



Title	動的電子顕微鏡観察法による抵抗変化メモリの動作特性とナノ構造変化に関する研究
Author(s)	武藤, 恵
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14590号
Issue Date	2021-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k14590
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/81405">http://hdl.handle.net/2115/81405</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	Satoshi_Muto_r2_210621.pdf



[Instructions for use](#)

動的電子顕微鏡観察法による抵抗変化メモリの動作特性とナノ構造変化に関する研究

Study on operation property and nano-structural evolution of resistive random access  
memory by means of *in situ* electron microscopy

北海道大学大学院情報科学研究科  
ナノ物性工学研究室

武藤恵





# 目次

1. 序論 .....	4
1.1. 背景 .....	4
1.2. 抵抗変化メモリ .....	4
1.2.1. 歴史 .....	4
1.2.2. 構造と動作 .....	5
1.2.3. 分類 .....	6
1.2.4. 応用先 .....	6
1.2.5. 特性改善手法と評価 .....	9
1.3. 研究目的 .....	12
1.4. 本論文の構成 .....	12
参考文献 .....	14
2. 実験手法 .....	19
2.1. 透過電子顕微鏡(TEM)のしくみ .....	19
2.2. CBRAM の動作メカニズム評価と TEM 観察 .....	23
2.3. 本研究における TEM 観察試料の作製 .....	24
2.4. 実験装置 .....	30
参考文献 .....	31
3. CBRAM の初期化過程の観察 .....	33
3.1. はじめに .....	33
3.2. TEM 観察試料と測定手法 .....	33
3.3. 観察結果 .....	34
3.3.1. WO <sub>x</sub> (1)試料 .....	34
3.3.2. WO <sub>x</sub> (2)試料 .....	36
3.3.3. WO <sub>x</sub> (3)試料 .....	39
3.4. 構造変化に関する考察 .....	43
3.4.1. 初期化過程とユニポーラの動作 .....	43
3.4.2. バイポーラスイッチング動作と劣化 .....	44
3.5. まとめ .....	46
参考文献 .....	47
4. デジタル/アナログ特性を持つ CBRAM の観察 .....	48
4.1. はじめに .....	48
4.2. デジタル特性 CBRAM (Cu-WO <sub>x</sub> CBRAM の例) .....	48
4.2.1. WO <sub>x</sub> (4)試料 .....	48
4.2.2. WO <sub>x</sub> (5)試料 .....	54

4.3.	アナログ特性 CBRAM(Cu-MoO <sub>x</sub> CBRAM の例)	61
4.3.1.	MoO <sub>x</sub> (1)試料	62
4.3.2.	MoO <sub>x</sub> (2)試料	65
4.4.	抵抗変化原理考察	69
4.4.1.	Cu-WO <sub>x</sub> 系 CBRAM(デジタルスイッチング)	69
4.4.2.	Cu-MoO <sub>x</sub> 系 CBRAM(アナログスイッチング)	72
4.4.3.	構造変化から予想されるスイッチング特性の違い	73
	参考文献	75
5.	CBRAM 内部での Cu の移動と抵抗変化の関係	76
5.1.	はじめに	76
5.2.	狭い領域での Cu 移動(フィラメント成長)	76
5.3.	広い領域での Cu 移動(Cu の拡散)	80
5.4.	まとめ	84
	参考文献	85
6.	まとめ	86
	参考文献	87

# 1. 序論

## 1.1. 背景

半導体素子を構成する最小単位は CMOS(complementary metal oxide)トランジスタである。現在の半導体素子は、そのトランジスタの性能を向上させることで高性能化を行ってきた。CMOS トランジスタはサイズの微細化で動作速度が向上し消費電力が低下する<sup>[1]</sup>。サイズ縮小により集積度も上がる。つまり、半導体素子の性能向上は CMOS トランジスタのサイズ縮小でなされてきた。これまでのところ、いわゆるムーアの法則<sup>[2]</sup>に従って 1 チップ内のトランジスタ数は 18 か月で 2 倍となり、それに伴い半導体素子の性能も向上してきた。だがトランジスタのサイズ縮小には物理的な限界が存在する。ひとつはフォトリソグラフィの解像度限界によるプロセスルール(配線幅)の制限。もうひとつは、微細化によるリーク電流の増加やトランジスタ間のバラツキ<sup>[3]</sup>による性能向上限界である。前者は既存の ArF エキシマレーザー液浸露光(193 nm)から、波長の短い EUV(Extreme Ultraviolet)露光(13.5 nm)への転換で解決しようとしている<sup>[4,5]</sup>。後者は FinFET<sup>[6]</sup>などに代表される構造の工夫で解決を図っている。その一方で、微細化による性能向上が難しくなる(もしくは見込めなくなる)ことが明白な既存の半導体素子にかわる、新たな素子の開発も進んでいる。その代表例が、新規不揮発メモリ素子である抵抗変化メモリ(ReRAM)である。

## 1.2. 抵抗変化メモリ

### 1.2.1. 歴史

金属酸化物の抵抗変化現象は、古くは 1960 年代から報告がある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの数種類の酸化膜における負性抵抗の調査から始まり、SiO(Au/SiO/Au 構造)<sup>[8]</sup>や NiO(Ag/NiO/Ni 構造)<sup>[9]</sup>における抵抗スイッチング現象が報告されている。この時期に抵抗変化現象が非破壊読み出し可能なメモリとして利用可能だと言及されているが<sup>[8]</sup>、メモリ応用としての研究は下火になる。Si ベースの高性能なメモリの開発に成功したからである。

それから 40 年ほど後、2000 年代に入ってからメモリ応用としての抵抗変化現象は再び注目を集めるようになり、抵抗変化メモリの研究は盛んになってゆく<sup>[10-12]</sup>。その中でも抵抗変化メモリが注目される契機となったのは、2008 年に D. B. Strukov らのグループが発表した“The missing memristor found”と題された論文である<sup>[13]</sup>。メモリスタ(memristor)は 1971 年に L. O. Chua によって提唱された概念である<sup>[14,15]</sup>。電荷(Q)、電圧(V)、電流(I)、磁束(Φ)という要素をつなぐ電気回路の素子は、V と I をつなぐ抵抗(resistor)、Q と V をつなぐキャパシタ(capacitor)、Φ と I をつなぐインダクタ(inductor)が存在する。Chua が考えたのはこれまでに存在しなかった Φ と Q をつなぐ素子である。彼はこれをメモリスタ(memristor)と名付けた。2008 年におけるメモリスタの発見は、磁束(Φ)と電荷(Q)をつなぐ素子という意味では Chua の考えとは違うものの、その I-V 特性はメモリスタのコンセプト

どおりであった<sup>[15]</sup>。抵抗変化メモリをメモリストだと主張する **Strukov** らの論文以降は、抵抗変化メモリをニューラルネット向けシナプス素子として利用する研究も盛んになり<sup>[16]</sup>、この流れは今も続く。

### 1.2.2. 構造と動作

抵抗変化メモリは、**Fig.1.1** に示すような絶縁体を金属で挟み込んだキャパシタ構造をしている<sup>[12, 17]</sup>。金属電極間に電圧を印加することで、素子の抵抗値を可逆的に変化させることができ、抵抗を情報として保存することが可能である。

抵抗変化メモリの動作方式には、**Fig.1.2** に示すバイポーラ型とユニポーラ(モノポーラ、ノンポーラ)型の2種類が存在する<sup>[17]</sup>。バイポーラ型抵抗変化メモリは、印加電圧の極性によって抵抗状態を変化させられる。**Fig.1.2** の例だと、正電圧印加時に高抵抗状態(HRS)から低抵抗状態(LRS)へスイッチングする(セット)。負電圧印加時には低抵抗から高抵抗へスイッチする(リセット)。一方、ユニポーラ型抵抗変化メモリは、印加電圧の大小で抵抗状態を変化させられる。**Fig.1.2** の例だと、正電圧印加時に高抵抗から低抵抗へスイッチする(セット)。再度正電圧印加を行うと、低い電圧値で高抵抗から低抵抗へスイッチする(リセット)。これら二つの違いは、材料や駆動方法によって決まる<sup>[17]</sup>。通常の抵抗変化メモリはスイッチ動作開始に初期化が必要である。初期状態が高抵抗状態の場合は、初期化動作として電圧印加による低抵抗化(つまりセット動作)が必要となる。特にこの1番目のセットをフォーミングと呼び区別することが多く、一般的には2回目以降のセットより高い電圧で生じる。このフォーミング動作は大電圧が必要で、必然的に電力消費が大きくなってしまう。そのため、フォーミングがいらぬ(1回目のセットと2回目以降のセットが同電圧で生じる)、フォーミングフリーの抵抗変化メモリの研究もおこなわれている<sup>[18-22]</sup>。

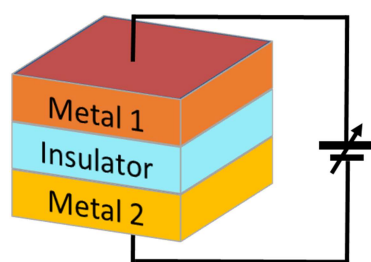


Fig.1.1 Structure of ReRAM.

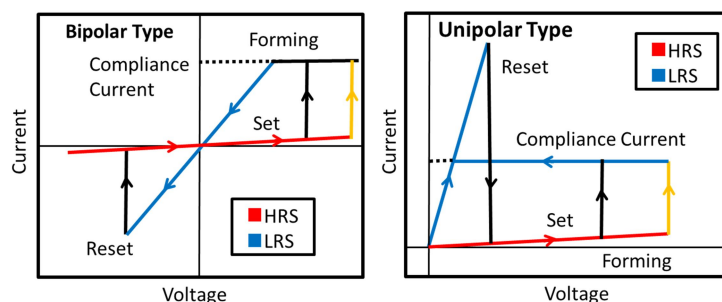


Fig.1.2 General switching characteristics of ReRAM.

