセスが抱える上記の技術難易度やコスト課題を解決できる可能性がある。この検証では UMC 社製の 40nmCMOS プロセスをベースにした 40nmCMOS 混載 ReRAM プロセスを UMC 社と共同開発し、サンプル試作を実施した [2] [3] [9]。

### <CMOS 配線プロセス/パラメータの維持>

CMOS プロセスの配線間に抵抗素子を構築する際、配線プロセスに関わるパラメータを維持する必要がある。具体的には配線間の絶縁膜の誘電率や膜厚、抵抗素子に用いられる貴金属 (Ir) の汚染対策である。図 33 の左に量産実績が豊富な  $0.18\ \mu\text{m}$  CMOS に混載した ReRAM の素子構造を示す。図 33 の右に検討した 40nmCMOS 混載 ReRAM の素子構造を示す。

まず、標準 CMOS 製造ラインへの Ir 汚染を防ぐことが重要である。この問題を解決するために、図 34 に示す通り、上部電極に用いられる Ir の上に別の金属での被覆を実施した。用いた金属は標準 CMOS 製造ラインでよく用いられる TaN(Tantalum Nitride)で被覆した。この構造により Ir 汚染を抑制し、抵抗素子を標準 CMOS ラインに展開することに成功した。

次に、配線と素子上部電極との接続のための配線トレンチ(溝)の深さのコントロールを検討した。通常 Cu 配線プロセスの範囲で素子と配線の接続のコントロールは必要な技術である。さらに、配線間に用いられる絶縁膜(低 k 誘電膜)に関しても通常 Cu 配線プロセスは素子間のスペースを隙間なく堆積させるように最適化できていないので検討が必要である。素子のサイズと形状についてエッチング条件検討を実施しながら、素子間に絶縁膜が隙間なく堆積できるようなプロセス設計を行った[9]。



0.18 $\mu$ m CMOS混載ReRAM

40nm CMOS混載ReRAM

図 33 0.18  $\mu$ m CMOS 及び 40nm CMOS 混載 ReRAM の断面 TEM 写真

Fig. 33 Cross-sectional TEM image of 0.18  $\mu$ m&40nm CMOS embedded ReRAM

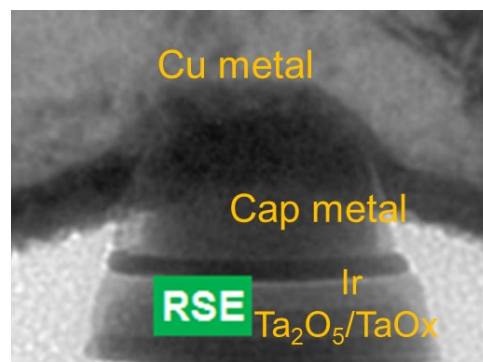


図 34 素子上部電極の金属膜による被覆

Fig. 34 Cap metal covered upper electrode



<微細化のための新規技術の展開>

前述した通り図 33 の右下図に 40nmCMOS に混載した ReRAM のメモリアレイ領域の断面 TEM 写真を示す。図 33 の右上図に示すとおり、抵抗素子は、Cu 配線間 (M3-M2 間) に形成しており、図 33 の右下図の抵抗素子の拡大図が示すとおり、直径 117nm のドット形状である。また、抵抗変化素子は、TaN と Ir から構成される上部電極と TiN (Titanium Nitride) 下部電極とを有する Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub> 積層膜からなり、前節で述べた 3 つの微細化のための要素技術を採用している。

図 35 にそれぞれの要素技術の適用部分について説明している。図 35 の上図は断面 TEM 写真、下図は概略図である。低ダメージドライエッチングは a の素子加工部分、素子のカプセル化技術は b の素子側面、フィラメント制御技術 (側面ラジカル酸化) は c にあたる。図 35 の上図に示すとおり、ほぼ概略図通りに a、b、c の技術が適用されていることが分かる [9]。

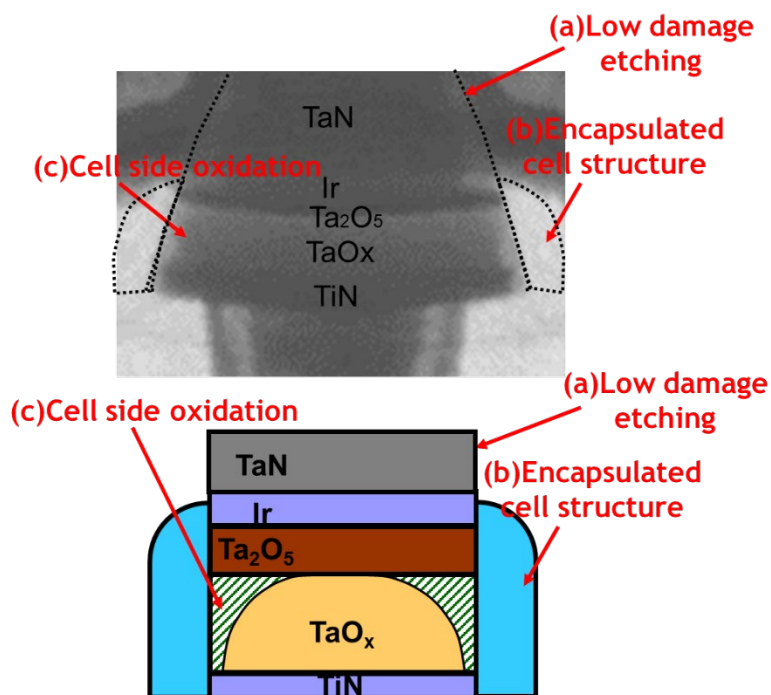


図 35 ReRAM の微細化に必要な要素技術

Fig. 35 Essential technology for ReRAM scaling cell formation

### 4. 3 メモリ信頼性の実証

前章で示した微細化のために必要な要素技術を反映した 40nmCMOS 混載 ReRAM のデバイス構造を前節の図 33 及び図 34 に示した。本節ではこの ReRAM デバイスを構築したメモリチップを用いたメモリ信頼性評価結果を示す。図 36 にメモリ信頼性評価に用いたメモリチップの平面図と概要を示す。本チップは 8Mbit の容量となる ReRAM メモリアレイを搭載したテストチップであり、実製品への展開を意識した設計になっている。

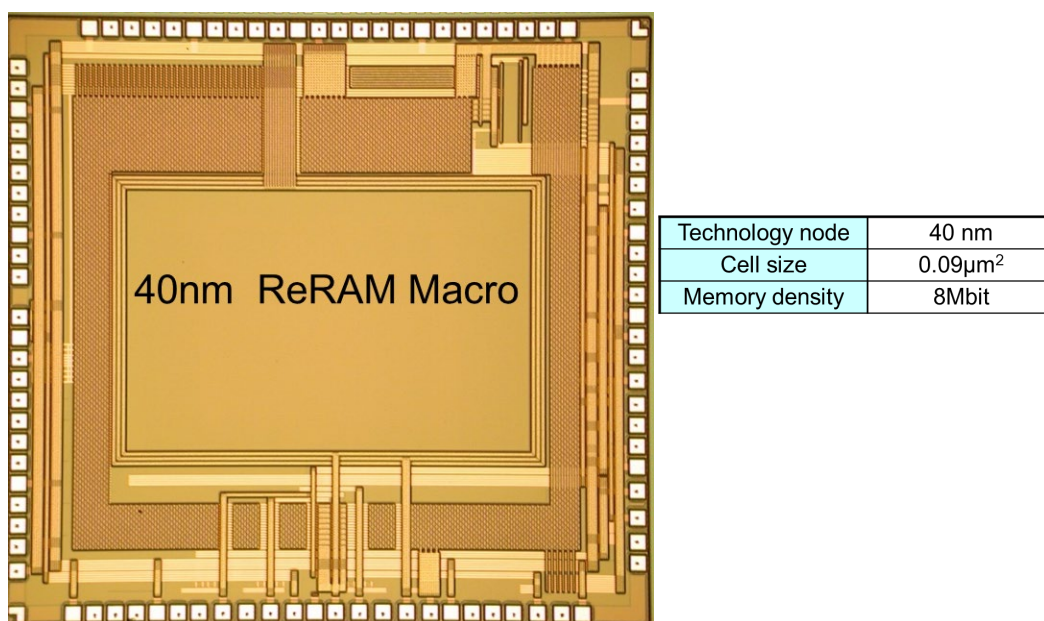


図 36 ReRAM テストチップの平面図と概要

Fig. 36 ReRAM test-chip layout and overview

図 37 にメモリテストチップの評価結果を示す。図 37(a)は 100k サイクルのエンデュランステストを実施後と初期状態の LRS（低抵抗状態）および HRS（高抵抗状態）の電流分布を示す。前章で示したとおり、抵抗素子のフ

フィラメント内の酸素欠陥密度  $N(V_0)$  の数が書換えのサイクリング回数に依存して減少し、LRS と HRS の電流ウィンドウが結果として狭くなる。しかしながら、100k サイクル後でも電流ウィンドウが維持されていることが分かる。さらに図 37(b)に 10k サイクルのエンデュランステストを実施した後、85°C10 年相当の熱処理を実施したデータリテンションテスト後の LRS および HRS の電流分布を示す。第 2 章の 3 節に示したとおり、熱処理はフィラメント内の  $N(V_0)$  減少させ、結果として電流ウィンドウを狭くし、さらにフィラメントサイズを拡大してしまう。しかしながら、85°C10 年相当の熱処理を実施した後でも、電流ウィンドウが維持されていることが分かる。これはメモリの信頼性として最も重要な項目である、エンデュランスとリテンションにおいてこの 40nmReRAM デバイスは高い信頼性を実証できたことを表す [9]。

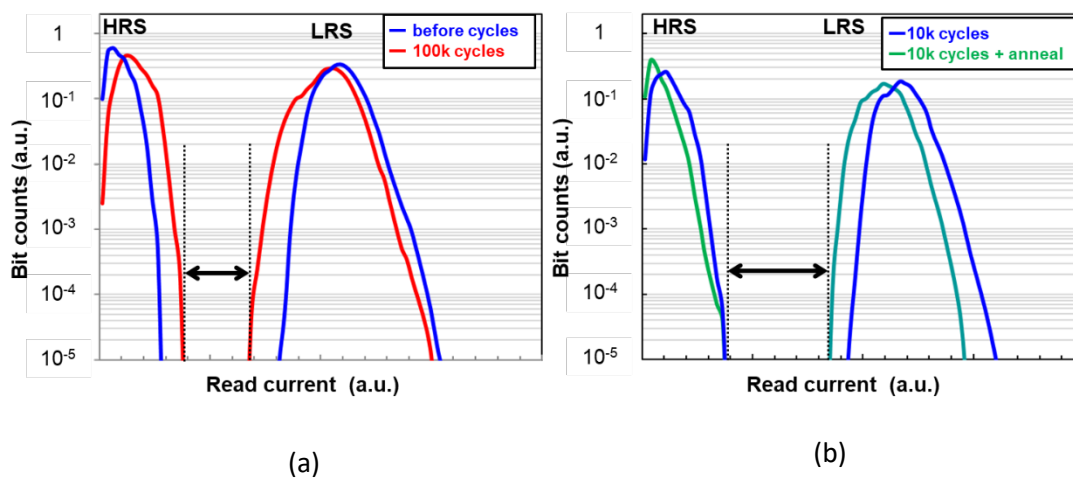


図 37 (a)100k 回エンデュランス後の LRS/HRS セル電流分布  
(b)10k 回エンデュランス後の 85°C10 年リテンションテストでの LRS/HRS セル電流分布

Fig. 37 (a) LRS/HRS cell current distributions after 100k cycles endurance testing  
(b) LRS/HRS cell current distributions after 10k cycles over 10 years at 85°C Data retention testing

#### 4. 4 IoT 機器への応用と実用化

高速、低消費電力での動作が可能な ReRAM はこれまで様々な商品が展開されてきた。例えば、2013 年に  $0.18\mu\text{m}$  ReRAM を搭載したマイクロコントローラユニットの商品化が発表されている。業界トップレベルの低消費電力により機器の長時間駆動に貢献したことや ReRAM をマイクロコントローラユニットに搭載した世界で初めての商品であることが合わせて発表されている。また、2012 年には  $0.13\mu\text{m}$  ReRAM を用いた汎用メモリの商品化も発表されている。

本研究で開発した 40nmReRAM は、高集積化が可能でかつ、高速、低消費電力という特徴を活かして、電池を持たない IC カードや RF タグ、電池駆動が要求される IoT 機器等への展開が期待できる。本研究で開発した 40nmReRAM を用いた商品化の第一号としては 2019 年に IoT 機器向けのメモリ商品である。量産製品では世界最大容量となる 8MbitReRAM である。消費電力は最大 95%まで削減できており、まさに電池駆動の小型機器に最適なメモリである。

図 38 に ReRAM の微細化トレンドと商品展開の関係を示す。今後も微細化することで展開できる商品の幅が増え、IoT 社会への更なる貢献が期待できる。特に更なる微細化により、高度な暗号回路を搭載したセキュリティ商品への展開や[4][5]、クラウドと繋がる IoT エッジ商品への展開が考えられる。そして更に、AI (Artificial intelligence) 向けの商品への展開の可能性も広がり、AI 社会への貢献も期待できる。ReRAM の AI 応用に関しては様々な研究機関で実施されており、これから大きな成長が期待されている[6][7][8]。

このように ReRAM は微細化を進めることで様々な商品に展開することができ、IoT/AI 社会に大きく貢献できると考えられる。今後 ReRAM の更なる微細化技術の開発を進めていく必要がある。

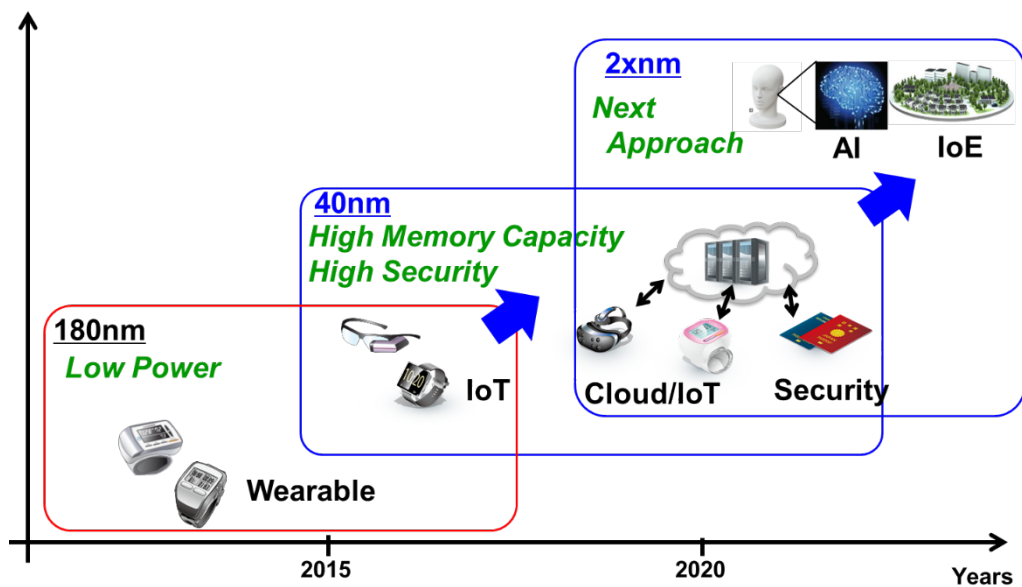


図 38 ReRAM の微細化トレンドと商品展開

Fig. 38 Trend of micro fabricated ReRAM and products line nap

## 4. 5 まとめ

本章では、第3章で述べた ReRAM の微細化に必要な要素技術を適用し、ReRAM セル構造を実証した。具体的には標準的な 40nmCMOS プロセスに微細 ReRAM セル構造を混載し、8Mbit の容量を搭載した試作を行い、信頼性評価を実施した。結果として、100k 回の繰り返し書換（エンデュランス）が可能であることを確認し、さらに 10k 回後のエンデュランス後に 85°C10 年の環境でのデータ保持（リテンション）が可能であることを確認することができた。

