フォーミングフリー抵抗変化型メモリにおける リセット電流と初期抵抗値の普遍的な関係*

北村 健一^{*1}・木下健太郎^{*1*2}・土橋 一史^{*1}
依田 貴稔^{*1}・岸田 悟^{*1*2}

Universal Relation between Reset Current and Initial Resistance in Forming-Free Resistance Random Access Memory

Kenichi KITAMURA^{*1}, Kentaro KINOSHITA^{*1*2}, Kazufumi DOBASHI^{*1},
Takatoshi YODA^{*1} and Satoru KISHIDA^{*1*2}

^{*1}Tottori University, 4-101 Koyama-minami, Tottori 680-8550, Japan

^{*2}Tottori University Electronic Display Research Center (TEDREC), 2-522-2 Koyama-Kita, Tottori 608-8550, Japan

(Received November 3, 2010, Accepted January 14, 2011)

Recently, the idea that the resistance change phenomenon is caused by oxidation/reduction of the filament formed in the transition metal oxide has been widely accepted. However, it is difficult to cause the forming equally for every cell in a high-density memory cell array. Therefore, the existence of the forming is high barrier for resistive random access memory (ReRAM) to be put into practical use.

In this paper, the initial resistance dependence of the reset current and the distribution of the forming and set voltages were investigated for the forming-free ReRAM cells, which start with the reset process. As a result, it was clarified that the reset current is proportional to the reciprocal of initial resistance independently of the film thickness and the film formation temperature. In addition, it was suggested that there are two kinds of filaments in the forming-free ReRAM. One is the filament which is completely restored by the first reset process. The other continues to operate even after the first reset.

1. 序 論

抵抗変化現象はフォーミングと呼ばれる絶縁破壊と類似の現象を経て発現する¹⁻³⁾。大容量メモリにおいて全素子に均一なフォーミングを行うことは困難であり、この事実がメモリ特性の素子間ばらつきを生じさせる要因となっている。現在、この問題の解決策として大きく二つの方向性で検討が進められている。一つはフォーミング電圧及びその素子間ばらつきを減らす方向性である。Gao 等は HfO_2 及び ZrO_2 における4価の金属イオンをAl等の3価の金属イオンで置換することでフォーミング電圧が減少し、更に、フォーミング電圧のばらつきが低減することを報告している⁴⁾。また、Shima 等は電極の堆積手法をスパッタ法からEB蒸着法へ変更することによってもGao等と類似の効果が得られることを示した⁵⁾。もう一つはフォーミングそのものを無くす方向性である。Kawai 等はPt/NiO/Pt構造をベーキング処理すること^{6,7)}で、また、Yoda 等は物理エッチングによりNiO膜に欠陥を導入することで、フォーミングが消失し、リセットからスタートする素子の作製が可能であることを報告した⁸⁾。ここで、初期状態で高抵抗を示しフォーミングからスタートする素子をフォーミングスタート素子とし、初期状態で低抵抗を示しリセットからスタートする素子をリセットス

タート素子とする。リセットスタート素子ではフォーミングを行う前に既にフィラメント(NFI: Native Filament)が形成されていると考えられる。しかし、最初のリセット過程におけるリセット電流(I_{reset})の制御方法及びリセットスタート素子におけるメモリ特性のばらつきに関しては未だ明らかにされていない。

本研究では、物理エッチングによってフォーミングレス化、リセットスタート化を実現した素子に対して、 I_{reset} の初期抵抗(R_{initial})依存性を評価した。また、NFIとフォーミングによって形成された通常のフィラメントでセット電圧(V_{set})、フォーミング電圧(V_{form})の測定及び比較を行った。その結果、 I_{reset} は膜厚や成膜温度に依存せず、初期抵抗の逆数($1/R_{\text{initial}}$)に比例することが明らかになった。また、NFIには最初のリセットで完全に修復されるものと、最初のリセット以降も継続的に動作するものが存在することが分かった。

2. 実 験

NiOを膜厚(t) 10, 20 nmで0.5 Paのアルゴン、酸素混合ガス(Ar: O₂=0.45: 0.05 Pa)雰囲気中においてRF反応性スパッタリング法によりPt/Ti/SiO₂基板上に基板加熱温度(T_{sub}) 25, 300℃で成膜した。ここで、パワーを1 kWとした。続いて、Pt上部電極層を50 nmスパッタ堆積した後、フォトリソグラフィと0.6 PaのCl₂+Arガス(Cl₂: Ar=0.48: 0.12 Pa)中での反応性イオンエッチング(RIE)によりPt上部電極層及びNiOメモリ層を、2×2, 4×4, 8×8, 10×10, 20×20 μm^2 サイズに形成した(Fig. 1)。ここで、エッチングパワーはソース/バイアス=700 W/400 Wとし