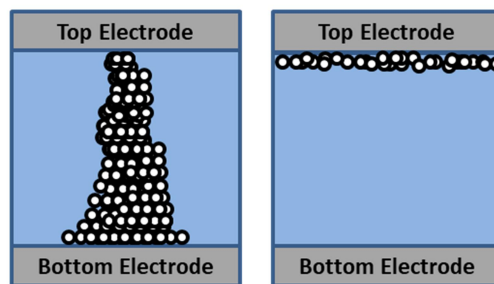
### 1.2.3. 分類

抵抗変化メモリは材料や抵抗変化メカニズムによっていくつかに分類される。ここでは大きく2つに分類しそれらを簡単にまとめる。

#### 酸素欠損型抵抗変化メモリ

抵抗変化が絶縁体内での酸素欠損移動によって引き起こされるものがここに分類される。抵抗変化現象がアニオン(酸素欠陥)移動によって生じるともいえる。OxRAM(Oxide-based Resistive RAM)や VCM(Valence Change Memory)と呼ばれる。電極材料は Pt が良く使われ、絶縁膜には  $Ta_2O_5$  や  $NiO$  などの遷移金属酸化物や  $SrTiO_3$  などのペロブスカイト酸化物が使われる。酸素欠損型抵抗変化メモリには、Fig.1.3 のような界面型抵抗変化とフィラメント型抵抗変化の2種類の動作機構が存在する。フィラメント型の場合は、酸素欠損が上下の電極を架橋することで低抵抗に、架橋が破断することで高抵抗になる<sup>[23, 24]</sup>。一方界面型の場合は、電極/絶縁体界面へ酸素欠陥がドーブ/アンドーブされることでショットキーバリア高さが変調し素子抵抗が変化する<sup>[23, 25]</sup>。

#### ○ Oxygen Vacancy



Filamentary Switch Interfacial Switch

Fig.1.3 Schematics of ReRAM driven by oxygen vacancy.

#### 金属フィラメント型抵抗変化メモリ

Fig.1.4 に示すように、抵抗変化が金属陽イオンの移動と金属フィラメントによって生じるものがここに分類される。抵抗変化現象がカチオン(金属陽イオン)移動によって引き起こされるともいえる。CBRAM(Conductive Bridge RAM)や ECM(Electrochemical Metallization Memory)と呼ばれる。片方の電極には電気化学的に活性な金属である Cu や Ag が使われ、もう片方には電気化学的に不活性な金属である Pt などが使われることが多い。絶縁膜には  $Ta_2O_5$  や  $Al_2O_3$  などの金属酸化物が一般的だが、ポリマーなどの有機材料も使われることがある<sup>[26, 27]</sup>。また場合によってはカチオン供給層として、 $Cu_2S$  や  $AgS$  などの硫化物が使われることもある<sup>[28, 29]</sup>。抵抗変化は電極金属の酸化還元反応によって、絶縁体内部にフィラメントが破断/形成することで生じると考えられている<sup>[12, 30]</sup>。

#### ● Metal

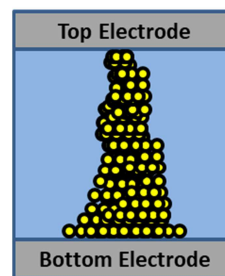


Fig.1.4 Schematics of ReRAM driven by metallic filament.

### 1.2.4. 応用先

抵抗変化メモリの単純なスタック構造(Fig.1.1)はクロスバーアレイ構造への適性が高く、

素子が小面積であることから高集積可能である。また、電圧印加をやめても抵抗値は変わらないため(不揮発性)、DRAM や SRAM にくらべて低消費電力という特長もある[12,17,31]。このような抵抗変化メモリの応用は主に二種類ある。一つは既存のフラッシュメモリを置き換える新規メモリとしての応用である。もう一つは、ニューラルネット向けシナプス素子への応用である。これら二つの応用はどちらも、より複雑な計算をより高速に行いたいという要求への一つの答えとなっている。

### 既存の計算機の問題点と対策

既存の計算機(ノイマン型コンピュータ)には、フォン・ノイマン・ボトルネックという問題点がある。ノイマン型コンピュータでは、演算装置(CPU)は小容量だが高速の主記憶装置と大容量だが低速の補助記憶装置からデータを読む(Fig.1.5)。必要なデータが CPU に近いところにある場合は高速に計算できるが、遠くにある場合にはデータアクセスに時間がかかる。そのためノイマン型コンピュータでは、CPU の演算速度がいかに高速であっても、データ読み込みが遅ければ演算結果の出力は遅くなる。演算に必要なデータがないと演算は完了できないからである。フォン・ノイマン・ボトルネックとは、このようなデータアクセス速度が演算速度を律速してしまう現象をさす。現代のコンピュータは、このボトルネック軽減のためにいくつかの工夫を行っている。

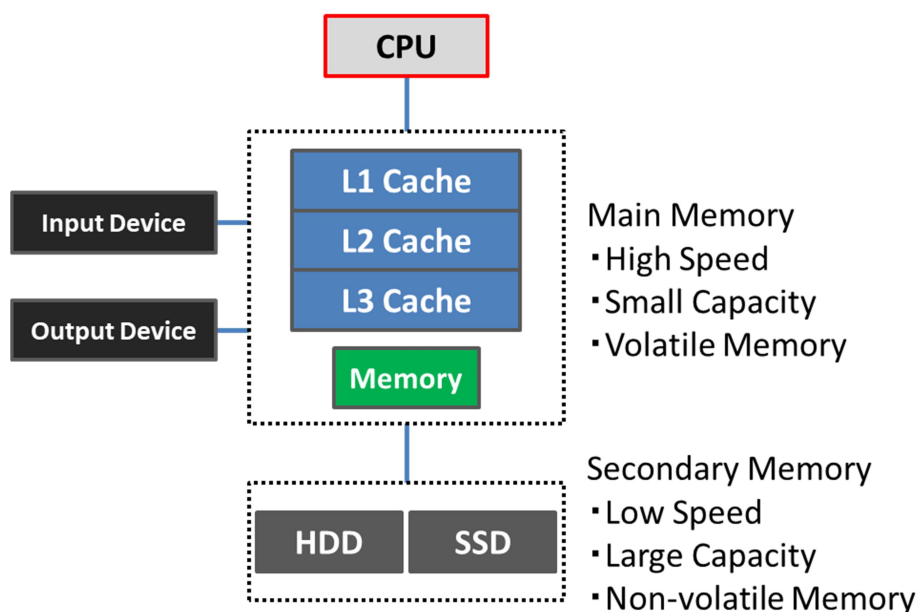


Fig.1.5 Schematics of von Neumann architecture.

データアクセス速度の向上という点では、キャッシュメモリ(SRAM)の実装や投機的プリフェッチ動作などの工夫がある。データアクセスはCPUから遠いほど遅い。そのためCPU内にデータを置くと最も高速となる。それがキャッシュメモリの考えである。使いたいデータがキャッシュにない場合は、CPUはキャッシュの次に近い主記憶装置(DRAM)からデータを探す。そこにもない場合は、最も遠い補助記憶装置へアクセスしなければならない。計算速度の向上には、データがキャッシュにあるべきである。そこで考えられたのが、使いそうなデータをキャッシュに格納しておく投機的プリフェッチである。そのほかにも、複数のCPUを並列使用することで演算速度を向上する考え(マルチコアCPU)や、CPU内の演算効率化(パイプライン処理)、単一CPU内で複数のパイプライン処理をを実行(スーパースカラー)などが利用されている。

### ストレージクラスメモリ

新規メモリとしての抵抗変化メモリは、ストレージクラスメモリ(SCM)という考えの下で研究開発が進められている<sup>[32, 33]</sup>。現在使われているDRAM(主記憶装置)とNAND Flash(SSD:補助記憶装置)は、アクセス速度に大きな違いがある(DRAM:~100 nsec, NAND Flash: ~10<sup>5</sup> nsec)。このアクセス速度の差を埋めるような高速のメモリを記憶装置に採用することで、計算機の性能を上げようというのがストレージクラスメモリの考えである。ストレージクラスメモリの要件は、安価で高集積可能かつ高速な不揮発メモリである。抵抗変化メモリはその要件を満たすと考えられているため、次世代メモリの候補として盛んに研究されている。

### シナプス素子

フォン・ノイマン・ボトルネックは、データ格納場所とは異なる場所で演算が行われるから生じる。つまり、データがある場所で計算を行えば高速演算が可能となるはずだ。これをインメモリコンピューティング(in-memory computing)と呼ぶ。特に注目されるインメモリコンピューティングの応用先として、ハードウェアベースのニューラルネットワーク構築がある。

ニューラルネットワークはFig.1.6に示すような構成をしている。ニューロンに入力された信号 $X$ は、シナプスによって重み $w$ をかけられて出力される。例えば隠れ層の一つ目のニューロンに入力される信号は、 $X_1 \sim X_n$ の入力にシナプスによって重み $w_{11} \sim w_{n1}$ がかけて加算された $\sum_{i=1}^n w_{i1} \cdot X_i$ となる。抵抗変化メモリをシナプスとして採用すると、この計算はFig.1.7のような回路で実装できる。このようなクロスバーアレイ回路を複数個接続することで、Fig.1.6に示すニューラルネットワーク回路が実現できる。既存のCMOSベースのニューラルネットワーク実装に比べて、抵抗変化メモリを採用すると電力消費と回路規模が小さくなるというメリットがあるため、盛んに研究がされている<sup>[34, 35]</sup>。



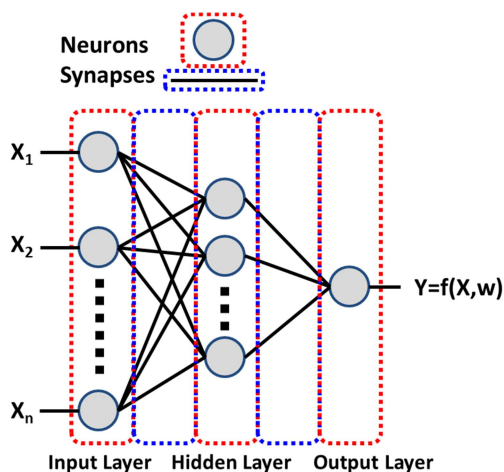


Fig.1.6 Schematics of fully-connected neural network (1 hidden layer)