この高集積化が可能でかつ高速・低電圧が実現できる ReRAM を実証できたことで、特に低消費電力が要求される IoT 機器やエッジ端末への搭載が期待される。そして、微細化により高度な暗号化回路を搭載したセキュリティ商品や新たな展開先として AI 商品へと広がっていく。

このように ReRAM の微細化の開発を進めることにより、将来にわたって IoT/AI 社会へ更なる貢献が期待できる。

## 参考文献

- [1] Y. Hayakawa, A. Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S. Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, S. Yoneda, VLSI Tech. Dig., pp. T14-T15 (2015)
- [2] S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Kawashima, H. Kotani, K. Kouno, M. Nakayama, G. A. Du, J. F. Chen, S. PL Yeoh, M. HY Chen, T. Mikawa, S. Yoneda, IEEE International Memory Workshop Tech. Dig. (2018) 153-156.
- [3] S. Yoneda, S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Homma, R. Yasuhara, K. Kawashima, A. Himeno, R. Mochida, H. Kotani, K. Kouno, T. Mikawa, Y. Gohou, T. Kakiage, SSDM Tech. Dig. (2018) 91-92.
- [4] Y. Yoshimoto, Y. Katoh, S. Ogasahara, Z. Wei, and K. Kouno, "A ReRAM-based Physically Unclonable Function with Bit Error Rate < 0.5% after 10 years at 125°C for 40nm embedded application," Symposium on VLSI Technology, Dig. of Tech. Papers, pp.1-2, (Honolulu, USA, June 2016)
- [5] 吉本裕平, 加藤佳一, 小笠原悟, 魏志強, 河野和幸, "ReRAM 固有の抵抗ばらつきを利用した 40nm 混載メモリ向け高信頼性 PUF 開発," 電子情報通信学会, 信学技報, SDM2016-61, pp. 89-94, (大阪、日本、2016 年 8 月).
- [6] 山道新太郎, 堀部晃啓, 末岡邦昭, 青木豊広, 久田隆史, 中村英司, 安田岳雄, 細川浩二, 森裕幸, 折井靖光 "コグニティブ・コンピューティングに向けたニューロモρφフィック・デバイスと今後の実装技術," 電子情報通信学会論文誌 C Vol. J99-C, No.11, pp. 485-492, 2016.
- [7] 島久, 高橋慎, 内藤泰久, 秋永広幸, "酸化物材料を用いた抵抗変化素子の研究動向ー不揮発性メモリとニューロモρφフィック素子への応用ー," 信学技報, SDM2018-36, pp.59-64, (北海道大学、日本、2018 年 8 月).

- [8] R. Mochida, K. Kouno, Y. Hayata, M. Nakayama, T. Ono, H. Suwa, R. Yasuhara, K. Katayama, T. Mikawa, and Y. Gohou, "A 4M synapses integrated analog ReRAM based 66.5 TOPS/W neural-network processor with cell current controlled writing and flexible network architecture," Symposium on VLSI Technology, Dig. of Tech. Papers, pp.175–176, (Honolulu, USA, June 2018).
- [9] S. Yoneda, S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, R. Yasuhara, K. Kawashima, A. Himeno, T. Mikawa  
Japanese Journal of Applied Physics 58, SBBB06 (2019)



## 第5章 ReRAM 技術の水素ガスセンサ素子への展開

### 5.1 まえがき

これまで、ReRAM の微細化に向けた要素技術の開発とメモリ信頼性の実証について触れてきたが、ReRAM 技術をセンサとして活用する研究開発も行われている[1][2]。具体的には水素ガスセンサとしての開発である。水素は化学燃料に代わるカーボンニュートラルなクリーンエネルギーである一方で可燃性ガスでもある。近年、図 39 に示すとおり、本格的な水素社会到来の機運が高まっている。一方で水素ステーションをはじめとする水素インフラや燃料電池、FCV(Fuel Cell Vehicle)等の水素機器での水素漏れによる爆発事故に繋がらないように十分な対策が必要である。そのためには水素検知センサを活用した水素の取り扱いに関する「安心・安全」の担保が重要となっている。

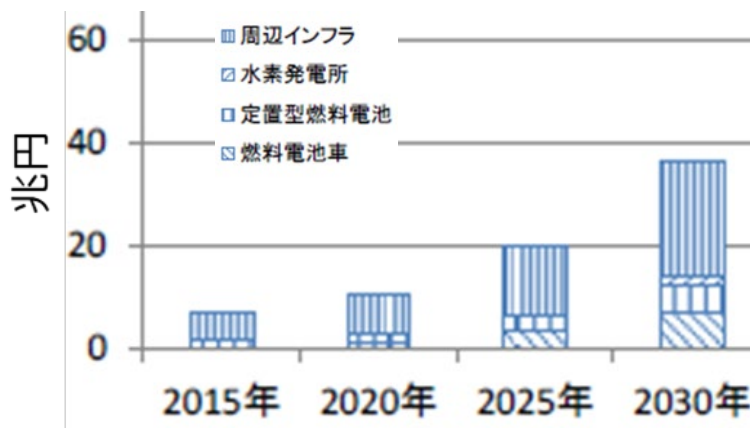


図 39 水素市場の増大（日経「世界水素インフラプロジェクト総覧」より）

Fig. 39 Growth of hydrogen market

そこで、図 40 に示すように、様々な水素インフラ、水素機器へ設置できる水素検知センサの研究開発を行った。具体的には従来技術では実現できない

IoT(無線) 技術を駆使した電池駆動型の水素検知センサの研究開発である。

目指す水素検知センサを実現するための要求仕様と研究内容の関係を図 41 に示す。まず要求仕様として、水素検知センサの IoT 化(無線化)、電池駆動化が挙げられる。様々な箇所での水素漏れ検知には、通信線、電源線等、設置制約なく水素漏れを検知する必要がある。

次に耐環境性である。様々な水素使用環境下での設置が求められ、特に他ガスとの選択性確保による誤検知防止や、従来センサでは実現できない無酸素下での動作が求められる。

さらに、経時変動の補正等も含めたメンテナンス性の向上も設置制約の緩和、ランニングコスト低減の観点から要求される。最後に、広範囲での水素漏れ検知による「安心・安全」の担保のためには、設置コスト、ランニングコストの両者を低減することで、トータルシステムコストの低減が必須である。

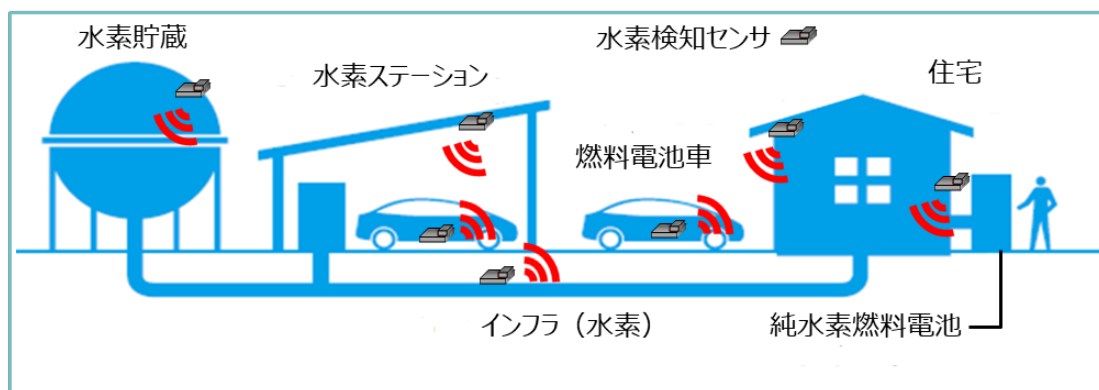


図 40 将来の水素社会における水素検知センサの在り方

Fig. 40 Hydrogen detection sensor in the future hydrogen society

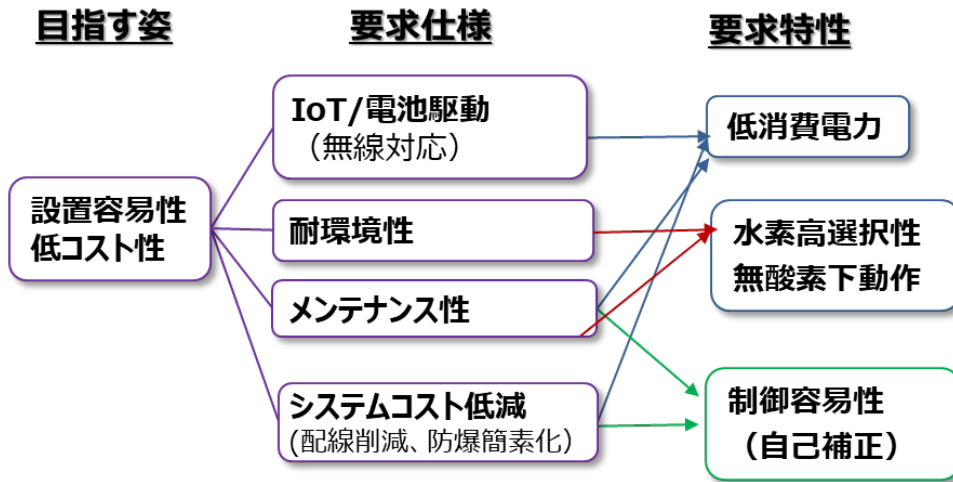


図 41 水素検知センサの要求事項と要求特性

Fig. 41 Required items and characteristics of hydrogen detection sensor

## 5.2 研究開発コンセプト

研究開発を進めるに当たり、ReRAM 技術を活用した水素検知センサとしてのコンセプトを提案した。図 42 にその動作原理のコンセプトを示す。

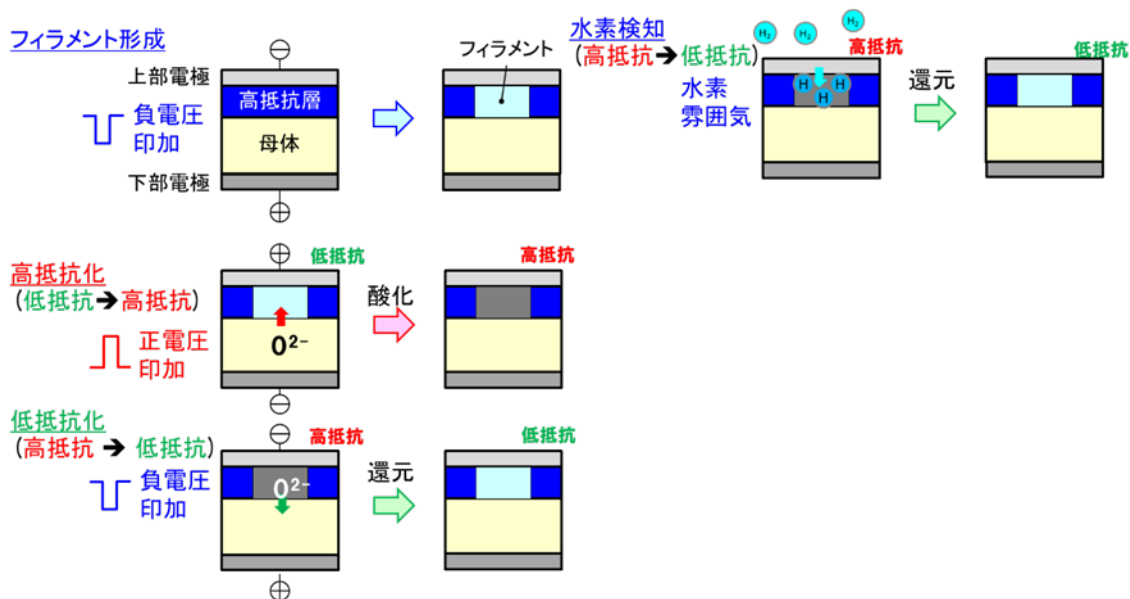


図 42 ReRAM 技術を活用した水素検知センサの動作原理

Fig. 42 Mechanism of novel hydrogen detection sensor based on ReRAM technology

センサエレメントは ReRAM と同様に高抵抗な遷移金属酸化物(高抵抗層)と低抵抗な遷移金属酸化物(母体)の積層構造が上下電極で挟まれた構造である。まず、図 42 の左に示すとおり製造直後のセンサエレメントに電圧パルス印加し、高抵抗層を絶縁破壊することで、酸素欠損を含む導電領域「フィラメント」を形成する。フィラメント形成後に、正電圧パルス/負電圧パルスを印加することで、フィラメント内を酸素イオンの出し入れにより酸化/還元が発生し、センサエレメントの抵抗値が変動する。この性質を半導体メモリとして利用しているのが前章まで説明した ReRAM である。電極に Pt を用いたセンサエレメントを水素雰囲気にした場合、図 42 の右に示すとおり、Pt 電極の触媒作用によってイオン化された水素がフィラメントに到達し、電圧パ

ルス印加時と同様に、フィラメントの還元反応が発生する。このコンセプトを提案し、新しい ReRAM 技術を活用した水素検知センサの研究開発を進めた。

水素検知センサは、半導体金属酸化物方式[1]、接触燃焼方式[2]が主流となっており、近年、MOS (Metal Oxide Semiconductor) 方式[3-4]、ショットキダイオード方式[5]、FET (Field Effect Transistor) 方式[6]が報告されている。これらの方式はすべて水素検知をする際にヒーター加熱が必要となり、消費電力の課題が避けられない。図 43 に最もよく用いられている接触燃焼型[2]の水素検知センサと新型半導体メモリ方式水素検知センサとの比較を示す。従来は水素検知にヒーター加熱が必要になるため、消費電力が 200mW と高くなる。そのため、電池駆動とは相性が悪く、有線通信及び有線給電が必要になる。一方で、提案する ReRAM 技術を活用した方式 (ReRAM 方式) は水素検知にヒーターを必要としない為、従来に比べ超低消費電力での水素センシングの可能性がある。つまり電池駆動の場合、大幅にバッテリー駆動時間を延長させることができ、無線通信と組み合わせた電池駆動型センサモジュールに好適である可能性がある。これにより通信線、電源線が無くても水素漏れを検知できる IoT 化(無線化)が実現可能である。

さらに、従来のヒーターを用いるセンサ方式は、CH 系他ガスをヒーターにより分解してしまい、それらガスとの誤反応を起こしてしまう可能性がある[7]。また、使用環境下における SO<sub>2</sub> 等による被毒が影響してセンサの感度が低下してしまう可能性も考えられる[8]。

また、ReRAM 方式の水素検知センサは、ReRAM 技術をベースにしているため、電圧印加による感度制御が可能である。その制御容易性を活用し、リセット機能の搭載、自己補正や故障予測等への応用の可能性も考えられる。