* 平成22年11月6日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 鳥取大学工学部電気電子工学科 (〒680-8550 鳥取県鳥取市湖山南4丁目101)

^{*2} 鳥取大学電子ディスプレイ研究センター (〒680-0941 鳥取県鳥取市湖山町北2丁目522番地2 セコム山陰ITラボラトリー内2F)

た．各サイズのPt/NiO/Pt/Ti/SiO₂ (Pt/NiO/Pt) 構造について128素子ずつ I - V 特性を評価した． I - V 測定には半導体パラメータアナライザ (Agilent 4155C) を用い，下部電極を接地し，上部電極にバイアス電圧を印加した．

3. 実験結果及び考察

Figs. 2(a), 2(b)に $T_{\text{sub}} = 25^\circ\text{C}$ で堆積させた $t = 10, 20 \text{ nm}$ のリセットスタート素子の I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ の関係をそれぞれ示す． I_{reset} は $1/R_{\text{initial}}$ の増加と共に線形に増加することが分かる．素子サイズを1つに固定した場合に I_{reset} は桁では約 $6 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ A}$ ， I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ に明確な線形関係があることから， R_{initial} のばらつきを抑えることで I_{reset} のばらつきも低減されることが示唆された．また， I_{reset} の低減には R_{initial} を高くする必要があることも示された． I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ の線形関係は膜厚とは無関係に観測された．更に，この関係は $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ で成膜されたNiOにおいても t に依存することなく確認され，リセットスタート素子における I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ の線形関係は膜厚 ($t = 10, 20 \text{ nm}$)，基板加熱温度 ($T_{\text{sub}} = 25, 300^\circ\text{C}$) に依らない普遍な関係であることが確認された．

I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ に線形関係があることはリセットスタート素子においてリセット過程の I - V 特性がほぼオーミックで

Fig. 1 Schematics (a) during and (b) after the reactive ion etching process of the Pt top electrode and the NiO memory layer.

あり，且つ，リセット電圧 (V_{reset}) が比較的一定であることに起因する．低抵抗状態におけるフィラメントがある一定の抵抗率を持つと仮定した場合，一定の電圧 V_{reset} でリセットが生じるということは一定の温度 T_{reset} でリセットが生じると解釈することが出来る⁹⁾．フィラメントが酸素欠陥の連なりであり，セット/リセットがその生成/修復であると仮定した場合， $V_{\text{reset}} = \text{一定}$ なる事実は，フィラメントの温度がある一定の T_{reset} に達すると同時に欠陥の修復が急激に進行することを示唆する．また，欠陥の生成/修復は膜厚に依らず陽極近傍のごくわずかな領域で起きていると考えられており¹⁰⁾，このことが I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ の線形関係が膜厚に依存しない要因だと考えられる．

Figs. 3(a), 3(b)にサイズ $2 \times 2 \mu\text{m}^2, 8 \times 8 \mu\text{m}^2$ の素子 ($t = 20 \text{ nm}$, $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$) に対するリセットスタート素子の1回目のセット電圧 V_{set1} (丸) 及び2回目のセット電圧 V_{set2} (三角) の分布，更に，それぞれに対するガウスフィッティングの結果 (実線: V_{set1} , 点線: V_{set2}) を示す．比較のためフォーミングスタート素子のフォーミング電圧 V_{form} (一点鎖線) と1回目のセット電圧 V_{set} (破線) の平均値も示す． V_{set1} に関しては分布が二つに分かれるため，それぞれについてガウスによるフィッティングを行った．フォー

Fig. 2 Relation between I_{reset} and $1/R_{\text{initial}}$ in Pt/NiO ($t =$ (a) 10 nm and (b) 20 nm, $T_{\text{sub}} = 25^\circ\text{C}$)/Pt structures.

Fig. 3 Distribution of V_{form} and V_{set} in Pt/NiO ($t = 20 \text{ nm}$, $T_{\text{sub}} = 25^\circ\text{C}$)/Pt structures.