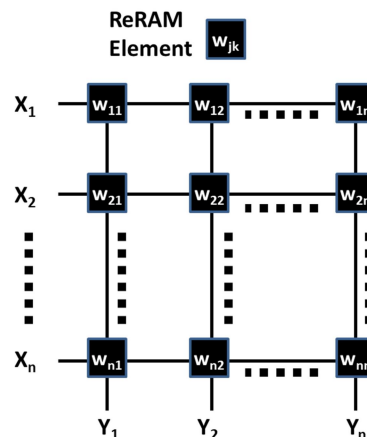


Fig.1.7 Schematics of ReRAM array

### 1.2.5. 特性改善手法と評価

抵抗変化メモリの実用化には性能向上が必須であり、材料や構造の工夫によって研究開発が進められている。以下に具体的な性能向上手法をまとめる。

#### 多層構造

金属フィラメント型では、絶縁層を2層にする例が知られている<sup>[36-39]</sup>。Fig.1.8.に示すように、フィラメントがしやすい層(イオンが移動しやすい)とできにくい層(イオンが移動しにくい)を積み重ねる。初期化(フォーミング)の段階では二つの層を貫くようにフィラメントが形成される。その後のスイッチング動作では、イオンが移動しやすい層のみでフィラメントの形成破断が起こる。特定の微小領域内でフィラメントの形成破断が起こると考えられるため、スイッチングサイクル間・素子間の特性バラツキ低減が期待できる。またカチオン供給を制限することで素子劣化を防ぐという目的で多層構造にする例もある<sup>[40, 41]</sup>。酸素欠損型では、Fig.1.9 に示すように絶縁膜から酸素を奪うスカベンジング(scavenging)層を形成し、特性を改善する例が知られている<sup>[25]</sup>。スイッチング電圧や特性ばらつきの低下が期待できる。抵抗変化メモリに新たな機能を持たせるため多層構造にする例もある。Fig.1.10 に示すように抵抗変化メモリをひっくり返して重ねたような構造にすることで、特殊なスイッチング特性(コンプリメンタリスイッチング特性)が得られる<sup>[42]</sup>。コンプリメンタリスイッチング素子は、二つある記憶状態がどちらも高抵抗状態にあるという点に特長がある。この素子が低抵抗状態になるのは、両方の抵抗変化メモリが低抵抗状態のとき(Fig.1.10 ①,③)のみで、情報記憶状態はどちらも高抵抗(Fig.1.10 ②,④)であるためだ。この特長によりメモリアレイを組んだ時のスニークパスをなくし、漏れ電流の低減が期待できる。

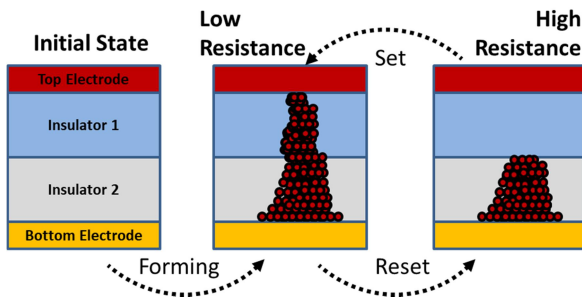


Fig.1.8 Switching model of double layered CBRAM

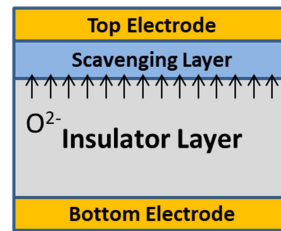


Fig.1.9 Operation of scavenging layer in VCM

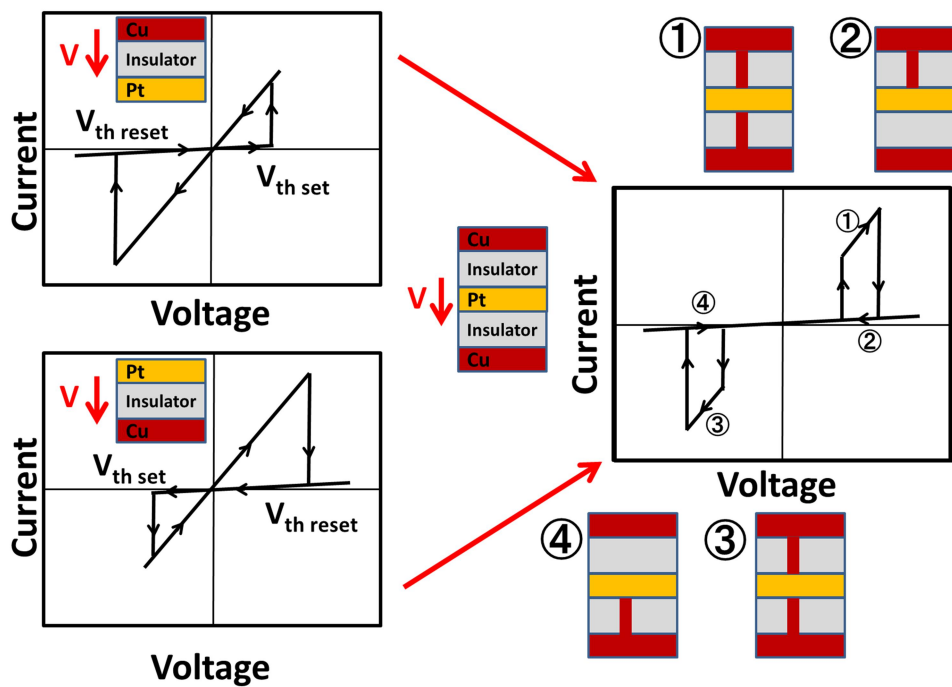


Fig.1.10 Operation of complementary switching CBRAM.

### ナノ構造埋め込み

ナノ構造埋め込みにより電界を集中させ抵抗変化領域を固定することが目的である。これにより、スイッチングサイクル間・素子間の特性ばらつきの軽減や動作電圧の低減などが期待できる<sup>[43-46]</sup>。Fig.1.11 に示すようなナノドット埋め込みが代表的な例で、フィラメント型 VCM や CBRAM で用いられる。

### Electric Field Concentration at Nano Dots

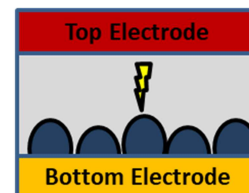


Fig.1.11 ReRAM with nano dots implantation.

## 絶縁膜へのドーピング

金属やイオンのドーピングにより絶縁膜を改質することを目的としている。直接イオンを打ち込むもの、絶縁膜と金属と一緒に堆積する(**co-sputtering** 法)もの、素子作成後にアニールや光照射などで金属電極から絶縁膜へドープするものなどがある<sup>[47-49]</sup>。これによりフォーミングフリー特性、アナログ抵抗変化特性、閾値スイッチング特性などが得られている。

## 材料の工夫

新しい材料や組み合わせで特性を改善することを目的としている。金属フィラメント型では従来の **Cu** や **Ag** 以外にも、**Co** や **Ru** などのフィラメントで動作する例が報告されている<sup>[50-52]</sup>。しかし、絶縁膜材料と金属電極の組み合わせは膨大であるため、行き当たりばったりで抵抗変化メモリの作製を行っても効率が悪い。そのため、材料や構造を選定する基準が必要である。

## 特性評価手法

ここまで示した工夫によって抵抗変化メモリの特性がどのように変わったかは、電気測定で評価する。主に *I-V* スweep やパルス電圧印加によるスイッチング特性の評価が行われている。ただし、それだけではなにが原因で特性が良くなり、どのようなメカニズムでスイッチングするのかが分からない。そのため様々な手法によって抵抗変化メモリの評価、特にスイッチングメカニズムと特性との関係評価が行われている。絶縁膜や金属電極の組成評価には、**EDS**、**EELS**、**XPS** などが使われる。微細な内部構造を観察する際には、**AFM**、**SEM**、**TEM**、**STEM** などの顕微鏡が使われる<sup>[39, 41, 50, 53-58]</sup>。これらの手法を電気測定と組み合わせ、抵抗変化メモリのスイッチングメカニズムと特性との関係評価が行われている。

特にフィラメント型抵抗変化メモリにおいては **TEM** 観察がよく行われる。導電性のフィラメントの形成と破断が抵抗変化現象の由来であると考えられており、電気特性と内部構造変化の対応がつけられるからである。それらの中でも、電気測定と構造観察が一举に行える手法(その場観察法)が、抵抗変化メモリの実用化に向けた評価には有用である<sup>[30, 36, 54-58]</sup>。

### 1.3. 研究目的

これまで述べたように、抵抗変化メモリは実用化に向けて研究がすすめられているが、現状はマイコンなどのごく限られた領域での実用にとどまっている<sup>[59]</sup>。その理由としては、素子破壊やデバイス劣化のメカニズムがよくわからない点(信頼性に問題がある)、性能向上のための材料選択の指標がないため、作製しないと特性が分からない点(効率的な材料選択ができない)などがあげられる。それらの解決のためには、1.2.5 で述べたような改善とともに、抵抗変化現象の詳細な理解が必要である。どのような現象が優れた特性を生むのか、なぜ特性が劣化するのかを理解すれば、抵抗変化メモリの開発は効率的に行えるはずである。

本研究では抵抗変化メモリ的一种である CBRAM に対して TEM その場観察を行うことで、電気特性と内部での構造変化との関係を調査した。大きく分けて二つの内容がある。一つは CBRAM の初期化と構造変化について、もう一つはスイッチング特性と構造変化についてである。前者では緩やかな初期化(意図的に引き延ばしたフォーミング)を用いて、CBRAM の初期化について評価した。後者では急峻に抵抗変化するデジタルスイッチング特性と、緩やかに抵抗変化するアナログスイッチング特性(Fig.1.12)の違いがどこにあるかを評価した。また、これらの評価結果を用いて、CBRAM のスイッチングと Cu 移動との関係を議論した。これにより、抵抗変化メモリの広範な実用化に向けた特性改善・制御を行う際の足掛かりを得ることを目的としている。

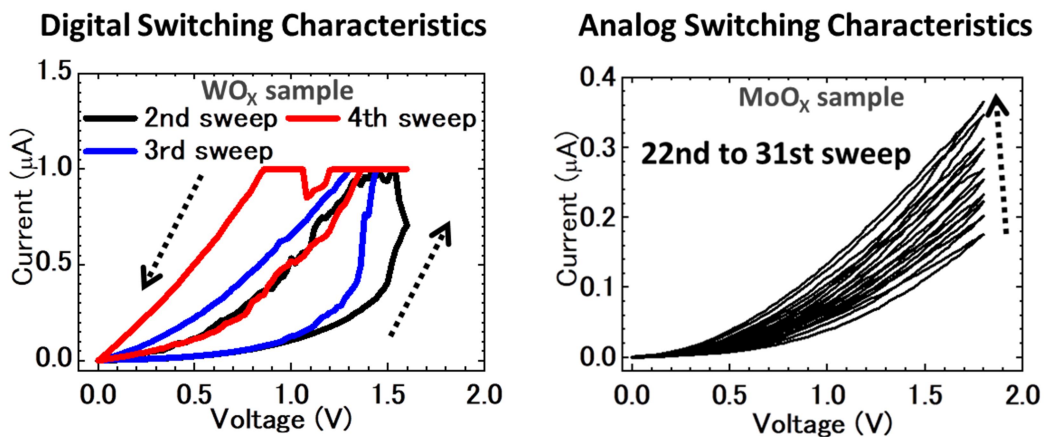


Fig.1.12 Switching characteristics of CBRAM.