図 44 はそのシステムのイメージである。IoT 対応センサモジュールに温度/湿度/気圧等の環境センサを搭載し、水素濃度センサ出力と環境値を紐づけ、様々な環境での水素検知精度向上が可能な環境フィードバックシステムを構築する。さらにクラウドサーバーに蓄積した測定データベースを用い、

AI(Artificial Intelligence)学習/診断を行うことで、センサモジュールの寿命予測や設置箇所の異常予測に繋がるシステムへの展開も可能になる。また、随時センサ駆動条件の遠隔アップデートもでき、将来に渡り、高精度/高信頼性確保が可能となる。

さらに図 44 の左の制御アルゴリズムについて詳しく説明する。センサエレメントには、検知動作時ベース電流が流れている。無水素下の検知ベース電流が、経時劣化(ベース電流のドリフト)により、適正ベース電流範囲(IL~IH)から逸脱した場合に、センサモジュール単独で、先ず負電圧パルスを印加し、一旦センサエレメントを低抵抗化(電流増加)させ、引き続き、正電圧パルスを印加することで再び高抵抗化(電流減少)し、センサエレメントを適正検知ベース電流範囲に自己補正できる。このため、センサエレメントを長寿命化でき、IoT 対応センサモジュールのメンテナンス性が向上する。

故障予測システムは、自己補正ができなくなる予兆をセンサエレメントの検知電流状態と、環境データ(温度、湿度、気圧)の履歴情報を基に、クラウドサーバー上で後述する予測モデルを用い寿命を予測し、水素ステーション管理人にセンサエレメントの交換時期を通知する。本システムは、自己補正不可になるセンサエレメントの寿命時間を、検知電流、及び環境データと紐付けながら事前評価し、収集したデータをAI学習させ、寿命予測モデルを確立することで実現される。

次節以降、この開発コンセプトをベースに ReRAM 技術を活用した水素検知センサの実現性についての検証結果を示す。

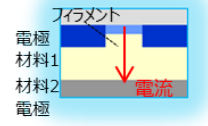
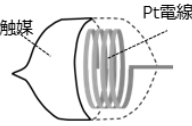
	ReRAM方式	従来方式 [2] (接触燃焼式)
消費電力	低消費電力?	1000mW
選択性	高選択性?	× 他ガスに反応
被毒性	耐被毒性?	× (HMDS/SO2)
制御性	○ (リセット可能)	× (リセット不可)
構造原理	不要	ヒーター必要 (300~450℃)
	 <small>酸化還元反応方式 (ヒーターレス) 自社の新型半導体メモリ技術を応用</small>	 <small>接触燃焼方式 ヒーター加熱により消費電力増</small>

図 43 水素検知センサ方式の比較

Fig.43 Benchmark of hydrogen detection sensor type

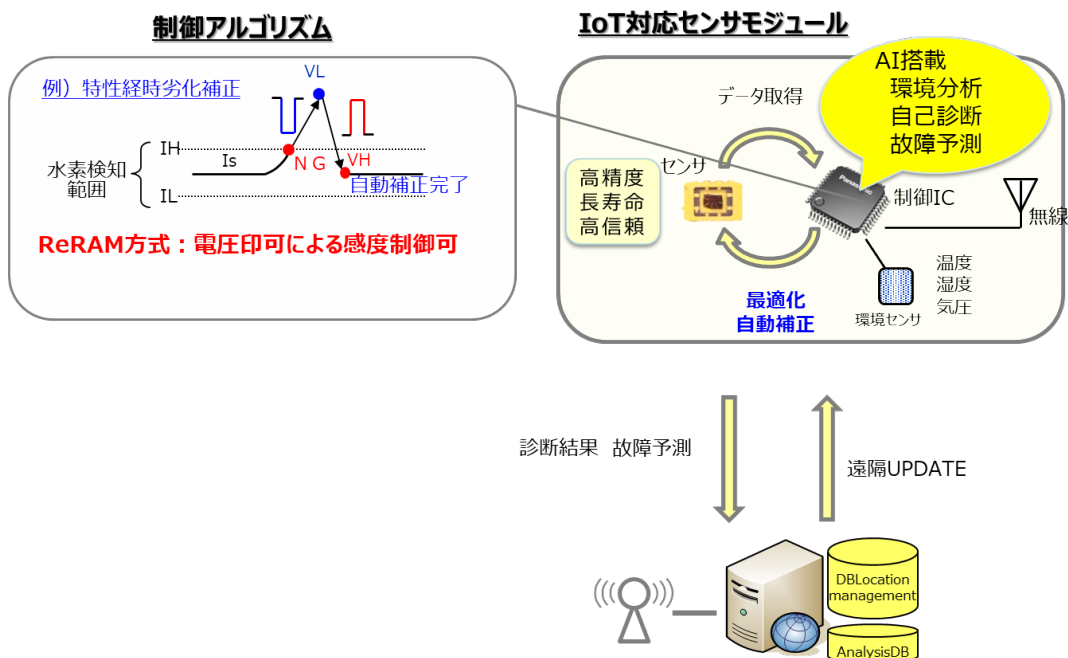


図 44 自己補正、故障予測システムのイメージ

Fig. 44 System concept of self-calibration and failure prediction

### 5.3 ガスセンサ用デバイス構造

#### <デバイス構造>

ReRAM 方式のセンサエレメントを形成するために、ReRAM が混載された  $0.18\ \mu\text{m}$  CMOS 技術を使用した[9]。図 45(a)は  $0.18\ \mu\text{m}$  CMOS プロセスにセンサエレメントを構成した全体の断面構造を示す。図に示すとおり M3 と M4 の配線間にセンサエレメントを構成する。配線間 (M3-M4 間) にセンサエレメントの構成要素である Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaOx/TaN 層を形成した構造となる。センサエレメントのサイズは  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  である。TaOx 膜は非ストイキオメトリの膜であり、DC マグネトロンスパッタリング装置によって成膜を実施した。Ta に対する酸素の含有率は、堆積中の酸素分圧を調整することで制御を行った。次にストイキオメトリな Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ターゲットを使用して RF マグネトロンスパッタリング装置によって、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を堆積させた。上部電極は通常 ReRAM メモリセルに用いられる Ir から水素の触媒能力が高い Pt を採用した。メモリセル用には 50nm の膜厚の Ir を用いているが、Pt は水素の透過性も考慮し 20nm で形成した[9]。

上部電極のプラグは配線によりシールドし、水素が通過できるように  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  の窓を、配線層間膜とパッシベーション膜をドライエッチングすることにより形成する。

また、センサエレメントには p-n 接合ダイオードが ESD (electrostatic discharge) 保護用に設計されている。ESD 保護は通常、メモリアレイの I/O セルに ESD 保護デバイスを実装し、異なる電力とグラウンドの間にパワーランプデバイスを配置して、低インピーダンスの ESD 放電パスを形成することによって実現している。一方でセンサエレメントは、周辺保護回路が無いシングルビットで構成されるため、上述のように p-n 接合の保護ダイオードを形成している[10]。図 45(b)は開口窓を有したセンサエレメント構造の TEM 解析による断面写真を示す。図 45(c)は EBAC 及び EELS 観察により確認した結果に基づき表現した導電性フィラメントとセンサエレメント構造の概略図を示す。



図 46 はセンサエレメントが実装された ReRAM 方式のセンサチップと従来センサのサイズ比較を示す。ReRAM 方式のセンサチップの面積はほぼワイヤボンディング用のパッド面積で占められるが、それでも 0.32mm のサイズを実現しており、従来センサと比較しても圧倒的な小型化を実現している。

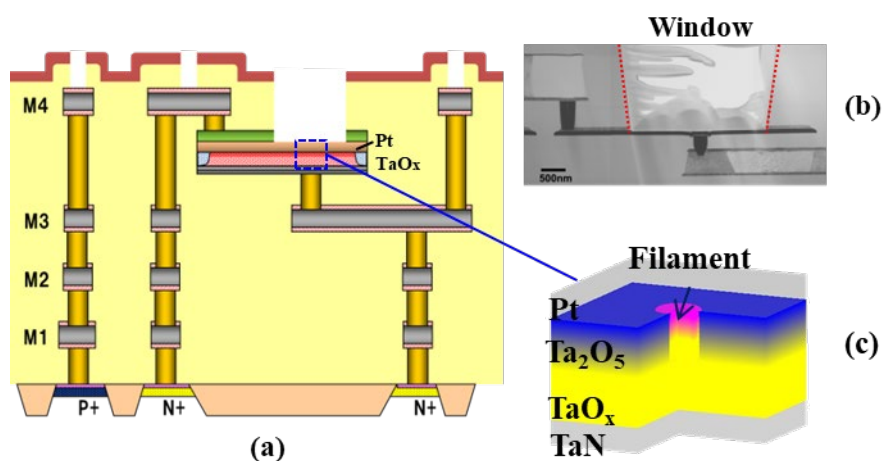


図 45 センサエレメント構造(a);開口窓の断面 TEM 写真(b);  
フィラメントを有するセンサエレメントの概略図

Fig. 45 Structure of the sensor element(a); TEM cross-section of window (b);  
and schematic drawing of part of sensor element with a filament(c).

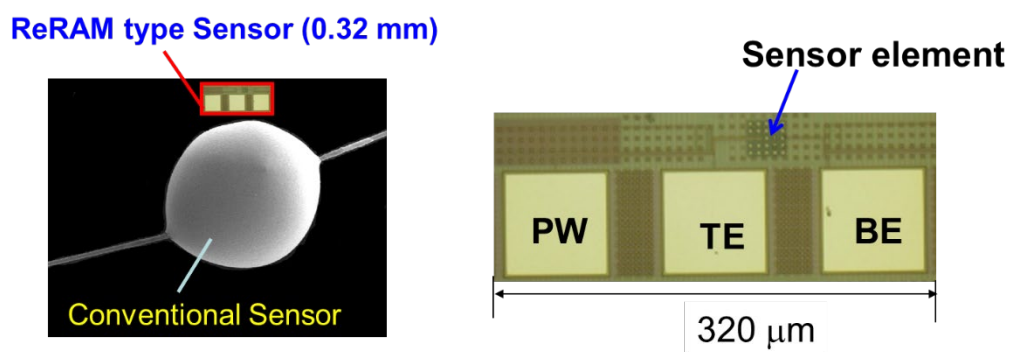


図 46 従来センサとのサイズの比較

Fig. 46 Comparison with conventional sensor size

### <実験サンプルの内容と実験条件>

水素検知のテストに使用するセンサエレメントには、 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  ウィンドウの  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  センサエレメントと  $0.8\mu\text{m}\times 0.8\mu\text{m}$  ウィンドウの  $1.5\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$  センサエレメントの2種類がある。小さいセンサエレメントは、水素反応の応答性が非常に低くなる。これは開口窓が小さいことにより、Pt 電極への水素の拡散を妨げたと推測される。以降の実験には前者の  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  サイズのセンサエレメントを用いた。

水素検知測定は、ドライエアーを導入できる容量 20L のゴム製のバルブを組み込んだチャンバーを使用して実施した。純粋な水素ガスは注射器を使用してチャンバー内に挿入する。注射器のニードルをゴム製のバルブに押し込まれた後、純粋なガスが既知の量のドライエアーに注入される。リアルタイムの水素濃度は、ポータブル水素検出器 (New Cosmos XP-3140) を用いて検知する。センサエレメントの上部電極と下部電極には DC 電圧を印加し、センシング電流のリアルタイムな電流応答は、ソースメーター (Advantest R6243) を備えたテストシステムを使用して測定する。すべてのデータ取得は自動的に実行できるようなテストプログラムを制作した。図 47 に実験環境を示す。

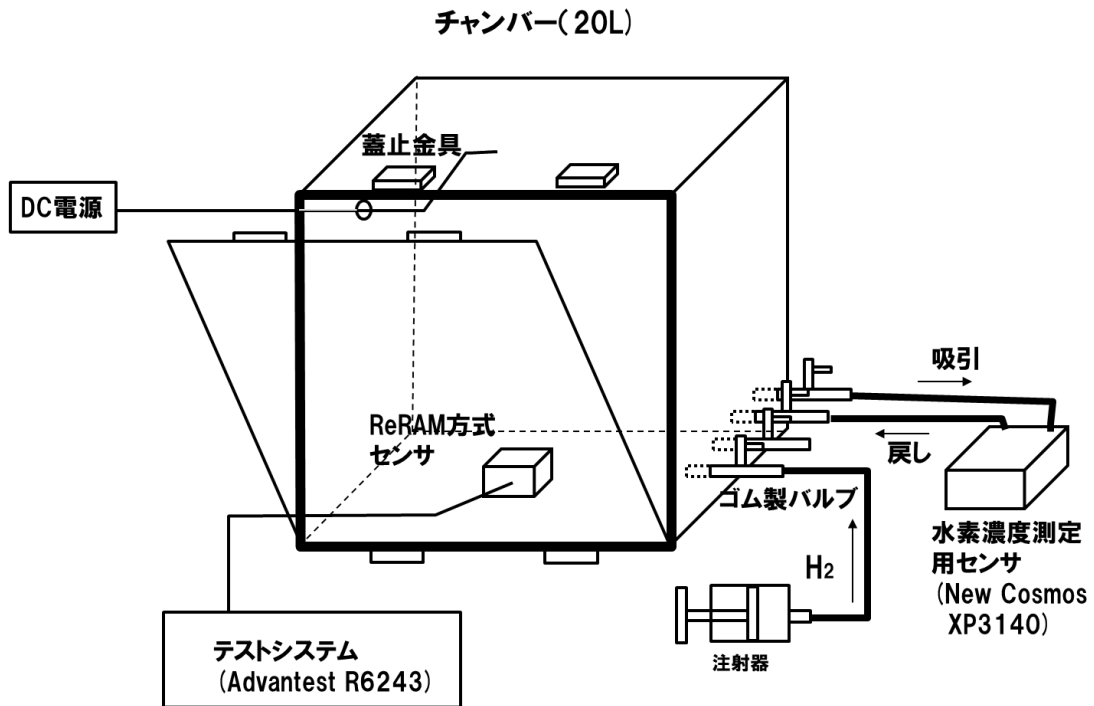


図 47 水素検知センサの実験環境

Fig. 47 Experimental apparatus of hydrogen detection sensor

## 5.4 ガスセンサ特性の確認

水素検知試験は、水素検出装置の性能要件と試験方法を定義する ISO26142 に基づいて実施した。水素検知の実験を行う前にセンサエレメントはフォーミング処理を実施し、導電性フィラメントを形成するために 100 サイクルのスイッチング動作を行った。フォーミング処理はセンサエレメントの抵抗値を安定化させるために行う前処理である。この処理は上部電極に 500ns の電圧パルスステップで印加し、下部電極は接地して行った。その際にはハードブレークダウンによる素子の破壊を防ぐために、 $2.5\text{k}\Omega$  の負荷抵抗を接続した。図 48 に  $-3.0\text{V}$  でフォーミングされたセンサエレメントの結果を示す。フォーミング後、センサエレメントは ReRAM と同じバイポーラ動作を示す[9]。センサエレメントは 100 サイクルのスイッチングを実施し、安定した電流状態で最適化された導電性フィラメントを形成した。