ミングスタート素子においては最初にフォーミングによってフィラメントを形成し、フィラメント形成以降は同一のフィラメントが動作するため、 $V_{\text{form}} > V_{\text{set}}'$ となる。一方、フォーミングスタート素子との類推から、リセットスタート素子においては V_{set1} と V_{set2} に対して次の様な関係が予想される：(i)NFIが最初のリセット以降も継続して動作していれば $V_{\text{set1}} \approx V_{\text{set}}'$ 、(ii)最初のリセットでNFIが完全に修復し、1回目のセットで全く別のフィラメントが形成される場合には、1回目のセットはフォーミングに相当し、 $V_{\text{set1}} \approx V_{\text{form}}$ の関係が満たされると考えられる。Figs. 3(a), 3(b)より V_{set1} は V_{set}' と V_{form} の近傍にピークを持つ。これはNFIには最初のリセットで完全に修復されるものと、最初のリセット以降も継続的に動作するものの両方が存在することを示唆している。また、素子サイズが大きくなると V_{form} と V_{set}' のピーク間距離が小さくなる傾向がある。これは主にサイズの大きな素子では欠陥や膜厚の薄い領域を含む確率が高くなり、 V_{form} が小さくなることに依る。 V_{set1} の二つのピークに関しても、素子サイズが大きくなると主に高電圧側のピーク電圧が減少し、ピーク間距離が狭くなる傾向が見られることから、高電圧側のピークがフォーミングスタート素子におけるフォーミングに相当することが示唆される。

フォーミングスタートの素子において $V_{\text{form}} > V_{\text{set}}'$ の関係が満たされる理由は、絶縁破壊のパークレーションモデル¹¹⁾から示唆されるように、フォーミングには周囲の欠陥を1点に集中させる強い力が作用しており、高密度の欠陥が導入され易いことにあると考えられる。高密度の欠陥で構成されるフィラメントは完全に修復することが困難であり、フィラメントの一部を導電パスとして残したまま部分的に欠陥が修復されることでリセットすると考えられる。一方、NFIは、エッチング過程で導入される欠陥が偶然連なることで形成されるものであり、フォーミングのように高密度な欠陥の集中を起こす確率が低い。低密度の欠陥で構成されるフィラメントは修復され易く、新たなフィラメントの形成が必要となる。故に、 V_{set1} 分布における高電圧側のピーク強度を低電圧側に移すためにはより欠陥密度の高いフィラメントを形成する必要があると考えられる。エッチングパワーの増加及びエッチングガス圧の増加により V_{set1} 分布の低電圧への移行が期待される。

4. 結 論

NiO膜厚10, 20 nm及び基板加熱温度25, 300°Cそれぞれについて上部電極サイズを 2×2 , 4×4 , 8×8 , 10×10 , $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ に形成し、 I - V 特性を評価した。リセットスタート素子について、 I_{reset} と $1/R_{\text{initial}}$ の間に明確な線形関係が見られた。この関係はNiO膜厚及び基板加熱温度に依存しない普遍的な関係であった。この関係から、 R_{initial} のばらつきを抑えることにより I_{reset} のばらつき低減が可能なが示唆された。また、 R_{initial} を高くすることで I_{reset} を低く抑えることが出来ることも示唆された。リセットスタート、フォーミングスタート素子それぞれの V_{set} , V_{form} の分布から、NFIには最初のリセットで完全に修復されるものと、最初のリセット以降も継続的に動作するものが存在することが示唆された。リセットスタート素子のセット電圧をフォーミング電圧より低く保つには、NFIを構成する欠陥の密度を上げる必要があることも示唆された。

〔文 献〕

- 1) J. F. Gibbons and W. E. Beadle: Solid State Electron, **7** (1964) 785.
- 2) I. G. Baek, D. C. Kim, M. J. Lee, H. J. Kim, M. S. Lee, J. E. Lee, S. E. Ahn, S. Seo, J. H. Lee, J. C. Park, Y. K. Cha, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U-In Chung, J. T. Moon and B. I. Ryu: Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., (2005) 769.
- 3) K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama and H. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 991.
- 4) B. Gao, H. W. Zhang, S. Yu, B. Sun, L. F. Liu, X. Y. Liu, Y. Wang, R. Q. Han, J. F. Kang, B. Yu and Y. Y. Wang: Symp. on VLSI Technol., (2009) 30.
- 5) H. Shima, T. Nakano and H. Akinaga: Proc. 71th Oyo Buturi, 17p-NE-4, Nagasaki, Japan (2010) [in Japanese].
- 6) M. Kawai, K. Ito and Y. Shimakawa: Appl. Phys. Lett., **95** (2009) 012109.
- 7) M. Kawai, K. Ito, N. Ichikawa and Y. Shimakawa: Appl. Phys. Lett., **96** (2010) 072106.
- 8) T. Yoda, K. Kinoshita, T. Makino, K. Dobashi and S. Kishida: Phys. Status Solidi C., **2** (2011) 546.
- 9) Y. Sato, K. Kinoshita, M. Aoki and Y. Sugiyama: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 033503.
- 10) K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama and H. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 103509.
- 11) R. Degreave, G. Groeseneken, R. Bellens, M. Depas and H. E. Maes: IEDM Tech. Dig., (1995) 863.