### 1.4. 本論文の構成

本論文の構成を述べる。第 1 章では序論として新型不揮発素子としての抵抗変化メモリの位置づけについて述べ、本研究の目的を述べた。第 2 章では実験手法について述べる。本研究で採用した TEM その場観察法について述べ、CBRAM に対する TEM その場観察の現状をまとめる。最後に TEM 観察試料の作製について述べる。第 3 章では Cu-WOx 系素子

に対して初期化過程の観察結果を示す。3つの素子を例にとり CBRAM の初期化について詳細に評価した。これにより、絶縁体への Cu 導入量によって特性がどのように変化するかを明らかにした。第4章では異なるスイッチング特性を有する、Cu-WO<sub>x</sub>系素子と Cu-MoO<sub>x</sub>系素子に対する観察結果を示す。前者の素子では、フィラメント成長が付随するデジタルスイッチング特性が観察された。後者の素子では、ごく微少な構造変化が付随するアナログスイッチング特性が観察された。それらの違いを観察した構造変化から議論する。第5章では3,4章で観察された Cu の移動と CBRAM の抵抗変化現象との関係を議論する。第6章では本研究をまとめる。

## 参考文献

1. R. H. Dennard, et al., “Design of Ion-Implanted MOSFET’s with Very Small Physical Dimensions”, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, **9**(5), pp. 256 (1974)
2. G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits” *Electronics*, **38**(8), pp.114 (1965)
3. D. J. Frank, et al., “Device Scaling Limits of Si MOSFETs and their Application Dependencies”, *Proceedings of the IEEE*, **89**(3), pp. 259 (2001)
4. S.-S. Kim, et al., “Progress in EUV lithography toward manufacturing”, *Proceedings of SPIE*, **1014306**, 1014306 (2017)
5. G. D. Hutcheson, “Moore’s law, lithography, and how optics drive the semiconductor industry”, *Proceedings of SPIE*, **10583**, 1058303 (2018)
6. D. Hashimoto, et al., “FinFET-A Self-Aligned Double-Gate MOSFET Scalable to 20 nm”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **47**(12), pp. 2320 (2000)
7. T. W. Hickmott, “Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films”, *Journal of Applied Physics*, **33**, pp. 2669 (1962)
8. P. H. Nielsen and N. M. Bashara, “The Reversible Voltage-Induced Initial Resistance in the Negative Resistance Sandwich Structure”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **11**, pp. 243 (1964)
9. J. F. Gibbons and W. E. Beadle, “Switching Properties of Thin NiO Films”, *Solid-State Electronics*, **7**(11), pp. 785 (1964)
10. A. Beck, et al., “Reproducible Switching Effect in Thin Oxide Films for Memory Applications”, *Applied Physics Letter*, **77**(139), pp. 139 (2000)
11. W. W. Zhuang, et al., “Novell Colossal Magnetoresistive Thin Film Nonvolatile Resistance Random Access Memory (RRAM)”, *Technical Digest of International Electron Devices Meeting 2002 (IEDM2002)*, pp. 193 (2002)
12. R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories”, *Nature Materials*, **6**, pp. 833 (2007)

13. D. B. Strukov, et al., “The missing memristor found”, *Nature*, **453**, pp. 80 (2008)
14. L. O. Chua, “Memristor - The Missing Circuit Element”, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, **CT-18**(5), pp. 507 (1971)
15. L. O. Chua and S. M. Kang, “Memristive Devices and Systems”, *Proceedings of The IEEE*, **64**(2), pp. 209 (1976)
16. 浅井哲也, “ニューロモルフィック工学・脳型機械学習ハードウェアの行方”, *日本神経回路学会誌*, **22**(4), pp. 162 (2015)
17. H. Akinaga and H. Shima, “Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides”, *Proceedings of IEEE*, **98**(12), pp. 2237 (2010)
18. J. H. Shin, et al., “Self-Limited and Forming-Free CBRAM Device With Double Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD Layers”, *IEEE Electron Device Letters*, **39**(10), pp. 1512 (2018)
19. W. C. Chien, et al., “A Forming-free WOX Resistive Memory Using a Novel Self-aligned Field Enhancement Feature with Excellent Reliability and Scalability”, *Technical Digest of International Electron Devices Meeting 2010 (IEDM2010)*, pp. 440 (2010)
20. J. H. Yoon, et al., “Truly Electroforming-Free and Low-Energy Memristors with Preconditioned Conductive Tunneling Paths”, *Advanced Functional Materials*, **27**, 1702010 (2017)
21. A. J. Lohn, et al., “A CMOS Compatible, Forming Free TaO<sub>x</sub> ReRAM”, *ECS Transactions*, **58**(5), pp. 59 (2013)
22. G. Du, et al., “Stable nonpolar resistive switching characteristics in Cu/Cu-dispersed ZrO<sub>2</sub>/Pt memory devices”, *Applied Physics Letters*, **110**, 093507 (2017)
23. A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides”, *Materialstoday*, **11**(8), pp. 28 (2008)
24. Y. Ma, et al., “Stable Metallic Enrichment in Conductive Filaments in TaO<sub>x</sub>-Based Resistive Switches Arising from Competing Diffusive Fluxes”, *Advanced Electronic Materials*, **5**, 1800954 (2019)

25. A. T. Fukuchi, et al., "Smooth Interfacial Scavenging for Resistive Switching Oxide via the Formation of Highly Uniform Layer of Amorphous TaO<sub>x</sub>", *ACS Applied Materials and Interfaces*, **10**, pp. 5609 (2018)
26. B. Cho, et al., "Direct Observation of Ag Filamentary Paths in Organic Resistive Memory Devices", *Advanced Functional Materials*, **21**, pp. 3976 (2011)
27. B. C. Jang, et al., "Polymer Analog Memristive Synapse with Atomic-Scale Conductive Filament for Flexible Neuromorphic Computing System", *Nano Letters*, **19**, pp. 839 (2019)
28. T. Sakamoto, et al., "Nanometer-scale switches using copper sulfide", *Applied Physics Letters*, **82**(18), pp. 3032 (2003)
29. T. Hasegawa, et al., "Atomic switching: Atom/Ion Movement Controlled Devices for Beyond Von-Neumann Computers", *Advanced Materials*, **24**, pp. 252 (2012)
30. M. Kudo, et al., "Filament formation and erasure in molybdenum oxide during resistive switching cycles", *Applied Physics Letters*, **105**, 173504 (2014)
31. Y. Chen, "ReRAM: History, Status, and Future", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **67**(4), pp.1420 (2020)
32. R. F. Freitas and W. W. Wicke, "Storage-class memory: The next storage system technology", *IBM Journal of Research and Development*, **52**(4/5), pp. 439 (2008)
33. G. W. Burr, et al., "Overview of candidate device technologies for storage-class memory", *IBM Journal of Research and Development*, **52**(4/5) pp. 449 (2008)
34. J. J. Yang, et al., "Memristive devices for computing", *Nature Nanotechnology*, **8**, pp.13 (2013)
35. Q. Xia and J. J. Yang, "Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing", *Nature Materials*, **18**, pp.. 310 (2019)
36. R. Ishikawa, et al., "*In-situ* Electron Microscopy of Cu Movement in MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bilayer CBRAM during Cyclic Switching", *ECS Transactions*, **89**, pp. 903 (2017)



37. K.-J. Gan, et al., "TAOS based Cu/TiW/IGZO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt bilayer CBRAM for low-power display technology", *Surface & Coatings Technology*, **354**, pp. 169 (2018)
38. X. Guo, et al., "SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterojunction ECM memristors: physical nature of their low voltage operation with high stability and uniformity", *Nanoscale*, **12**, pp. 4320 (2020)
39. Y. Hayakawa, et al., "Highly reliable TaO<sub>x</sub> ReRAM with centralized filament for 28-nm embedded application", *2015 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2-2, T14 (2015)
40. L. Gao, et al., "Controllable growth of conductive filaments in sandwiched CBRAM cells using self-assembled Cu/W multilayer thin films as the electrodes", *Journal of Alloys and Compounds*, **803**, pp. 601 (2019)
41. X. Zhao, et al., "Confining Cation Injection to Enhance CBRAM Performance by Nanopore Graphene Layer", *Small*, **13**, 1603948 (2017)
42. E. Kinn, et al., "Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories", *Nature Materials*, **9**, pp. 403 (2010)
43. B. K. You, et al., "Reliable Memristive Switching Memory Devices Enabled by Densely Packed Silver Nanocone Arrays as Electric-Field Concentrators", *ACS Nano*, **10**, pp. 9478 (2016)
44. J. Park, et al., "Improved Switching Variability and Stability by Activating a Single Conductive Filament", *IEEE Electron Device Letters*, **33**(5), pp. 646 (2012)
45. W. Banerjee, et al., "Improved Resistive Switching Memory Characteristics Using Core-Shell IrO<sub>x</sub> Nano-Dots in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>x</sub> Bilayer Structure", *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(2), pp. H177 (2012)
46. J. R. D. Retamal, et al., "Self-Organized Al Nanotip Electrodes for Achieving Ultralow-Power and Error-Free Memory", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **66**(2), pp. 938 (2019)
47. C.-J. Li, et al., "Effect of Pt and Al Electrodes on Resistive Switching Properties of Sputter-Deposited Cu-Doped SiO<sub>2</sub> Film", *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 01BG08 (2011)