図 48 に示すように、正パルスが  $+1.5\text{V}/100\text{ns}$  (センサエレメントを LRS から HRS に切り替える) 及び負パルスが  $-1.2\text{V}/100\text{ns}$  (センサエレメントを HRS から LRS に切り替える) のセンサエレメント 1 は初期から安定した電流値を示すことが分かる。一方、正パルスが  $+2.0\text{V}/100\text{ns}$ 、負パルスが  $-1.5\text{V}/100\text{ns}$  のセンサエレメント 2 は 10 サイクルのスイッチング動作後、高い HRS 電流 (水素応答の初期電流状態) になることが分かる。

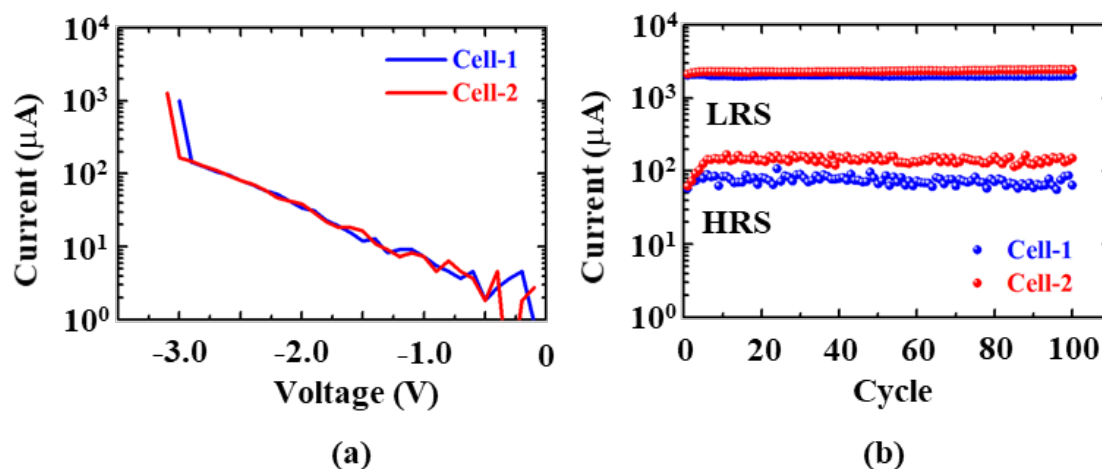


図 48 センサエレメントのステップパルスによるフォーミング(a)

スイッチング電圧の違いによるフォーミング後の抵抗変化動作(b)

Fig. 48 Step pulse voltage electro-forming of sensor element(a)

and Resistive switching behavior after forming under different switching voltage (b).

<設定電流と水素検知感度の関係>

まず、設定する初期の電流状態と水素検知感度の関係性について評価を実施した。図 49(a)および図 49(b)は、1.0 V の DC 電圧で室温におけるさまざまな濃度の水素ガスにさらされたときの水素検知センサの応答を示している。実験は前述の実験装置を用いて実施した。縦軸に電流値、横軸に水素の注入タイミングの推移（時間）を表している。高い初期電流状態（150 μA）でのセル 2 の電流変化（水素感度）は初期電流状態が低い（75 μA）セル 1 よりも高い。一方、電流の変化は、水素濃度が異なってもほぼ同じである（図 49(c)）。応答時間は、立ち上がり時間 t<sub>90%</sub>を抽出することによって定量化される。また、図 49(d)に示すように、初期電流が大きいと応答時間が短くなる。同時に、応答時間は水素濃度の増加とともに減少する。

また初期電流状態が 150 μA のセル 2 の消費電力は 0.4mW となる。初期電流を同じレベルに保つために、セル 2 の場合、各水素濃度テストの後に HRS パル

ス (+2.0 V / 100 ns) を適用した。さらに、図 50(b)に示すように、セル 2 の回復時間は数分にもなる。HRS パルスは、セル 2 が短時間で回復するのにとも有用である。

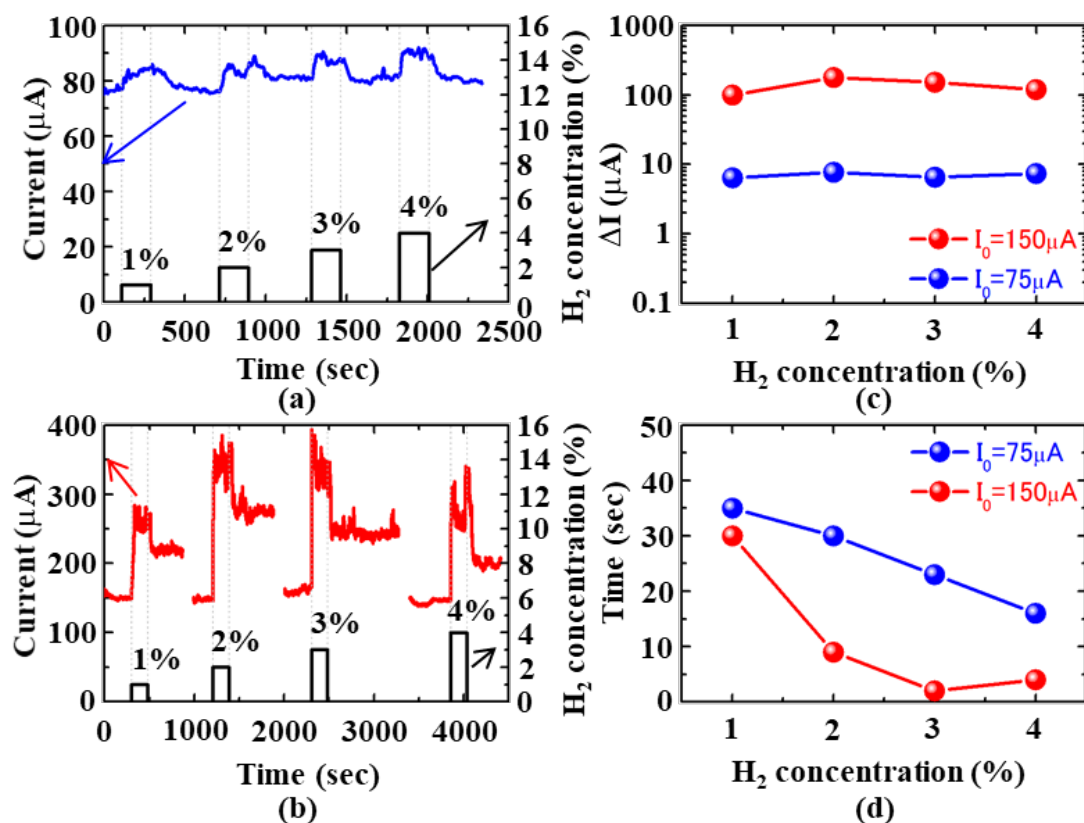


図 49 セル 1(a)とセル 2(b)の水素検知動作及び  
水素濃度による電流変化依存性(c)と $t_{90}$  反応時間の水素濃度依存性(d)

Fig. 49 Hydrogen response of Cell-1 (a) and Cell -2 (b);

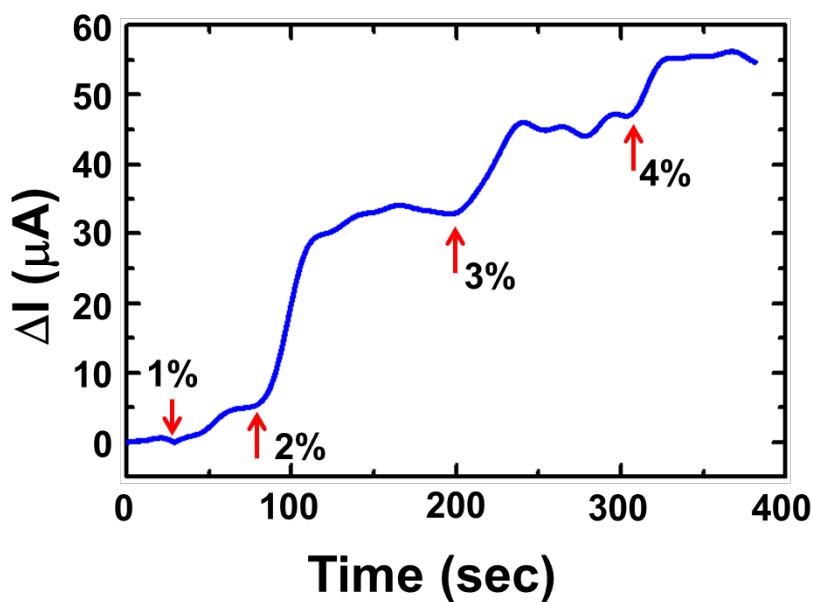
The current change as a function of hydrogen concentration (c)

#### <基本特性の検証>

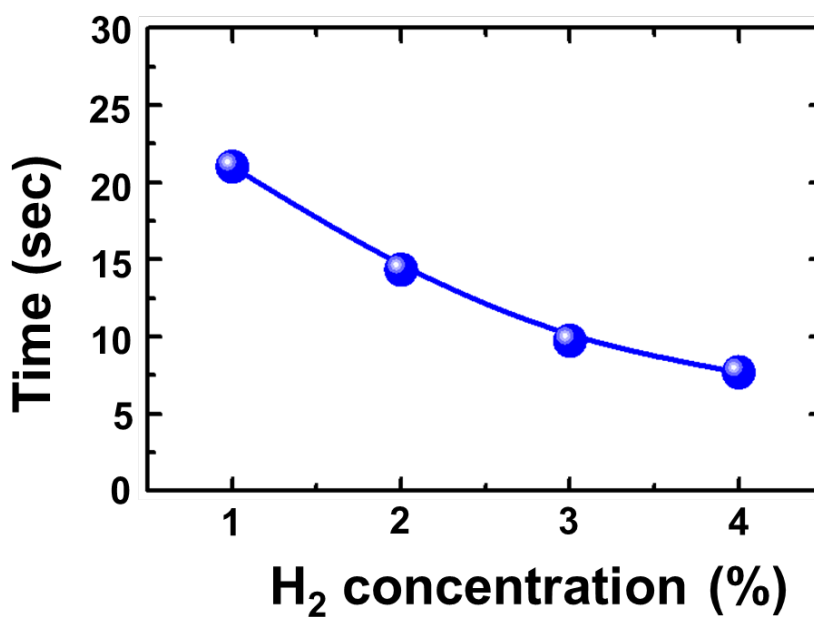
設定するセルの電流状態と水素検知感度の関係性を検討したが、その結果に基づいて、水素濃度依存性および再現性の検証を行った。

まず、ReRAM 方式水素検知センサの濃度依存性の実験を示す。評価は前述の実験装置を用いて実施した。所望の電流値で検知時に用いる電圧印加のアルゴリズムを調整することで、濃度依存性を確認することができた。図 50 左に電

流変化量の濃度依存性、右に検知時間を示す。濃度が高くなるに従い、変化量が増加し、検知時間を早くなることが分かる。



(a)



(b)

図 50 水素濃度依存性 (a) 電流変化 (b) 反応時間

Fig. 50 Dependence of Hydrogen concentration (a)  $\Delta I$  (b) Response time

次に ReRAM 方式水素検知センサの再現性実験を示す。100vol.%の水素ガススプレーを用いた実験で確認を行った。図 51 にセンサの応答性の結果を示す。縦軸に電流の変化量、横軸に水素注入タイミングの推移(時間)を表す。図 51 に示すとおり、水素化と脱水素化は 4 サイクルにわたって再現可能であることが分かる。この結果は、センサが良好な繰り返し特性を実現できることが分かり、さらにこのセンサ構造のロバスト性を示唆している。

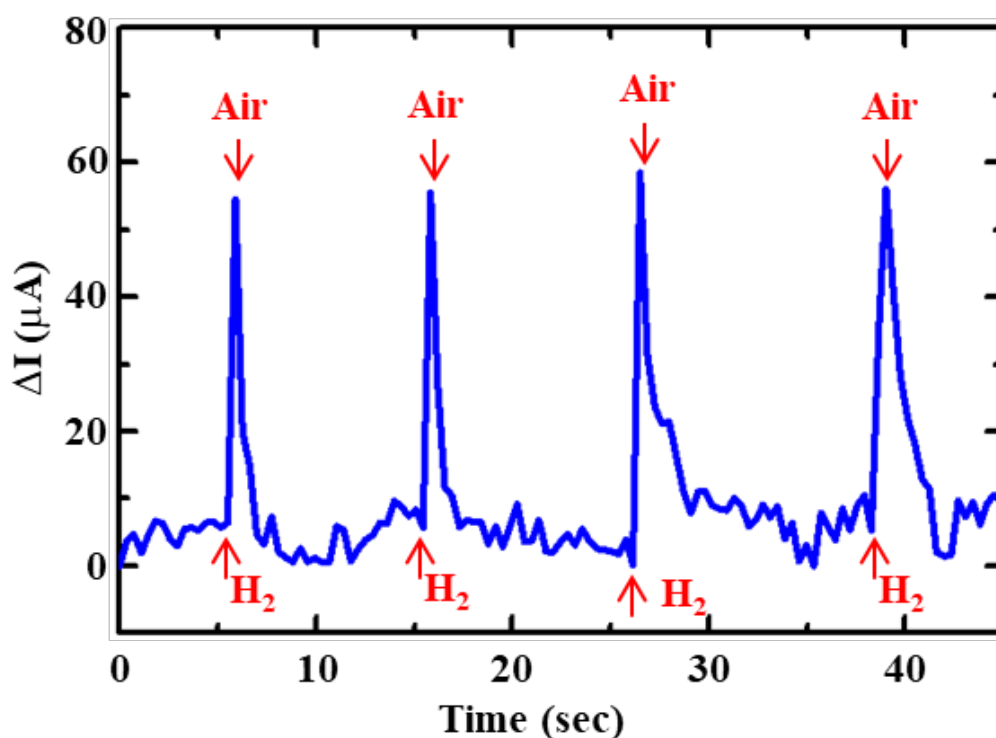


図 51 100vol.%での水素ガス応答の再現性

Fig. 51 Reproducibility property of sprayed 100 vol. % hydrogen gas response.