48. J. Wang, et al, “Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing”, *Nature Materials*, **16**, pp. 101 (2017)
49. E. Vianello, et al., “On the impact of Ag doping on performance and reliability of GeS<sub>2</sub>-based Conductive Bridge Memories”, *Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference 2012 (ESSDERC2012)*, pp 278 (2012)
50. Z. Wang, et al., “Electrochemical metallization switching with a platinum group metal in different oxides”, *Nanoscale*, **8**, pp. 14023 (2016)
51. J. H. Yoon, et al., “A Low-Current and Analog Memristor with Ru as Mobile Species”, *Advanced Materials*, **32**, 1904599 (2020)
52. A. Belmonte, et al., “Co Active Electrode Enhances CBRAM Performance and Scaling Potential”, *Technical Digest of International Electron Devices Meeting 2019 (IEDM2019)*, pp. 851 (2019)
53. U. Celano, et al., “Three-Dimensional Observation of the Conductive Filament in Nanoscaled Resistive Memory Devices”, *Nano Letters*, **14**, pp. 2401 (2014)
54. Q. Liu, et al., “Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM”, *Advanced Materials*, **24**, pp. 1844 (2012)
55. Y. Yang, et al., “Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics”, *Nature Communications*, **5**, 4232 (2014)
56. M. Arita, et al., “Switching operation and degradation of resistive random access memory composed of tungsten oxide and copper investigated using *in-situ* TEM”, *Scientific Reports*, **5**, 17103 (2015)
57. W. A. Hubbard, et al., “Nanofilament Formation and Regeneration During Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Resistive Memory Switching”, *Nano Letters*, **15**, pp. 3983 (2015)
58. S. Muto, et al., “Initialization process of Cu-based WO<sub>x</sub> conductive bridge RAM investigated via in situ transmission electron microscopy”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **59**, S11E01(2020)
59. “ReRAM をマイコンに搭載し世界で初めて量産”, *Panasonic プレスリリース*, 2013/7/30 [<https://news.panasonic.com/jp/press/data/2013/07/jn130730-1/jn130730-1.html>]

## 2. 実験手法

### 2.1. 透過電子顕微鏡(TEM)のしくみ

抵抗変化メモリの微細構造観察には主に電子顕微鏡が使用される。透過電子顕微鏡(TEM)は内部の観察に、走査電子顕微鏡(SEM)は表面形状の観察に有効である。ここでは本研究にかかわる TEM について簡単に述べる。

#### 電子線について

Abbe の理論によると顕微鏡の分解能  $d$  は、対物レンズの開口数  $NA$ (1~1.6 程度)と入射光の波長  $\lambda$  で式(1)の様に表される。

$$d = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (1)$$

可視光の範囲はおおよそ 400~800 nm なので、光学顕微鏡の分解能は式(1)によると 200 nm くらいが限度となってしまふ。そこで、より波長が短い光を使いたい。例えば X 線(Cu-K $\alpha$  線: $\lambda=0.154$  nm)を使うと分解能は 0.1 nm 程度になるはずである。ところが X 線は通常の光学レンズではほぼ屈折しないため、顕微鏡の光源として使うのは難しい。そこで登場するのが電子である。電子線も光学レンズではほぼ屈折しない。ただし、光子と違い電子は負の電荷をもつため外部の電界や磁界で曲げられる。そのため電子に対するレンズ(電子レンズ、磁界レンズ)が作製可能となる。

古典的には電子は粒子だが、量子論的には波である。これらの粒子性と波動性をつなぐ概念がドブロイ波である。電圧  $E$  で加速された電子は運動方程式に従い、その速度  $v$  は電子の質量  $m$  と電気素量  $e$  を使うと式(2)の様に表される。

$$v = \sqrt{\frac{2eE}{m}} \quad (2)$$

この値を使いドブロイ波長  $\lambda$  を求める。プランク定数を  $h$ 、電子の運動量を  $p=mv$  とするとドブロイ波長  $\lambda$  は

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (3)$$

となる。仮に 200 kV で電子を加速した場合は、式(2)より  $2.65 \times 10^8$  m/s となり光速に近くなるため厳密には相対論補正が必要となる。その場合式(3)は、電子の静止質量  $m_0$  と光速  $c$  を用いて

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eE \left(1 + \frac{eE}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (3)'$$

となる。式(3)'によると加速電圧 200 kV では電子のドブロイ波長は 2.5 pm 程度となる。このような超短波長の波を利用して像を得るのが電子顕微鏡である。

## 電子レンズ

光学顕微鏡は光の集束や発散を利用して拡大像を得る。電子は通常のレンズ(光学レンズ)では曲げられないため、電子顕微鏡ではローレンツ力を利用した特殊なレンズ(電子レンズ)を使用する(Fig.2.1)。コイルに電流を流すことで磁力を発生させる。ポールピースにより電子線が通るところに磁場が集中される仕組みとなっている。電場によって加速された電子は、ポールピース内に到達すると

$$F = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5)$$

の式に従いローレンツ力を受ける。そこで、電子が速度  $\mathbf{v}$  でポールピース内に侵入しローレンツ力を受けたとき、どのような運動をするか見てみる。Fig.2.2 は電子がポールピース内に侵入した際の模式図である。

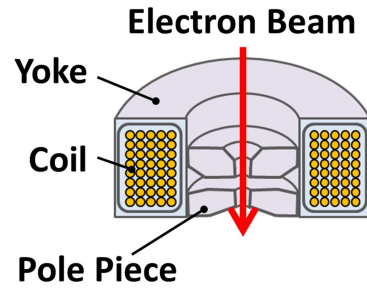


Fig.2.1 Cross-sectional schematics of magnetic lens.

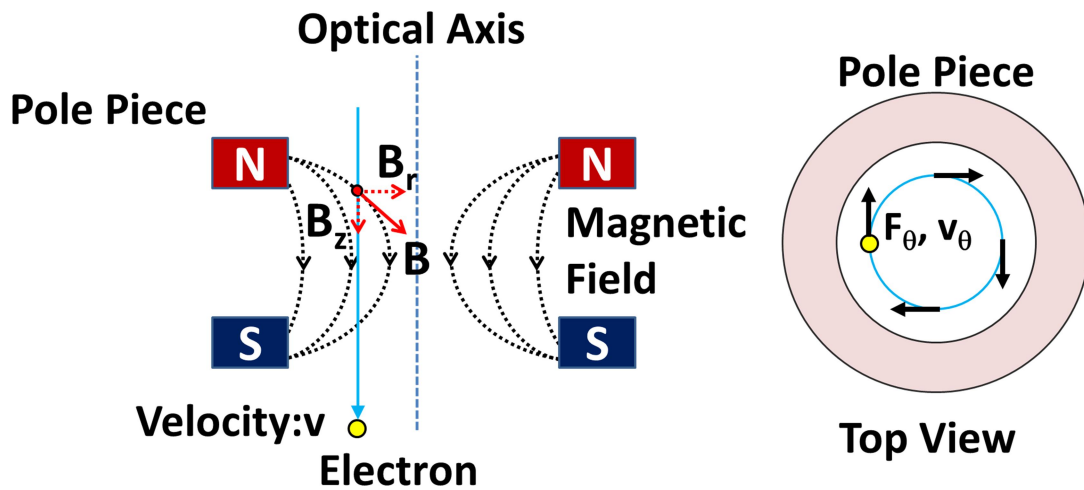


Fig.2.2 Motion of electrons in pole piece (start of helical motion).

速度  $\mathbf{v}$  に対して平行な磁場  $\mathbf{B}_z$  は電子の運動に影響を与えない。この際のローレンツ力  $\mathbf{F}_\theta$  は Fig.2.2 左図では図面奥方向へ受け、その大きさは  $F_\theta = evB_r$  となる。光軸上側から見ると、電子がらせん運動を始めることが分かる。この際の円周方向の速度を  $\mathbf{v}_\theta$  とおく。

磁界に侵入すると電子は速度  $\mathbf{v}_\theta$  でらせん運動を始めることが分かった。しかし、この  $\mathbf{v}_\theta$  によってもローレンツ力が発生することを忘れてはならない。  $\mathbf{v}_\theta$  によるローレンツ力  $\mathbf{F}_z, \mathbf{F}_r$  は Fig.2.3 の様に表され、それぞれの大きさは  $F_z = ev_\theta B_r$ 、  $F_r = ev_\theta B_z$  となる。  $F_z$  は電子を減速させる方向の力で、  $F_r$  は

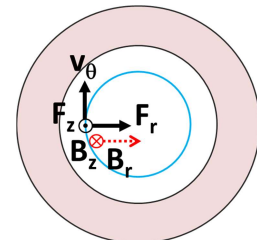


Fig.2.3 Lorentz force that electrons receive during helical motion.

電子を光軸方向へ向ける力(向心力)となる。つまり、電子はらせん運動をしながら中心へ向かっていくことが分かる。

電子はポールピース内を進む際、らせん運動しながら光軸へ近づいていくことがわかった。電子の運動はポールピース中心をこえたときに変わる。 $B_r$ の向きがポールピース中心を境に反転し、 $F_\theta$ の向きが変わるためである。その際の様子は Fig.2.4 の様に表される。

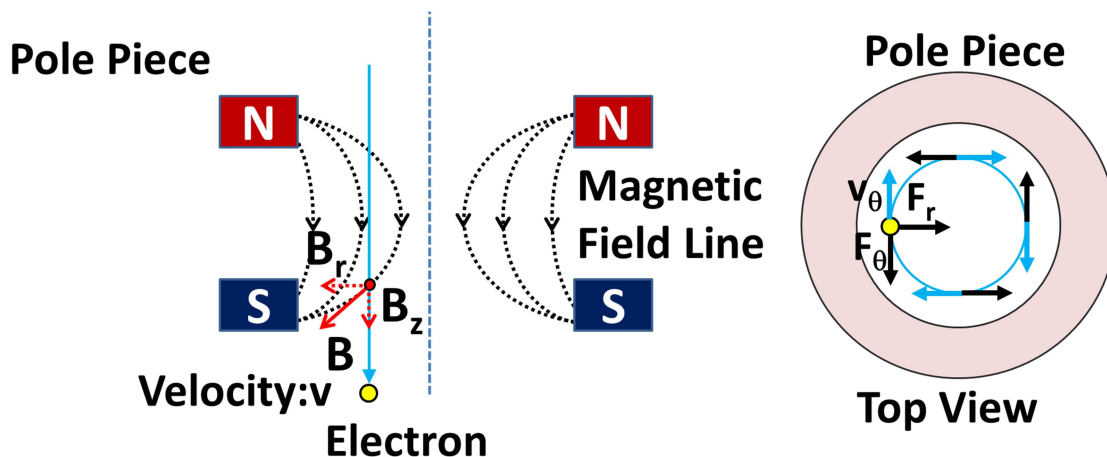


Fig.2.4 Motion of electrons in pole piece (end of heliical motion).

これにより、電子はポールピース中心をこえたららせん運動を止める方向に力を受けることが分かる。つまり、ポールピース内を運動する電子は Fig.2.5 に示すように光軸上の1点に集中することがわかる。これは、電子に対する凸レンズとして作用する。

電子レンズは凹レンズが作れない。仮に磁界の向きを逆にしても電子のらせん運動の向きが逆になるだけで、結局 Fig.2.5 の様に電子が進むからである。これにより電子レンズ単体では収差(色収差  $C_c$ ・球面収差  $C_s$  など)を消すことはできない。

### 収差を消すための工夫

電子に対する凹レンズが作れないため、電子レンズのみでは収差を消すことができない。色収差は電子線の波長バラツキ(つまり電子速度のバラツキ)によって生じる。電子線の波長をそろえる(単色化)ためには、モノクロメーターを利用する<sup>[1]</sup>。球面収差はレンズの外側を通った電子線が焦点から外れた場所に集まることから生じる。これは  $C_s$  コレクタという多極子を利用した素子を利用して補正する<sup>[2]</sup>。

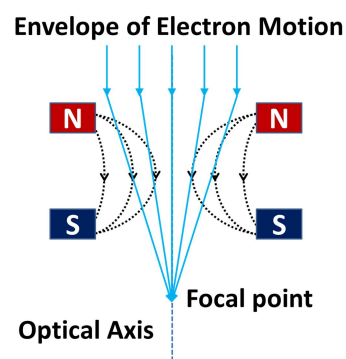


Fig.2.5 Motion of electrons through magnetic lens.

## TEMの構造

TEM はこれまでに説明した電子レンズがいくつか組み合わさって構成される。Fig.2.6にTEMの光学系概略図を示す。電子線は電子銃からでる。電子銃には熱電子放出(Thermal Emission:TE)型、電界放出(Field Emission:FE)型、ショットキー放出(Schottky Emission:SE)型の種類があり、それぞれ輝度や電子源のサイズに違いがある<sup>[3,4]</sup>。電子銃から出た電子線は電界によって絞られクロスオーバーを形成する。クロスオーバーは第1コンデンサレンズによってさらに絞られ、仮想的な光源として働く。この仮想光源から出た電子線は第2コンデンサレンズを通過後コンデンサレンズ絞りによって一部が遮断される。その後電子線は試料を通過し対物レンズへと到達する(電子レンズのポールピース内に試料がある)。試料を通過した電子線は焦点面に回折像を、像面に拡大像が投影される。焦点面には対物絞りがあり、像面には制限視野絞りがあ。中間レンズによって、拡大像を得るか回折像を得るかを選択できる。最後に投影レンズで、蛍光板、CCDカメラ、フィルムに投影されて像が観察できる。

その場観察用に、排気系を工夫した環境制御型TEM(ETEM)が使われることがある<sup>[5,6]</sup>。Fig.2.7にETEMの試料室部の概略図を示す。試料室内にガスを導入するため鏡筒内部をオリフィスで仕切り、オリフィスから漏れ出たガスをポンプで引いている。電子線はオリフィスの孔から試料へと到達する。この構造により、電子銃部の真空を保ったままガス内でのTEM観察が可能となる。

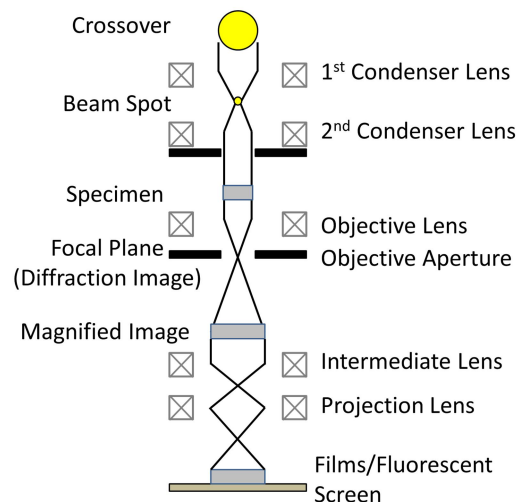


Fig.2.6 Schematics of optical system of TEM.

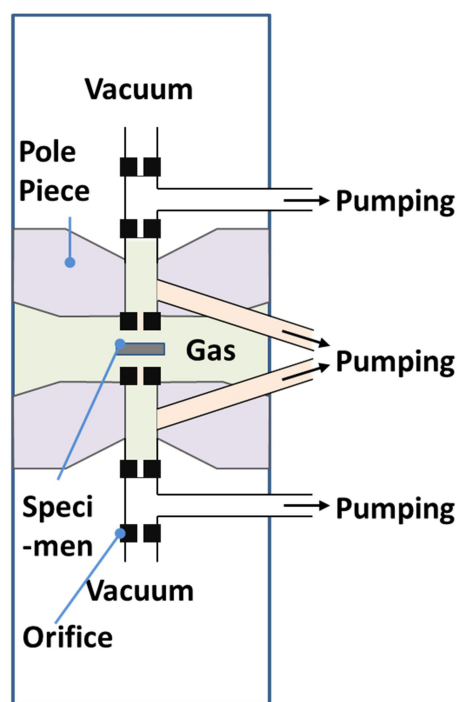


Fig.2.7 Schematics of specimen chamber structure of ETEM.

## TEM その場観察

微小領域で生じる現象の動的な観察には、TEM や SEM によるその場観察が行われる<sup>[7]</sup>。Table2.1 に実際の電子顕微鏡で可能な観察例をあげる。通常の電子顕微鏡観察では不可能な、液中での観察やガス導入時の観察が可能である。金属、酸化物、触媒反応などの材料評価から、デバイス評価まで様々な観察が行われている。ただし、特殊なホルダーや装置が必要である点と、試料作製が難しいという点が難点である。

Table2.1 Application of *in situ* TEM

### Realized observation by *in situ* TEM

- Observation in liquid
- Observation in gas
- Observation during electrical measurement etc...

#### Device evaluation

**Battery(solid-state/liquid)**  
• Observation of degradation process

#### **ReRAM**

- Observation of switching process
- Evaluation of optimization

#### Material evaluation

• Observation in condition of heating, gas, electric field, magnetic field, mechanical stress, etc.

## 2.2. CBRAM の動作メカニズム評価と TEM 観察

金属フィラメントによる抵抗変化現象は、1976年に Hirose 等によって観察<sup>[8]</sup>されている。Ag-Ag doped As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Au 平面型構造において、Ag 電極に正電圧を印加すると Ag デンドライトが Au 電極(負電圧印加側)から成長することを光学顕微鏡で観察している。論文中では、抵抗値が Ag 電極面積や As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 膜厚によらないことや、Ag をフォトドープする量によってスイッチング電圧が変化することから、Ag デンドライトが抵抗変化を支配していることを示唆している<sup>[9]</sup>。また、この素子はデンドライトの面積程度まで微細化でき、高集積な半導体メモリ素子の実現が期待できるとも述べている<sup>[9]</sup>。一方で、光学顕微鏡での観察では、一度伸びたデンドライトが抵抗変化時にどう変わるかまではわかっていない。

2000 年前後から抵抗変化メモリの研究が盛んになると、金属フィラメントによる抵抗変化現象を詳細に調べる研究が増えてくる<sup>[10]</sup>。現在までに CBRAM の抵抗変化は電気化学反応由来であることは広く受け入れられている<sup>[11]</sup>。フィラメントの形成には絶縁膜中の酸素欠陥<sup>[12-14]</sup>や水分<sup>[15]</sup>が影響を与えることも示唆されている。TEM、SEM、AFM などによる CBRAM 内部の観察は、フィラメント状態が CBRAM の抵抗変化特性に大きな影響を与えることを明らかにしている<sup>[10, 16, 17]</sup>。

通常の TEM 観察は、現実に即した構造(メモリアレイやトランジスタつき構造など)の CBRAM を観察試料にできるというメリットがある。一方で、TEM 試料への加工は試料の破壊を意味し、観察後に再び電気測定をすることが困難である(破壊観察)。そのため、同一素子において異なる内部状態の観察ができない。この問題の解決のために、TEM その場観察が行われる。試料フィラメントの形成・破断<sup>[18-20]</sup>、素子の劣化<sup>[21]</sup>、材料によるフィラメント形成モードの違い<sup>[22]</sup>などの詳細を明らかにした。TEM その場観察用 CBRAM 試料は、Table2.2 と Fig.2.8 に示すように 2 種類ある。積層構造 CBRAM を FIB やイオンミリングによって TEM その場観察用に加工する手法<sup>[7, 18, 23]</sup>は、同一構造の素子が大量にできる点、



2層絶縁膜やナノ構造埋め込みなどの凝った構造に出来る点で優れている。一方で加工時に CBRAM へのダメージがある点や、比較的厚い試料になるため微細構造の観察が難しい点が問題となる。平面型構造の試料[7, 19, 24]は、追加加工なしで TEM その場観察ができる点、薄い試料ができるため微細構造の観察がしやすい点で優れている。一方で試料作製が難しい点で問題がある。