#### <選択性の検証>

選択性の検証は、水素検知センサが汚染物質の存在に影響されることなく水素ガスに反応するかの検証である。従来の水素検知センサの重大な欠点の1つは、選択性が低いことである。これらのセンサは、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  な



どの他の可燃性ガスに対して反応してしまう[8]。本開発の水素検知センサは、使用時に偶発的に存在する可能性のあるこれらの種に反応しないようにする必要はある。

前述の実験環境で上記可燃性ガス ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ )に反応するか確認を実施した。その結果を図 52 に示す。縦軸に電流の変化量、横軸にガスの濃度を表している。図が示すように、これらの可燃性ガスには反応しないことが分かる。また、明確に水素のみが反応していることも分かる。これは ReRAM 方式の水素検知センサが水素ガスに対する選択性が著しく高いことを示す。

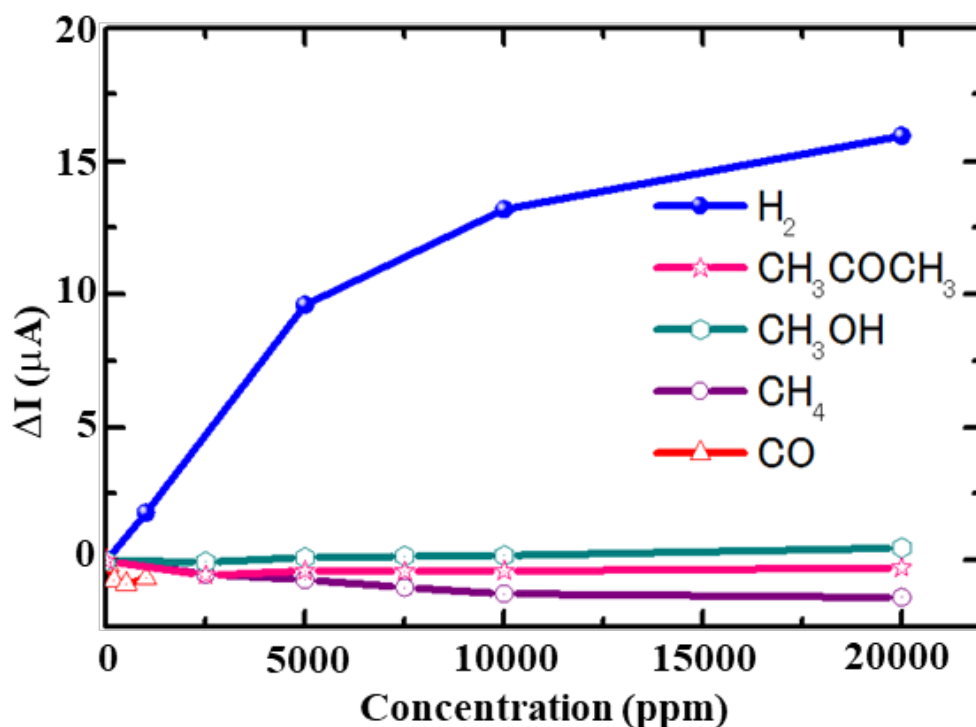


図 52 様々な可燃性ガスとの反応の検証

Fig. 52 Response of ReRAM type hydrogen sensor to various gases.

### <被毒性の検証>

次に、潜在的な毒物にさらされることでの、本研究の水素検知センサのパフ

パフォーマンスを評価した。水素に対するセンサの応答に永続的に影響を与える汚染物質を毒物と定義している[14]。最初に、水素検知センサをクリーンなAir中に配置した。続いて1~4vol%の水素に晒し、その後クリーンなAirに戻した。次に、水素検知センサは、選択した汚染物質に10 ppmのHMDS(ヘキサメチルジシロキサン) または50ppmのSO<sub>2</sub>の濃度でそれぞれ60分間晒した。最後に、水素検知センサを1~4vol.%の水素に再び晒した。

シロキサンは、従来の水素センサの触媒表面にケイ化物を堆積させ、水素との反応を阻害する[8]。メンテナンスフリーの水素検知センサを実現するにはシロキサン汚染に対する耐性が必要である。

10 ppmのHMDSへの60分間の曝露試験前後のReRAM方式の水素検知センサの水素感度を図53(a)に示す。これらの結果は、本研究の水素検知センサがシロキサンの蒸気の影響を受けないことを示す。また、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)などの硫黄含有種は、硫黄が多く炭化水素燃料の一般的な成分であるため、水素または空気中に不純物として存在する可能性がある。本研究の水素検知センサは、SO<sub>2</sub>中毒に対しても高い耐性を示している(図53(b))。

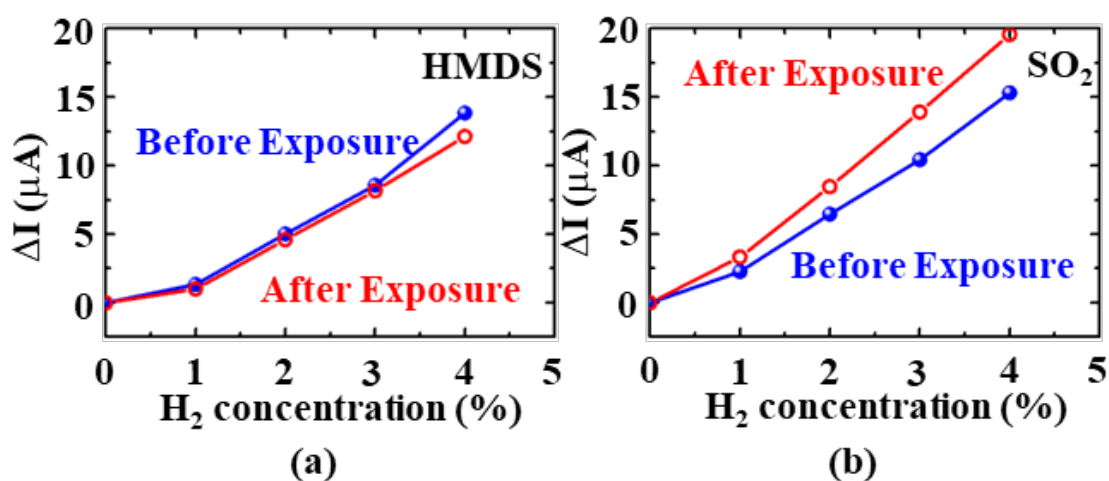


図 53 HMDS(a)及び SO<sub>2</sub>(b)に対する被毒性検査

Fig.53 Test results for HMDS (a) and SO<sub>2</sub> (b) poisoning.

<他方式との比較まとめ>

表4にこれまでの ReRAM 方式の水素検知センサの評価結果を、他の方式との比較も含めてまとめた。従来センサと比較して、本センサはヒーターを必要としないため、消費電力や待機時間、水素の高選択性、耐被毒性のメリットを持つ。

表4 水素検知センサのベンチマーク

Table 4 Benchmarks for hydrogen detection sensor

	ReRAM方式	接触燃焼式[2]	FET方式 [6]
センサ環境	<b>O<sub>2</sub>必要無し</b>	5-10%のO <sub>2</sub> 必要	-
ヒーター	<b>不要</b>	必要(400℃)	必要(115℃)
消費電力	<b>0.4mW</b>	100mW	10mW
素子サイズ	<b>0.3 mm ×0.12mm</b>	2.4mm×2.4mm	2mm×2mm
反応速度 (1%)	<b>30sec</b>	<30sec	0.8sec
起動時間	<b>0 (No need)</b>	<1秒	-
ガス選択性 CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	<b>高い選択性</b>	選択性無し	-
被毒性 HMDS, SO <sub>2</sub>	<b>高い耐性</b>	被毒性有り	-

## 5.5 ガスセンサメカニズムの考察

ReRAM 方式の水素検知センサの水素反応のメカニズムを調査するために、未使用の水素検知センサを室温において大気と 100%の水素と 2 サイクルに分けて晒した。実験は前述した評価環境下において実施した。図 54 にその結果を示す。水素ガスはチャンバーからゆっくり拡散し、その後水素が回収されて大気の状態に戻る。水素検知センサの抵抗値は DC 電圧 0.8V で計測した。また、このサイクルの中で、水素検知センサは水素に 2 回晒されることになる。

最初の露出は 100～217 秒続き、2 番目の露出は 466～555 秒続く。最初の露出では、空気中の水素検知センサが示す抵抗は約 11.9k $\Omega$  だが、100%水素中の水素検知センサの抵抗は約 2.0k $\Omega$  に低下した。100%水素ガスに曝されてから抵抗が減少し始めるまでに約 30 秒、減少が始まってから抵抗が 2.0k $\Omega$  に達するまでに約 75 秒かかった。また抵抗は 2.0k $\Omega$  で飽和した。周囲から水素を除去して 7.6k $\Omega$  で飽和した後、4 分以内に抵抗は初期値に回復しなかった。2 回目の水素への露出でも同じ傾向が見られた。

図 54 に示す水素検知センサの抵抗には、レベル I、レベル II、レベル III の 3 つのレベルがある。レベル I は、水素ガスにさらされる前の水素検知センサの抵抗を示す。レベル II は、水素ガスに 1 回以上さらされた水素検知センサの抵抗を示す。レベル III は、水素ガスへの暴露中の水素検知センサの飽和抵抗を表す。

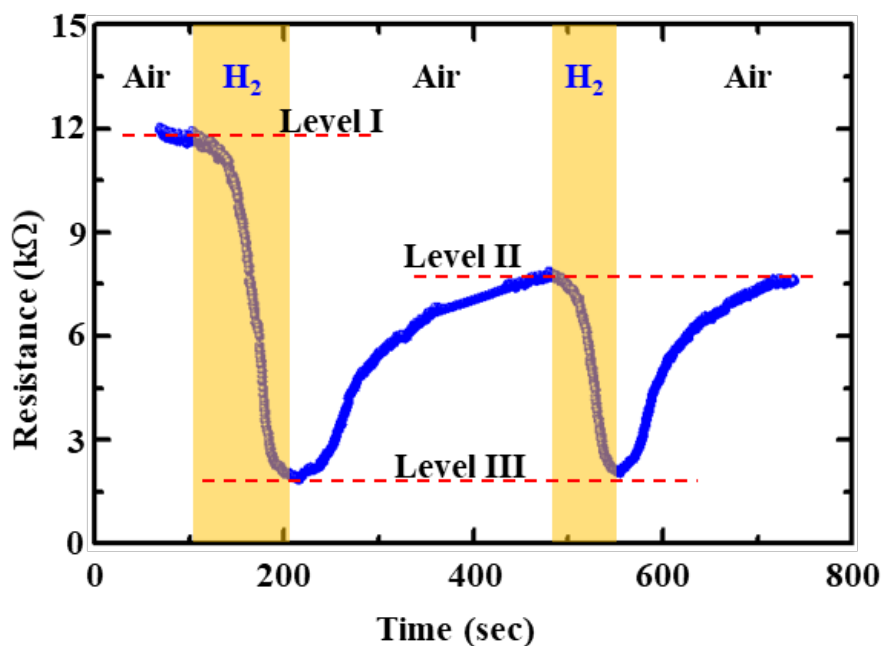


図 54 室温におけるセンサの大気と 100%水素の応答特性  
センサの抵抗はレベル I、レベルII、レベルIIIの  
3つの状態が存在する

Fig.54 Relative response of the sensor exposed to air and  
100 vol. % hydrogen gas at room temperature.  
The resistance of the ReHsensor has three levels that  
we term Level I, Level II and Level III.

ショットキーベースの水素検知センサでは、水素ガスへの暴露中に Pt と金属酸化物の界面に双極子が生成される。これらの双極子は、水素を除去すると消える [5]。電流-電圧特性がショットキー放出メカニズムに従う場合、電流の変化は、双極子の生成と消滅と、それに続くバリア高さの変化によって説明できる [5]。一方、ReRAM 方式の水素検知センサは、ReRAM のホッピング伝導のために、異なる検出メカニズムを示す場合がある。抵抗変化プロセスが行われるフィラメントは、前述のとおりフォーミング処理によって形成される。これまでも報告したとおり、LRS（低抵抗状態）と HRS（高抵抗状態）の伝導がホッ

ピング伝導メカニズムに従っていることを確認している。まず、EBAC（電子ビーム吸収電流）では、動作しているセルごとにフィラメントが1つしかないことが観察されている[9]。次に、LRS と HRS の抵抗の温度依存性を 30 K~300 K で測定した。コンダクタンスは、可変領域ホッピング伝導で表される低温（30~120 K）での  $T^{-1/4}$  に従う。一方、室温に近い温度範囲（140~300 K）では、コンダクタンスは  $1/T$  に従い、最隣接ホッピング伝導を示す。この結果は LRS と HRS におけるフィラメントの電動メカニズムが酸素欠陥を介した電子ホッピングであることを示す[11]。従って、ReRAM 方式の水素検知センサの抵抗の変化は、双極子の生成と消滅に起因するバンド曲がりだけでは説明できない。測定された電流-電圧データをプロットし、ホッピング伝導メカニズムに基づくフィッティング曲線を図 55 に示す。3つのフィッティング曲線は測定データと一致している。フィッティング曲線は、以下に説明する方法で導出される。

ホッピング伝導メカニズムの電流  $J$  は以下の式で表現できる[10]。

$$J = A2qRkTN(E_F)v_{ph} \times \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qR(V_a - JR_{ext})}{dkT}\right) \quad (1)$$

ここで  $A$  はフィラメントの断面積、 $q$  は電荷の単位、 $R$  は電子遷移距離、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $2N(E_F)kT$  はフェルミエネルギーの範囲  $kT$  内の単位体積あたりの電子数、 $N(E_F)$  は電子の状態密度、 $v_{ph}$  はフォノンスペクトルに依存する係数、 $\alpha$  は係数、 $W$  は2つの状態のエネルギーの差、 $d$  は導電性フィラメントに形成された  $Ta_2O_5$  の厚さ、 $V_a$  は印加電圧、 $R_{ext}$  は外部抵抗である。 $qR(V_a - JR_{ext}) / dkT \ll 1$  かつ  $JR_{ext} / V_a \ll 1$  の場合、式 (1) は以下の式 (2) に変更される。

$$J = A \frac{\sigma}{d} V_a \quad (2)$$

$$\sigma = 2q^2 R^2 v_{ph} N(E_F) \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \quad (3)$$

式 (2) が  $V_a < 0.1$  V に対して有効であると仮定すると、各レベルでの  $A\sigma/d$  は電流-電圧特性を使用して計算できる。  $A\sigma/d$  を  $S_m$  に代入すると、式 (2) は次の式に変換される。

$$J = S_m \frac{kT}{q\gamma} \sinh\left(\frac{q\gamma}{kT}(V_a - JR_{ext})\right) \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{R}{d} \quad (5)$$

図 55 の 3 つのフィッティング曲線は、一般化された最小二乗法を用いて式 (4) と実験データに適用して得られた  $S_m$ 、 $\gamma$ 、および  $R_{ext}$  の値を使って表現できる。  $S_m$  と  $\gamma$  は、各レベルの  $S_m$  と  $\gamma$  が異なると仮定して導出される。一方、 $R_{ext}$  は、 $R_{ext}$  が 3 つのレベルに共通であると仮定して導出される。 I、II、または III は、3 つのレベルに対応する各パラメータに付加される。  $S_m$ 、 $\gamma$ 、および  $R_{ext}$  の導出値を表 5 に示す。接触抵抗と接続した抵抗を考慮すると、 $R_{ext}=83.4\Omega$  は適切な値である。また  $\gamma I$ 、 $\gamma II$ 、 $\gamma III$  はほぼ同じある。  $Ta_2O_5$  の厚さ  $d$  は 3 つのレベルで同じであると見なされるため、電子遷移距離  $R$  は 3 つのレベルで同じであり、 $Ta_2O_5$  の厚さ  $d$  の約 5 分の 1 である。

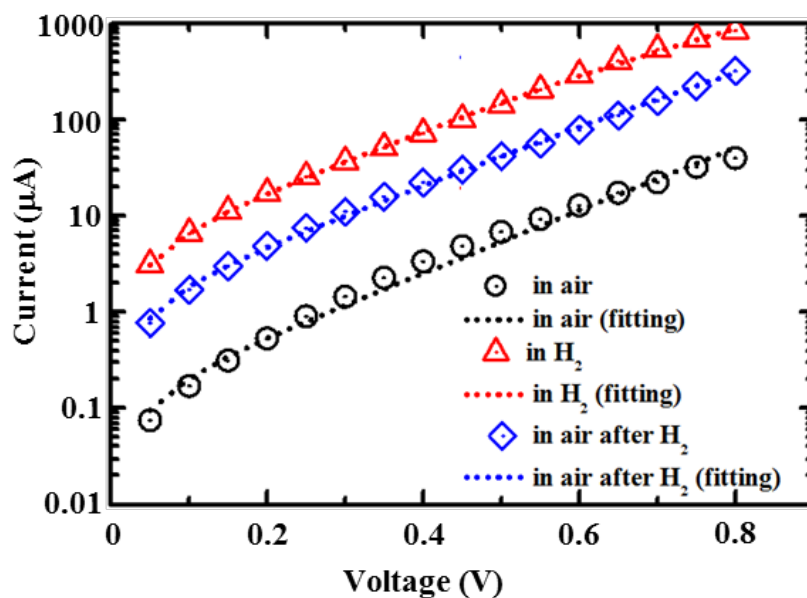


図 55 大気中(レベルI)、水素暴露後の大気中(レベルII)、及び水素雰囲気中(レベルIII)でのセンサのホッピング伝導メカニズムに基づく電流—電圧測定データとフィッティング曲線

Fig.55 Current-voltage measured data and fitting curves based on the hopping conductive mechanism of the sensor in air (Level I), in air after Hydrogen exposure (Level II) and in H<sub>2</sub> (Level III).