Table 2.2 Pros and cons of CBRAM sample structures for *in situ* TEM

	Stacked-type	Planer-type
Pros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mass productivity</li> <li>• Structural flexibility</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No damage by thinning</li> <li>• Thinner sample</li> </ul>
Cons	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Damage by thinning</li> <li>• Thicker sample</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preparation difficulty</li> </ul>

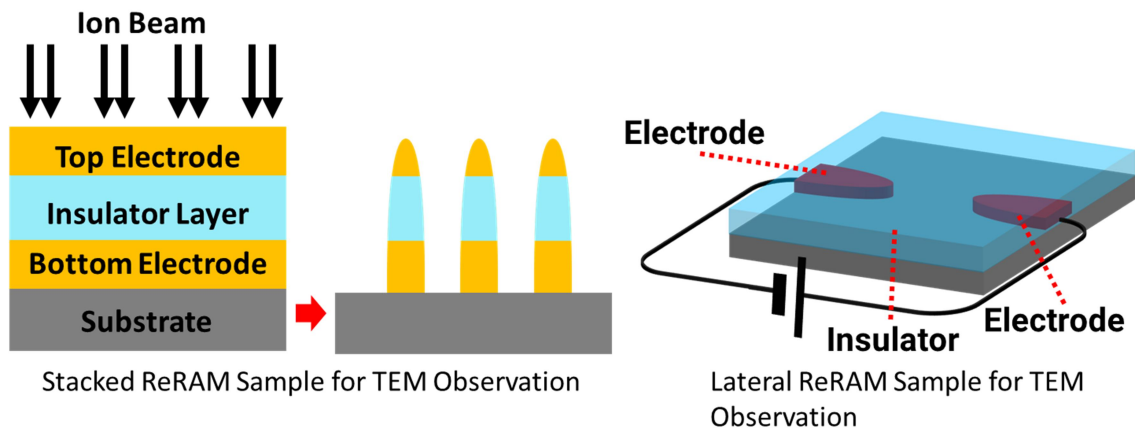


Fig.2.8 Stacked/lateral sample for TEM observation.

### 2.3. 本研究における TEM 観察試料の作製

本研究では微細な構造変化の観察に向いている平面型 CBRAM 試料を用いて観察を行った。Fig.2.9 に TEM 観察試料作製フローを示す。観察試料は、同種・異種電極構造や絶縁膜の種類によって 4 種類ある。SiN(25 nm,35 nm)/Si 基板上に平面型 CBRAM を作製した。

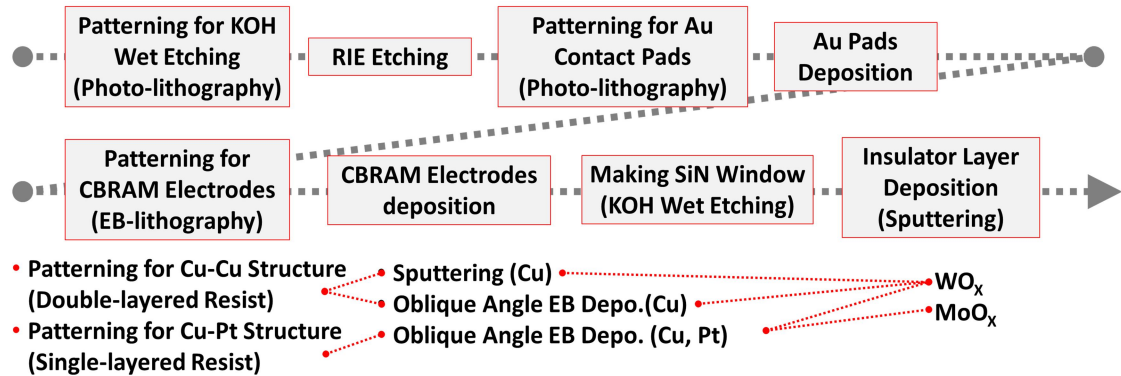


Fig.2.9 Preparation process of TEM sample in this study.



(1) KOH エッチング用のパターンを裏面に作製する。フォトレジスト OFPR(800LB34CP, 300 nm)をスピコートし、フォトリソグラフィでパターンを描画する。現像後に RIE を用いて SiN 層をエッチングすることでパターンを基板に転写する。Fig.2.10 に RIE エッチング後の基板裏面を示す。RIE で削れた部分のみが、後の工程で KOH エッチングされ SiN 薄膜が形成される。

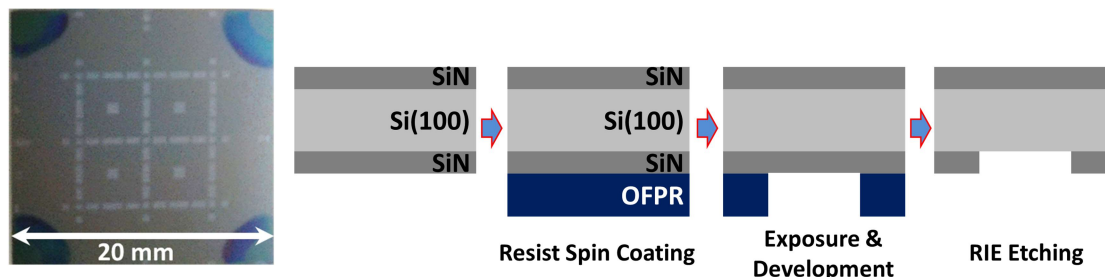


Fig.2.10 Reverse side photo of substrate after RIE etching and cross-sectional schematics of TEM sample during preparation.

(2) TEM ホルダとのコンタクト用パッドを表面に作製する。RIE 後の基板を硫酸と過酸化水素の溶液(ピラニア溶液)で洗浄する。犠牲層として PMGI(300 nm)をスピコート後、フォトレジスト OFPR (800LB34CP, 300 nm)をスピコートする。現像後 O<sub>2</sub>プラズマによるデスカムを行い、パターン内部の残留レジストを除去する。密着層として Cr(10 nm)を熱蒸着後 Au(35 nm)を熱蒸着する。NN ジメチルホルムアミドでリフトオフをして Au コンタクトパッドが完成する。Fig.2.11 にコンタクトパッド形成後の基板表面を示す。1 枚の基板は 4 ブロックに分かれており、4 つの TEM 観察試料が作製可能である。

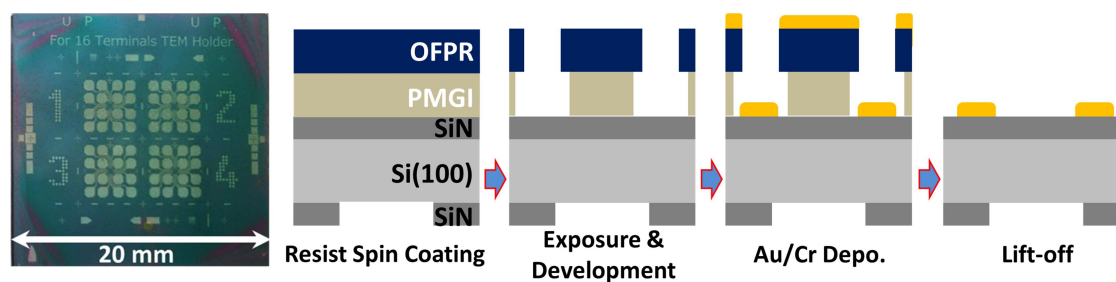


Fig.2.11 Top side photo of substrate after deposition of Au pads and cross-sectional schematics of TEM sample during preparation.

(3) CBRAM 用電極パターンを表面に作製する。Fig.2.12 に CBRAM 電極パターン形成後の図を示す。Au コンタクトパッドと接続するように、中心部分に CBRAM 電極を作製する。この工程は 3 つに分かれるためそれぞれについて説明する。

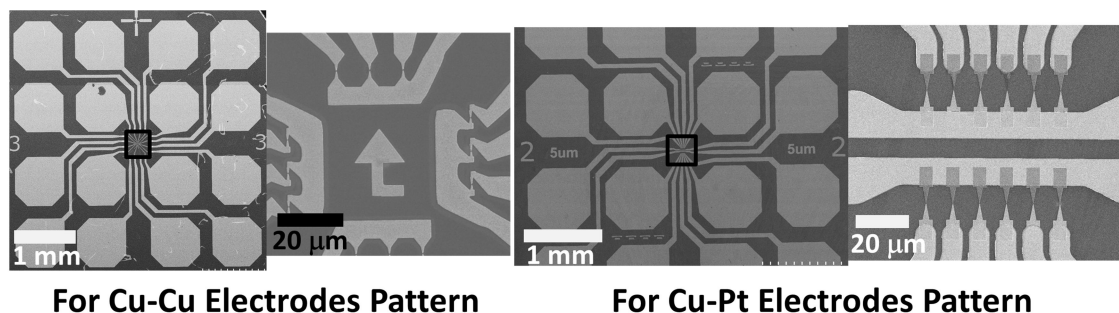


Fig.2.12 SEM images after deposition of CBRAMS electrodes.