表 5 ホッピング伝導メカニズムに基づくフィッティング曲線の  $S_m$ ,  $\gamma$  及び  $R_{ext}$  の数値

Table 5. List of derived values of  $S_m$ ,  $\gamma$  and  $R_{ext}$  for fitting curves based on hopping conductive mechanism

Parameter	Expression	Value	Unit
$S_{mI}$	$A\sigma_I/d$	1.86	$\mu A/V$
$S_{mII}$	$A\sigma_{II}/d$	17.0	$\mu A/V$
$S_{mIII}$	$A\sigma_{III}/d$	60.8	$\mu A/V$
$\gamma_I$	$R_I/d$	0.195	---
$\gamma_{II}$	$R_{II}/d$	0.185	---
$\gamma_{III}$	$R_{III}/d$	0.190	---
$R_{ext}$	---	83.4	$\Omega$



$R$ が3つのレベルすべてで同じである場合、 $N_{II}(E_F)$ と $N_I(E_F)$ の比率は次の式(6)で表され、9.1と計算される。 $N_{III}(E_F)$ と $N_{II}(E_F)$ の比率も、同様に3.6と計算される。したがって、電子の状態密度 $N(E_F)$ はレベルごとに異なる。

$$\frac{N_{II}(E_F)}{N_I(E_F)} = \frac{\sigma_{II}}{\sigma_I} = \frac{S_{mII}}{S_{mI}} = 9.1 \quad (6)$$

フィラメントの状態を表現したセンシングメカニズムを図56に示す。レベルIIの電子の状態密度はレベルIの約9.1倍である(図56、HRS)。レベルII(図56、H<sub>2</sub>後の大気中)の状態密度は、水素ガスを除去した後、レベルIの状態密度に戻らないため、OH基は酸素空孔のすぐ近くの水素原子によって作成され、水素ガスを除去した後も残ると考えられる。O-H基の形成により、新しい欠陥状態が生成され、水素原子の結合により、レベルIIの導電率が増加すると考えられる。

一方、レベルIIIの電子の状態密度(図56、H<sub>2</sub>)は、レベルIIの約3.6倍である。これは、レベルIIとレベルIIIの違いに対応する電子の状態が、水素ガスの除去後に消失することを意味する。レベルIIとレベルIIIの違いは、Pt / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の界面での双極子の有無であり、双極子によるバンドの曲がりは抵抗の変化の直接の原因とはならないため、双極子は電子の状態密度の増減に影響を与えると考えられる。すなわち、約3.6倍のレベルII/IIIの電子の密度状態の違いはこの双極子の有無で説明でき、また双極子の影響はホッピング伝導に基づく導出式(4)の電子の状態密度が関係する $S_m$ の項に含まれると考えることができる。一部の電子状態は、双極子によって引き起こされるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>構造の歪みによって作成され、水素ガスの除去後に消失する可能性がある。

以上の考察を踏まえて、水素センシングのメカニズムをまとめると、レベルⅠ（初期状態）からレベルⅢ（水素雰囲気状態）の変化は、OH基の形成によるホッピングの導電率の増加と双極子の影響による電子の状態密度の増加により電流量が増加することで説明でき、レベルⅢ（水素雰囲気状態）からレベルⅡ（大気状態）の変化は双極子の消失による電子の状態密度の低下とOH基の残留分の影響で電流量が減少することで説明できる。またレベルⅠとレベルⅡの差異は、後者の方はOHが残留することにより、導電率が増加していることで説明できる。

また、レベルⅡのO-H基が残留する状態では、水素検知を繰り返した場合に、O-H基の残留量がばらつくことでフィラメント内の欠陥数が変化する可能性がある。その対策として、設定する初期電流を上げて感度を向上させ、ばらつきの影響を緩和させる、または補正回路を構築してばらつきを抑える対策が考えられる[13]。

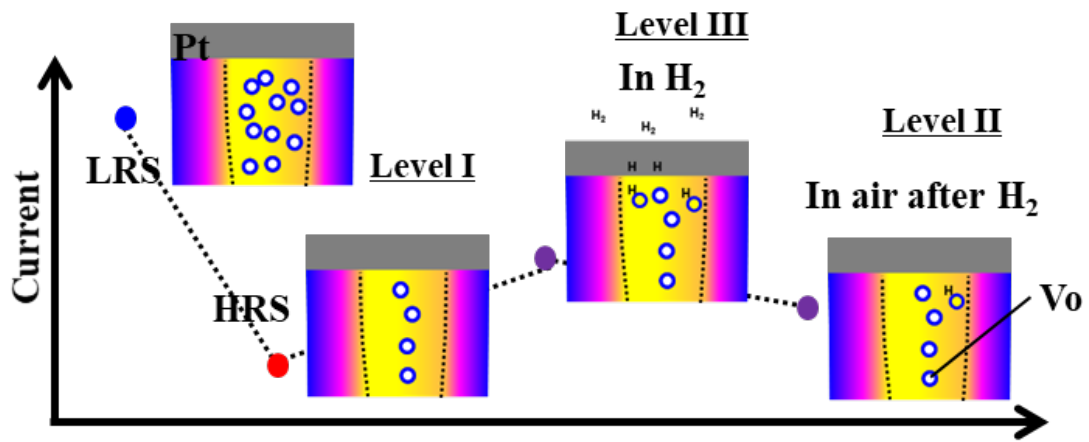


図 56 センサの水素反応メカニズム

- (a) フィラメント有のセンサ
- (b) フィラメントの状態の違いによる電流レベルの違い  
( $V_o$  酸素欠陥)

Fig.56 Mechanism of hydrogen response of the sensor

- (a) the sensor with filament,
- (b) different current level under different state of filament  
( $V_o$  = oxygen vacancy).

## 5.6 新しい水素ガスセンサへの応用

5. 5節で示した従来水素検知センサでは実現できない低消費電力性、ガス選択性を活かして、今後様々なアプリケーションへの応用が考えられる。

最初に、5. 1節でも示した、あらゆる場所へ設置可能なIoT電池駆動型の水素検知センサのデモ機を製作した。図57はそのデモ機の概要である。

ReRAM型水素検知センサを搭載したセンサボックスを無線モジュール、電池、マイコン等が搭載されたメインボックスに接続して使用する。無線モジュールはZigBee方式、マイコンはパナソニック製の低消費電力マイコン(MN101LR05D)を使用した。図58にデモ機の動作結果を示す。ノートパソコンとデモ機は無線で接続されており、ノートパソコンにセンシング電流の振る舞いが表示できるようになっている。デモ機に水素スプレーで水素を吹き付けると、図58の下のように電流が閾値を超えてしまい、アラート出す仕組みとなっている[10]。

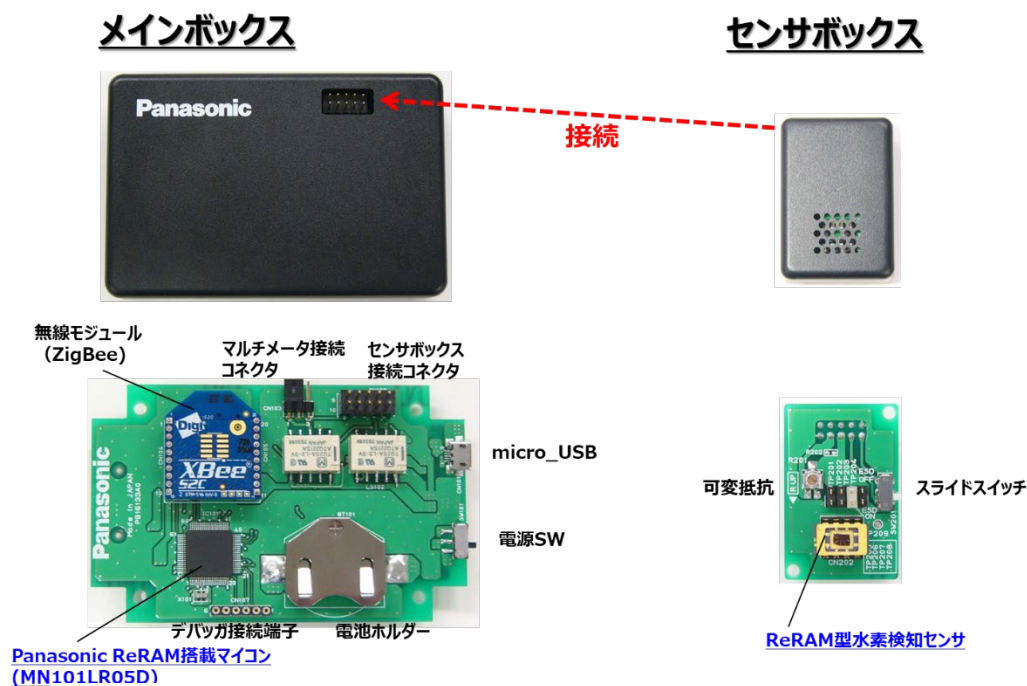


図57 IoT 電池駆動型水素検知センサデモ機の構成

Fig.57 IoT and battery drive type hydrogen detection sensor demo kit

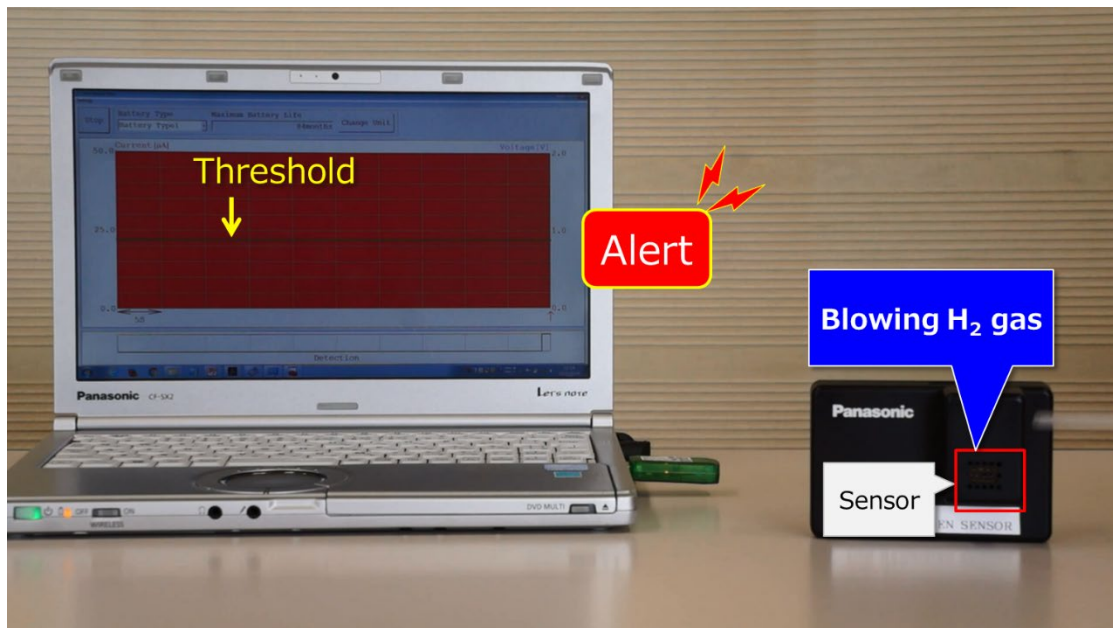


図 58 IoT 電池駆動型水素検知センサデモ機の動作

Fig.58 Action of IoT and battery drive type hydrogen detection sensor demo kit

このような IoT 電池駆動型の水素検知センサは、電源が取りにくく、かつ水素漏えいが懸念される箇所への設置がまず考えられる。そのような箇所として、水素パイプラインへの設置がまず挙げられる。水素パイプラインは 2017

年の日本政府「水素基本戦略」で発信されたとおり、水素の大量輸送手段として、コスト・環境性の両面で有力と考えられている。その水素漏えい検知やメンテナンスの保安手段として、水素検知センサシステムの展開が挙げられる[12]。従来、都市ガス等のパイプラインではガスに付臭することにより人が認識できるよう、保安を進めていた。一方で水素に付臭を行う場合、燃料電池システム内のスタックセルへの影響や、無人場所でのガス漏れ検知等、多くの課題が考えられる[10]。一方で従来の水素検知センサシステムでは通信や電源供給のための配線が必要であり、地下等を活用するパイプラインでの設置は現実的ではない。

図 59 に IoT 電池駆動タイプの水素検知センサシステムを用いた水素パイプラインの保安の概念図を示す。埋設された水素パイプラインの直上に図に示すような三角形の屋根を設置する。屋根には漏えい孔が一定の間隔で設けられており、さらにその上にハンドホールが設置されている。IoT 電池駆動型の水素検知センサはそのハンドホール内に設置されている。

水素パイプラインから水素漏れが発生した場合には、水素が三角形の屋根の頂点の部分に集まり、その頂点に一定の間隔で設置されている漏えい孔を介して水素がハンドホール内に侵入する。その際に水素はハンドホール内に設置された IoT 電池駆動型の水素検知センサで水素検知する仕組みである。水素検知後、無線によりゲートウェイを介してクラウドシステムまで検知の通知が届き、メンテナンスサービスにフィードバックされる流れとなる。この際に用いられる無線方式は、LPWA (Low Power Wide Area) を呼ばれる低消費電力で長距離の通信に適した方式を用いることが好ましい。具体的には、LoraWAN、sigfox、NB-IoT といった、通信キャリアが展開しているサービスである。

このように本研究開発で進めた水素検知センサを IoT 電池駆動型センサシステムに実装することにより、従来では実現できない新たな保安システムを実現することができる。

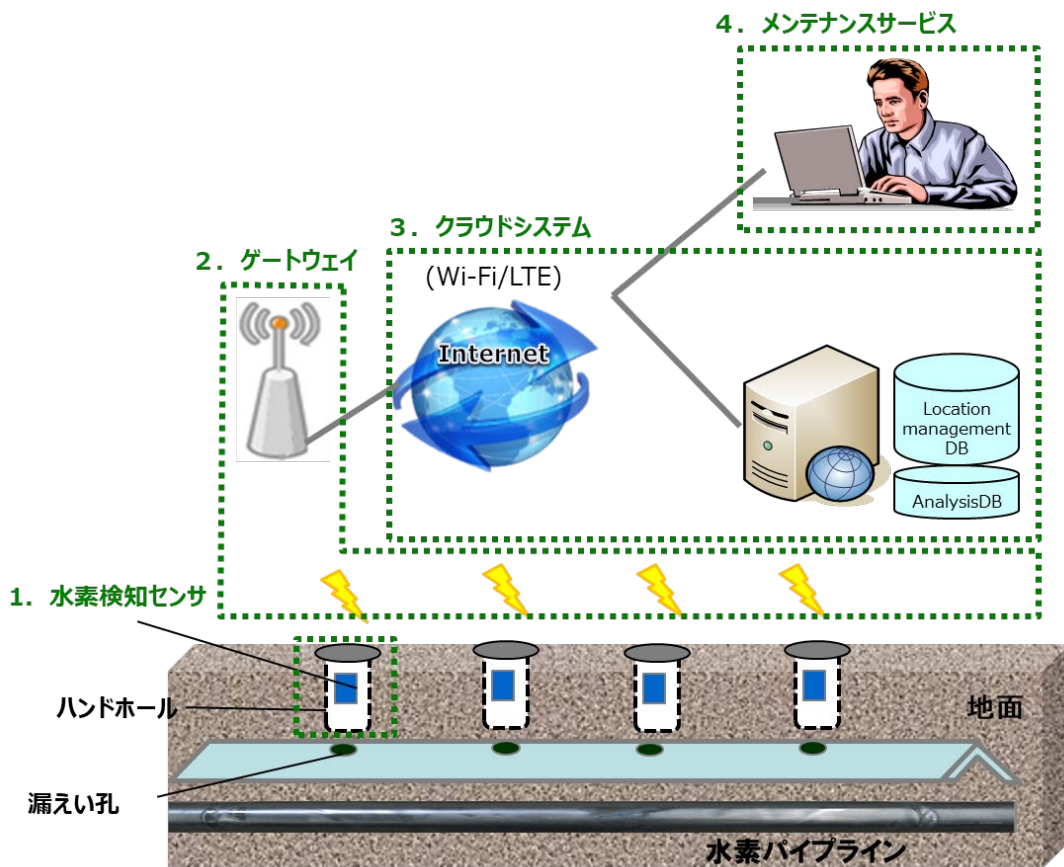
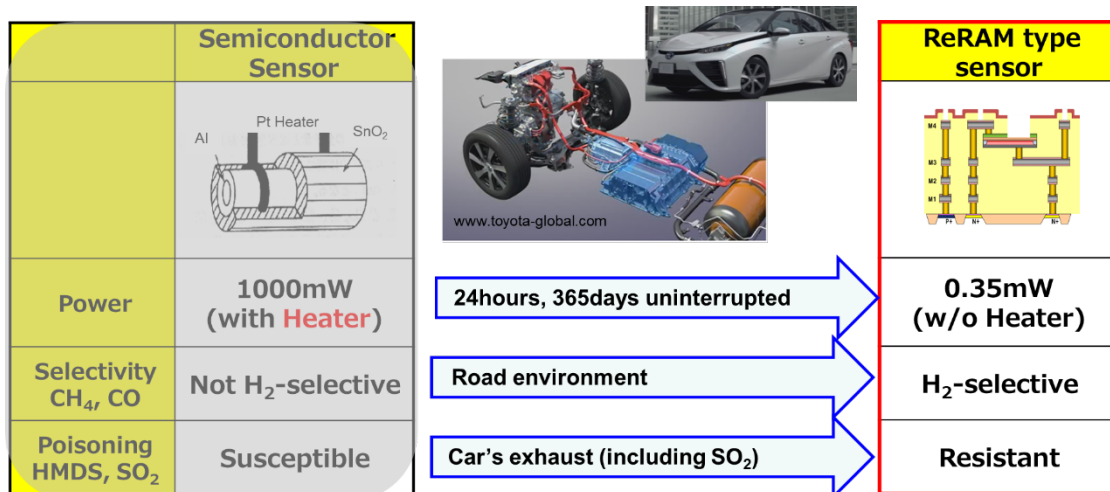


図 59 水素パイプライン向け水素検知センサシステムの概念図

Fig.59 Concept of hydrogen detection sensor system for hydrogen pipeline

次に、燃料電池車向けの水素検知センサへの展開が挙げられる。カーボンフリーな次世代の自動車として、バッテリータイプの電気自動車と合わせて、燃料電池を搭載した燃料電池車の研究開発が進められている。2020年の段階で、乗用車やバス、貨物トラック等の燃料電池車が既に実用化されており、今後益々台数が増大していくと考えられる。図 60 は燃料電池向け水素検知センサの観点での従来の水素検知センサとの比較を示す[10]。まず電力面では圧倒的な低消費電力の実現により、停車時も含めた常時水素の検知ができると考えられる。従来センサはその消費電力により停車時は水素検知できる仕様にはなっていない。次に高い水素選択性により様々な走行環境での安定した動作が期待

できる。従来センサは水素の選択性が低く、他のガスでの誤検知の発生が懸念される。次に耐被毒性による排気ガスの影響の緩和である。従来センサは  $\text{SO}_2$  を含む排気ガスにより感度が下がってしまう恐れがある。このように本研究開発の水素検知センサは燃料電池向けとしても高いパフォーマンスを発揮することができる。



Slide 39

図 60 燃料電池車向け水素検知センサの比較

Fig.60 Comparison of hydrogen detection sensor for Fuel cell vehicle



## 5.7 まとめ

ReRAM 技術を応用した Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub>/TaN の水素検知センサを考案し、その特性とメカニズムについて研究を進めた。従来の水素検知センサで必要な 1%以下の感度を実現しながら水素ガスに対する高い選択性と超低消費電力を備えるセンサを実現した。また、このセンサは ISO261242 標準テスト相当の評価もパスできることを確認した。

冒頭に述べたとおり、水素は化学燃料に代わるカーボンニュートラルなクリーンエネルギーである一方で可燃性ガスでもある。一方で水素ステーションをはじめとする水素インフラや燃料電池、FCV 等の水素機器での水素漏れによる爆発事故に繋がらないように十分な対策が必要である。そのためには水素検知センサを活用した水素の取り扱いに関する「安心・安全」の担保が重要となっている。

研究開発を進めた ReRAM 方式の水素検知センサは、従来技術では実現できない、IoT(無線) および電池駆動化、耐環境性、高いメンテナンス性、トータルシステムコスト低減を、そのユニークなセンサ特性で実現することができる。具体的には低消費電力、水素選択性、制御容易性である。5.4、5.5 節で述べた通り、それらの特性は評価、メカニズム考察を通して、検証を進め、その実現性を確認した。

そして、これらの特性は将来の水素社会において必要とされる新しい水素検知センサの要求事項であると考えられる。IoT(無線)、電池駆動化により通信線、電源線等、設置制約なく様々な場所での水素検知ができる。次に、様々な水素使用環境下での設置が求められ、特に他ガスとの選択性確保による誤検知防止や、従来センサでは実現できない被毒性等の耐環境性が実現できる。さらに、経時変動の補正等も含めたメンテナンス性の向上も設置制約の緩和、ランニングコスト低減の観点から重要になる。最後に、広範囲での水素漏れ検知による「安心・安全」の担保のためには、設置コスト、ランニングコストの両者を低減することで、トータルシステムコストの低減が可能となる。

私は、今後この新しい水素検知センサの実用化を進めることで、将来の「安心・安全」な水素社会実現に大きく貢献できると考える。

## 参考文献

- [1] S. Phanichphant, “Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors,” *Procedia Engineering*, vol, 87, pp.795–802, 2014.
- [2] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, “Hydrogen sensors - A review,” *Sensors and Actuators B* vol. 157, pp. 329–352, 2011.
- [3] A. Salomonsson, M. Eriksson, and H. Dannetun, “Hydrogen interaction with platinum and palladium metal-insulator-semiconductor devices,” *J. Appl. Phys.* vol. 98, pp. 014505, 2005.
- [4] T. Usagawa, and Y. Kikuchi, “A Pt-Ti-O gate Si-metal-insulator-semiconductor field-effect transistor hydrogen gas sensor,” *J. Appl. Phys.* vol. 108, pp. 074909, 2010.
- [5] W. Tang, C. Leung, P. Lai, “Enhanced Sensing Performance of MISiC Schottky-Diode Hydrogen Sensor by Using HfON as Gate Insulator,” *IEEE Sensors Journal* vol. 11, no. 11, pp. 2940–2946, Nov. 2011.
- [6] Y. Sasago, H. Nakamura, Y. Anzai, T. Moritsuka, T. Odaka and T. Usagawa, “FET-type hydrogen sensor with short response time and high drift immunity,” in *VLSI Tech. Dig.*, 2017, pp.106–107.
- [7] L. Chen, J. P. McCann, S. L. Tait, “A re-examination of the catalyst activation and temperature hysteresis in methane combustion on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Applied Catalysis A* vol.549, pp. 19–30, 2018
- [8] M. Matsumiya, W. Shin, F. Qiu, N. Izu, I. Matsubara, N. Murayama, “Poisoning of platinum thin film catalyst by hexamethyldisiloxane (HMDS) for thermoelectric hydrogen

- gas sensor,” *Sensors and Actuators B* vol.96,  
pp. 516–522, 2003.
- [9] 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,  
“Demonstration of High-density ReRAM Ensuring 10-year Retention  
at 85°C Based on a Newly Developed Reliability Model,”  
in *IEDM Tech. Dig.*, 2011, pp. 721–724.
- [10] Z. Wei, K. Homma, K. Katayama, K. Kawai, S. Fujii, Y. Naitoh,  
H. Shima, H. Akinaga, S. Ito and S. Yoneda, “From Memory to  
Sensor: ultra-Low Power and High Selectivity Hydrogen Sensor  
Based on ReRAM Technology” , in *VLSI Tech. Dig.*,  
2018, pp.63–64.
- [11] Z. Wei, K. Eriguchi, “Analytic modeling for nanoscale  
resistive filament variation in ReRAM with stochastic  
differential equation,” *IEEE Trans. Electron Devices*,  
vol. 64, no. 5, pp.2201–2206, May, 2017
- [12] 日本ガス協会、平成 29 年度水素導管供給システムの安全性評価  
事業(総合調査)の調査報告書
- [13] 天野薫, 古川遼, 井並祥太, 堺健司, 紀和利彦, 塚田啓二、  
“Pt 超薄膜を用いたブリッジ型水素センサの開発”  
*電気学会全国大会講演論文集*. 3-146, 2017 年 3 月 5 日

## 第6章 結論

### 6.1 本論文のまとめ

様々な「モノ」同士がネットワークで繋がる IoT、IoE の時代のアプリケーションにおいて、エッジ側的高速動作、低消費電力、大容量を実現し、さらに高いセキュリティが可能な不揮発性メモリがキーデバイスとなる。その必要な特性を満たす新しい不揮発メモリの候補として抵抗変化素子を用いた ReRAM (抵抗変化型メモリ、Resistive Random Access Memory) の研究を進めた。

まず、半導体プロセスの微細化進行に伴い、ReRAM を構成する抵抗変化素子 RSE (Resistive Selective Element) の微細化に必要な要素技術の研究開発を試みた。ReRAM の製品仕様を大きく左右するメモリデータ保持特性の劣化課題を解決するために、対策のキーとなる素子内部に形成される導電性フィラメントの制御に着目して、その導電性のモデルとメカニズムに基づいて、研究開発を進めた。まず、導電性フィラメントの導電性に影響を与える素子側面の余剰酸素の低減への対策として、側面部のダメージを抑えて余剰酸素の形成を抑える低ダメージエッチング条件を確立し、さらに素子形成後の層間絶縁膜から導電性フィラメント内に流れ込む余剰酸素をブロックする素子のカプセル化構造技術を確立した。次に導電性フィラメントと素子側面の距離がばらつくことにより、素子側面から導電性フィラメント内に侵入する余剰酸素のばらつきを抑えるために、導電性フィラメントを素子中心部で形成する位置制御技術として側面部の酸化処理技術を確立した。また、導電性フィラメントが形成される高抵抗層 ( $Ta_2O_5$ ) の膜質に着目してその最適化の研究開発を進め、導電性フィラメント形成に必要なフォーミング処理の高速化と電流ばらつきの低減を両立可能な膜構成を見出した。

そして、40nmCMOS プロセスに混載した微細 ReRAM セル構造の実証を、4Mbit の容量を搭載した試作を用いて実施した。結果として 100k 回の繰り返し書換 (エンデュランス) が可能であることを確認し、さらに 10k 回後のエンデュラ

ンス後に 85°C10 年の環境でのデータ保持（リテンション）が可能であること確認することができた。この高集積化が可能でかつ高速・低電圧が実現できる ReRAM を実証できたことで、特に低消費電力が要求される IoT 機器やエッジ端末への搭載が期待される。そして、微細化により高度な暗号化回路を搭載したセキュリティ商品や新たな展開先として AI 商品へと広がっていくと考える。

また、2xnm 以細の微細 CMOS に搭載される不揮発メモリは ReRAM や MRAM のような配線間に構築できるメモリになると考えられる。従来の Flash メモリを 2xnm の微細 CMOS のテクノロジーと共存させるにはコスト的にも技術的にも障壁が高いのが原因である。そのため、序論で述べた通り、特に低コストで CMOS に搭載可能な ReRAM の位置づけが益々高まると考えられる[1]。

さらに ReRAM の原理を活用した新しい展開としてガスセンサ機能の可能性検討を進めた。具体的には化学燃料に代わるカーボンニュートラルなクリーンエネルギーである水素を検知する、ReRAM 技術を応用した Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TaO<sub>x</sub>/TaN のセンサを考案し、その特性とメカニズムについて研究を進めた。1~4%の感度を実現しながら水素ガスに対する高い選択性と超低消費電力を備えるセンサを実現した。また、このセンサは ISO261242 標準テスト相当の評価もパスできることを確認した。水素は一方で可燃性ガスでもあるため、水素ステーションをはじめとする水素インフラや燃料電池、FCV 等の水素機器での水素漏れによる爆発事故に繋がらないように十分な対策が必要である。そのためには水素検知センサを活用した水素の取り扱いに関する「安心・安全」の担保が重要となっている。

研究開発を進めた ReRAM 方式の水素検知センサは、従来技術では実現できない、IoT(無線) および電池駆動化、耐環境性、高いメンテナンス性、トータルシステムコスト低減を、そのユニークなセンサ特性で実現することができる。具体的には低消費電力、水素選択性、制御容易性である。それらの特性は評価、メカニズム考察を通して、検証を進め、その実現性を確認した。今後この新しい水素検知センサの実用化を進めることで、将来の「安心・安全」な水素社会実現に大きく貢献できると考える。

以上に述べた通り ReRAM は、従来の不揮発性メモリ用途として、より微細化が進む技術進化で高速動作、低消費電力、大容量、セキュリティを実現することで様々な「モノ」がネットワークで繋がり、かつエッジ端末で様々な自己判断が可能となる IoT/AI 時代に貢献する方向性と、その抵抗変化メカニズムに基づいたメモリとは異なるガスセンサという新たなデバイス機能を実現し、水素検知センサとして将来のカーボンニュートラルなクリーンエネルギーである水素を中心とした社会における「安心・安全」に貢献する方向性の2つの進化の方向性が挙げられる(図 60)。

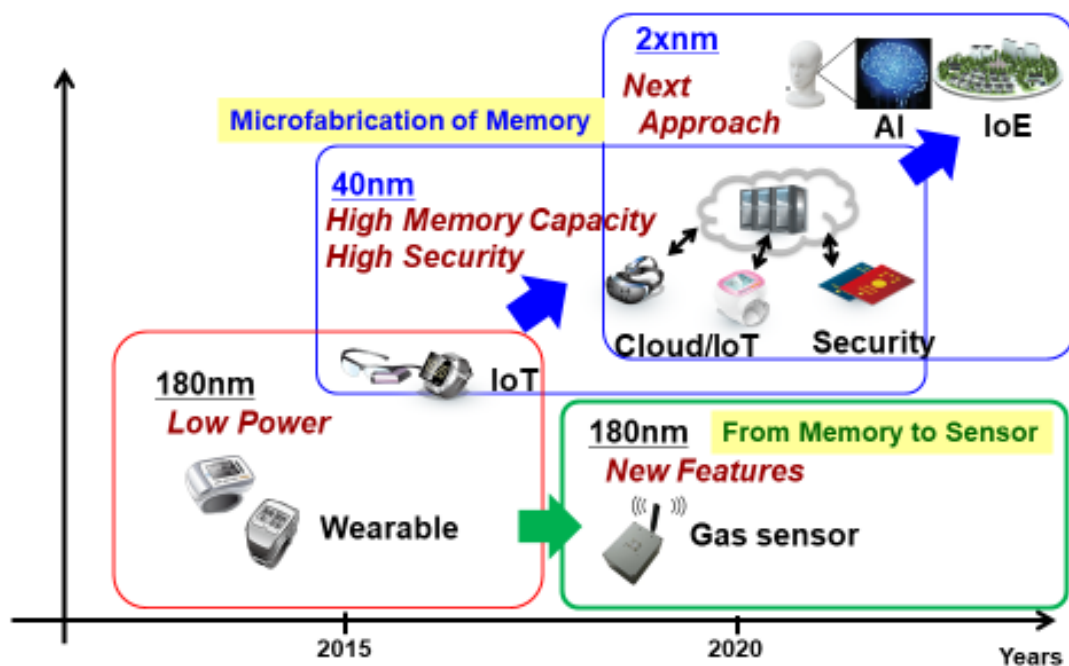


図 60 ReRAM 技術の方向性

Fig.60 Road map of ReRAM technology

## 6.2 今後の課題

本論文では ReRAM の微細化による不揮発メモリとしての技術の進化と ReRAM の抵抗変化特性を応用した新たな用途への展開で、ガスセンサとしての技術の進化の 2 つの方向での研究開発を述べた。

ReRAM の更なる技術の進化として、第 4 章でも述べた AI への応用も挙げられる。この AI 応用についてはいくつか開発ステップが考えられるが、完成形は ReRAM の素子の微細化技術に加え、抵抗変化特性を用いた新しいアナログ技術（多値技術）が要求される（図 61） [2]。図 62 に示すとおり、従来の 2 値の ReRAM に比べて、AI-ReRAM は多値が必須となる。これを実現するためには、2 値のメモリの信頼性で考慮していたテールビットのウィンドウの考え方ではなく、明確なしきい値の無い状態での新たな考え方が必要となる。そのため、ReRAM 信頼性モデルに基づく NN (Neural Network) シミュレーションによって信頼性パラメータが AI パフォーマンスに与える影響を推定するアプローチの検討等、より技術障壁が高い研究開発テーマになると考えられる。ただし、この ReRAM の AI 応用技術が完成すれば、エッジコンピューティングに適した小型、低消費電力の新たなニューロチップが実現し、AI/IoE の新たな世界が切り開けると想像する。

本研究開発で述べた、ReRAM 技術をベースにした、不揮発メモリの進化とガスセンサ技術の進化に加え、AI 技術の進化のための研究開発を進めることで、人類の更なる発展と繁栄に貢献していきたい。



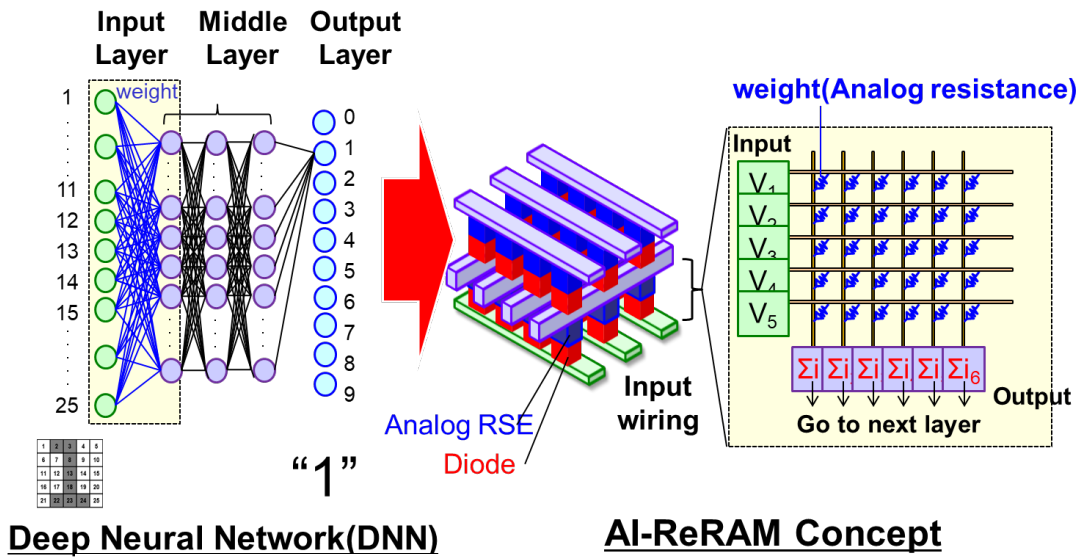


図 61 AI-ReRAM のコンセプト

Fig.61 Concept of AI-ReRAM

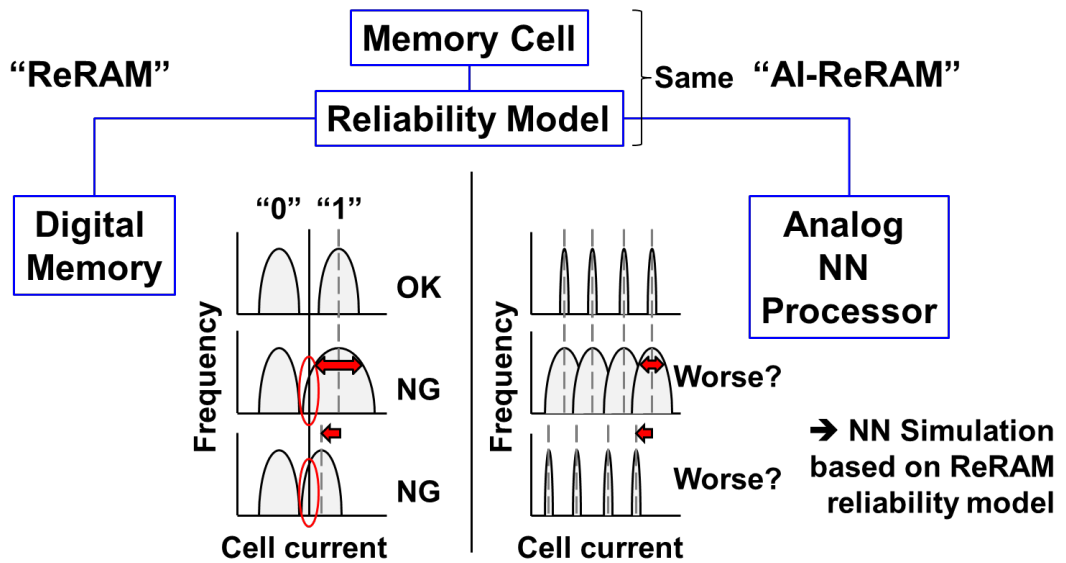


図 62 AI-ReRAM の信頼性の考え方

Fig.62 Concept of AI-ReRAM reliability

## 参考文献

- [1] Yole “Emerging Non-Volatile Memory Market and Technology Report 2021”
  
- [2] Ryutaro Yasuhara, Takashi Ono, Reiji Mochida, Shunsaku Muraoka, Kazuyuki Kouno, Koji Katayama, Yuriko Hayata, Masayoshi Nakayama, Hitoshi Suwa, Yukio Hayakawa, Takumi Mikawa, Yasushi Gohou, Shinichi Yoneda  
“Reliability Issues in Analog ReRAM Based Neural-Network Processor “ 2019 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)

## 【謝辞】

奈良先端科学技術大学院大学への入学機会を与えていただき、本論文の完遂に懇切な御指導と御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域 浦岡行治教授に厚く御礼申し上げます。本論文を作成するにあたり、御指導、御高配を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域 太田淳教授、中嶋琢也准教授、上沼睦典准教授に深く感謝いたします。

また、パナソニック株式会社及びヌヴォトンテクノロジージャパン株式会社にて共に ReRAM のプロセス・デバイス全般の開発を行いました、三河巧氏、伊藤理氏、早川幸夫氏、魏志強博士に深く感謝致します。同じく、ReRAM 微細化技術の開発では、姫野敦史博士、川島良男氏、川嶋光一氏、安原隆太郎博士、宮永良子氏に、水素センサの開発においては、河合賢氏、本間運也氏、片山幸治氏、藤井覚博士に終始貴重な御助言、御討論と多大な御協力をいただきました。この場を借りまして御礼を申し上げます。

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、書上透氏、川端毅氏に御礼を申し上げます。

本研究はこれら多くの方々の御指導と御援助により達成されたものであり、ここに心より感謝の意を表します。

## 研究業績

### 論文発表

- [1] **S. Yoneda**, S. Ito, Y. Hayakawa , Z. Wei , S. Muraoka,  
R. Yasuhara, K. Kawashima, A. Himeno, T. Mikawa  
“Newly developed process integration technologies for highly  
reliable 40-nm ReRAM”  
Japanese Journal of Applied Physics 58, SBBB06 (2019)
- [2] Z. Wei, K. Homma, K. Katayama, K. Kawai, S. Fujii, Y. Naitoh,  
H. Shima, H. Akinaga, S. Ito and **S. Yoneda**  
“From Memory to Sensor: Ultralow Power and High Selectivity  
Hydrogen Sensor Based on ReRAM Technology “,  
Transactions on Electron Devices, 65, 5189–5194 (2018)

### 学会発表、講演、著作

- [1] **S. Yoneda**, S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Homma,  
R. Yasuhara, K. Kawashima, A. Himeno, R. Mochida, H. Kotani,  
K. Kouno, T. Mikawa, Y. Gohou, T. Kakiage.,  
” Highly reliable ReRAM for embedded memory and beyond  
applications” ,SSDM Tech. Dig. (2018) 91–92.
- [2] **S. Yoneda** , “ReRAM for embedded application” ,

International Memory Workshop 2016, pp.138-182.

- [3] 米田慎一 姫野敦史 伊藤理 早川幸夫 村岡俊作 本間運也  
安原隆太郎 川嶋光一 片山幸司  
“Highly reliable ReRAM for embedded memory and beyond  
applications”  
電子情報通信学会 集積回路研究会 2019/4/22
- [4] A. Kawahara, R. Azuma, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Katoh, K. Tanabe,  
T. Nakamura, Y. Sumimoto, N. Yamada, N. Nakai, S. Sakamoto,  
Y. Hayakawa, K. Tsuji, **S. Yoneda**, A. Himeno, K. Origasa,  
K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, K. Aono  
“An 8Mb Multi-Layered Cross-Point ReRAM Macro with 443MB/s  
Write Throughput,”  
ISSCC Dig. Tech Papers, pp. 432-433, Feb. 2012.
- [5] T. Ninomiya, Z. Wei, **S. Yoneda**, and K. Shiraishi  
“Theoretical and Experimental Approaches to Select Resistive  
Switching Material”, IEICE Transactions on Electronics  
01/2015; E98.C(1):62-64
- [6] Z. Wei, K. Eriguchi, S. Muraoka, K. Katayama, R. Yasuhara,  
K. Kawai, Y. Ikeda, M. Yoshimura, Y. Hayakawa, K. Shimakawa,  
T. Mikawa, **S. Yoneda**  
“Distribution projecting the reliability for 40 nm ReRAM and  
beyond based on stochastic differential equation,”  
IEDM Tech. Dig., pp. 177-180, Dec. 2015.

- [7] Y. Hayakawa , A.Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S. Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, **S. Yoneda** . ,  
 “Highly reliable TaOx ReRAM with centralized filament for 28-nm embedded application,”  
 VLSI Tech. Dig. , pp. T14-T15 (2015)
- [8] R. Yasuhara, S. Ito, Y. Hayakawa, R. Mochida, Z. Wei, S. Muraoka, K. Kawashima, H. Kotani, K. Kouno, M. Nakayama, T. Mikawa, and **S. Yoneda**  
 “Scaled-down TaOx ReRAM with high reliability by conductive filament control for embedded application,”  
 NVMTS Tech. Dig. , Dec. 2016.
- [9] Z. Wei, Y. Katoh, S.Ogasahara, Y. Yoshimoto, K. Kawai, Y. Ikeda, K. Eriguchi, K.Ohmori, **S. Yoneda**  
 “True Random Number Generator using Current Difference based on a Fractional Stochastic Model in 40-nm Embedded ReRAM,”  
 IEDM Tech. Dig. , Dec. 2016.
- [10] Z. Wei, K. Homma, K. Katayama, K. Kawai, S. Fujii, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, S. Ito and **S. Yoneda**, “From Memory to Sensor: ultra-Low Power and High Selectivity Hydrogen Sensor Based on ReRAM Technology” , in VLSI Tech. Dig. , 2018, pp.63-64.

- [11] S. Ito, Y. Hayakawa, Z. Wei, S. Muraoka, K. Kawashima, H. Kotani, K. Kouno, M. Nakayama, G. A. Du, J. F. Chen, S. PL Yeoh, M. HY Chen, T. Mikawa, **S. Yoneda**  
” ReRAM technologies for embedded memory and further applications “,  
International Memory Workshop Tech. Dig. (2018) 153-156.
- [12] M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi , Z. Wei, S. Muraoka, S. Ito, **S. Yoneda**  
“Oxygen distribution around the filament in Ta-O ReRAM fabricated using 40 nm CMOS technology” ,  
International Memory Workshop Tech. Dig. (2018)
- [13] M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi, S. Muraoka, S. Ito, **S. Yoneda**  
“Nanoscale filaments in Ta-O resistive RAM bit array: microscopy analysis and switching property” ,  
International Memory Workshop Tech. Dig. (2018)
- [14] M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi, S. Muraoka, S. Ito, **S. Yoneda**  
“Nanoscale filaments in Ta-O resistive RAM bit array: microscopy analysis and switching property” ,  
International Memory Workshop Tech. Dig. (2018)
- [15] Yasuhara Ryutarō , Ono Takashi , Mochida Reiji , Muraoka Shunsaku, Kouno Kazuyuki, Katayama Koji,

Hayata Yuriko, Nakayama Masayoshi, Suwa Hitoshi,  
Hayakawa Yukio, Mikawa Takumi, Gohou Yasushi  
**Yoneda Shinichi.**

(2019). Reliability Issues in Analog ReRAM Based  
Neural-Network Processor. 1-5. 10.1109/IRPS.2019.8720588.

- [16] 早川幸夫、姫野敦史、村岡俊作、伊藤理、**米田慎一**  
“セキュリティ LSI 向け高速・低消費電力 ReRAM” ,  
Panasonic Technical Journal Vol.63 No.2 Nov.2017