(3A) 2層レジスト+スパッタリングによる Cu 電極作製。犠牲層として PMGI(300 nm) をスピコート後 EB レジスト ZEP(520A,300 nm) をスピコートする。現像後に O<sub>2</sub> プラズマによるデスカムを行い、パターン内部の残留レジストを除去する。密着層 TiN/Ti、電極材料 Cu をスパッタリングする。リフトオフによってレジストをはがし CBRAM 電極が完成する。Fig.1.13 にスパッタによる CBRAM 電極作成後の写真を示す。スパッタリングの特性によりレジスト下への回り込みが激しい。電極先端にテーパが付き、ギャップ部分にも Cu が粒状に堆積しているのが見られる。そのため電極ギャップの制御が困難である。また、ギャップ部に堆積する Cu によって試料の抵抗が低くなる傾向がある。

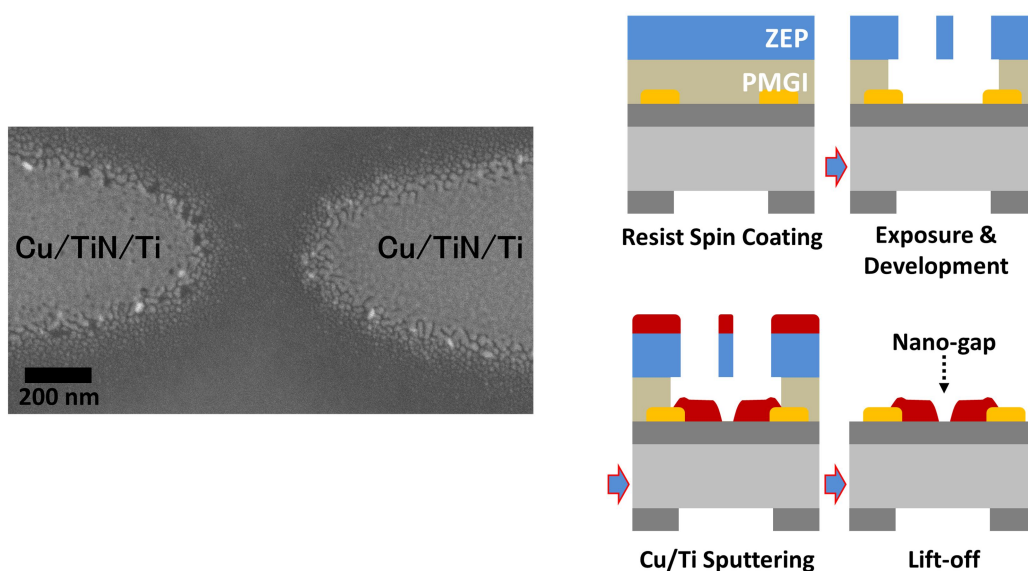


Fig.2.13 SEM image of Cu-Cu nano-gap made by sputtering deposition and schematics of TEM sample during preparation.

(3B) 2層レジスト+EB斜め蒸着によるCu電極作製。微小ギャップの作製のためにEBパターンのギャップ部を短くするとZEP架橋部分が細くなる。設計ギャップが~100 nm程度になると、EB蒸着によってレジスト架橋部分が Fig.2.14 の様に割れてしまいギャップができない。それを解消するため200 nm程度の設計から、斜め蒸着を用いてギャップを狭める手法を用いた。犠牲層としてPMGI(300 nm)をスピコート後EBレジストZEP(520A,300 nm)をスピコートする。現像後にO<sub>2</sub>アッシングを行い残留レジストを除去する。密着層Cr、電極材料Cuを2回に分けて斜め蒸着する。最後にNNジメチルホルムアミドによるリフトオフでレジストをはがし電極が完成する。EB蒸着はスパッタに比べて直進性が良いため、Fig.2.15のように切り立った電極によるきれいなギャップが作製できる。

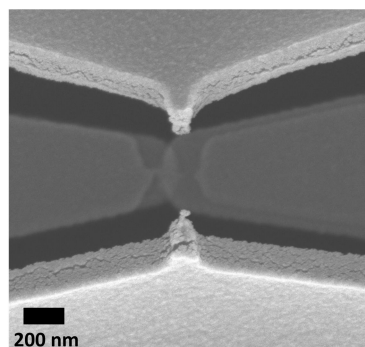


Fig.2.14 Bridging gap caused by cracked resist.

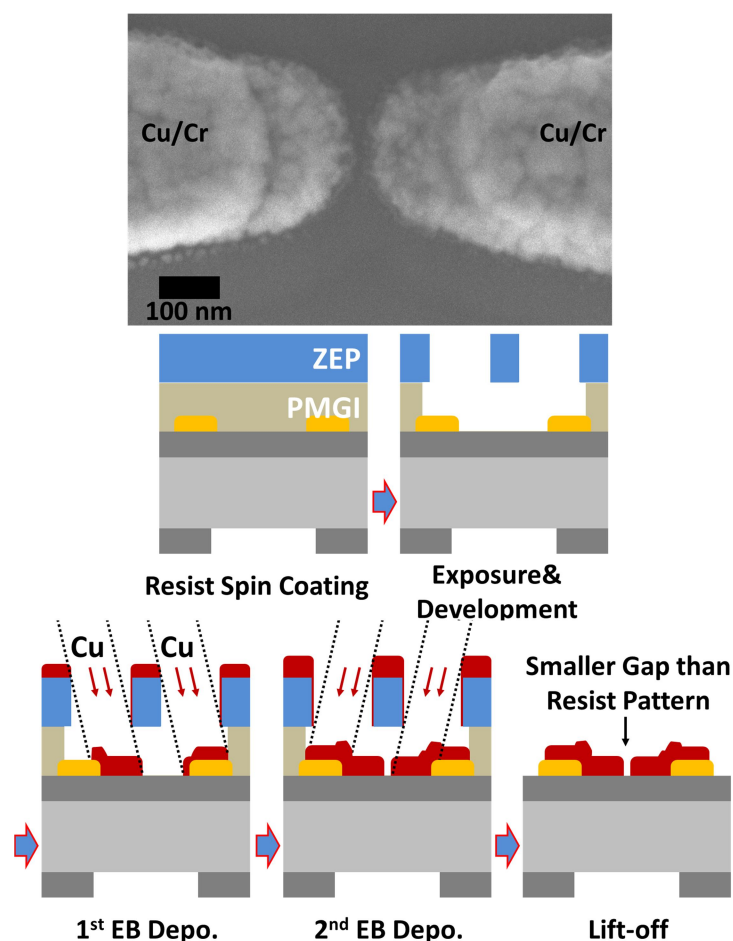


Fig.2.15 SEM image of Cu-Cu nano-gap patterned by double-layer resist & oblique angle EB deposition and schematics of TEM sample during preparation.

(3C) 単層レジスト+EB蒸着2回による異種電極ギャップ作製。2層レジスト時はPMGIの残留除去のためデスカムを行っていた。これによってレジストが削られるが、基板の置き場所などによって削れ具合にムラがある(100~200 nm 程度)。このムラが最終的なギャップ長制御を難しくしていたため、デスカム工程が必要ないZEP単層レジストによるEBリソグラフィを行った。また、NNジメチルホルムアミドによるCu電極の溶解が見られるため、アセトンではがせるZEP単層が望ましかった。設計通りのギャップが再現良くなる点、2回EBリソグラフィを行うことで異種電極構造の作製が行える点がこの手法の利点である。ZEP(520A, 150 nm)をスピコートし、EBリソグラフィで1つ目の電極のパターニングを行う。現像後密着層としてCrをEB蒸着後、電極材料のPtをEB蒸着する。NNジメチルホルムアミドによるリフトオフでPt電極が形成される。同様の工程を経てCu電極を堆積させる。Cu堆積後のリフトオフはNNジメチルホルムアミドではなくアセトンで行う。ただし、アセトンのみだとZEPがわずかに残るため、仕上げとしてNNジメチルホルムアミドに30秒程度浸ける。この工程による電極の変形などは見られない。また、電極堆積時には、先端部分のバリを防ぐため斜めから蒸着する。上記の工程を経て、Fig.2.16に示す微小ギャップを有する異種電極構造が完成する。

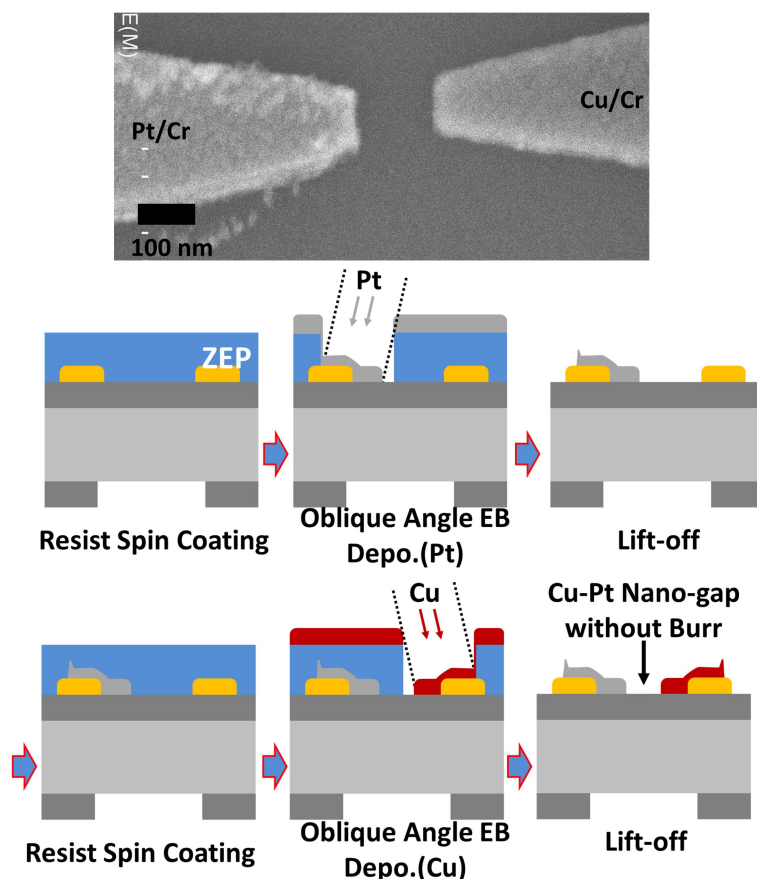


Fig.2.16 SEM image of Cu-pt nano-gap patterned by single-layerd resist & oblique angle EB deposition and schematics of TEM sample during preparation..

(4) SiN 観察窓作製のために裏面から KOH エッチングを行う。KOH 水溶液によって Si 基板は(111)面が露出するよう選択的に削れる。表面保護のために OFPR を塗布後 TEM サンプルマウント用のワックスでカバーガラスを固定する。その後治具を用いて、80℃の 25%KOH 水溶液で 7 時間程度エッチングし裏面の Si を除去する。エッチング後はアセトンに浸し OFPR・ワックス・カバーガラスを取り除く。アセトンのみだと OFPR がわずかに残るため、仕上げとして NN ジメチルホルムアミドに 30 秒程度浸す。20×20 mm 基板を 5×5 mm へ分割する。エッチングし基板を分割した後の試料を Fig.2.17 に示す。平面型 CBRAM 構造直下の Si 層を除去することで、電子線が透過可能な SiN 観察窓が形成される。

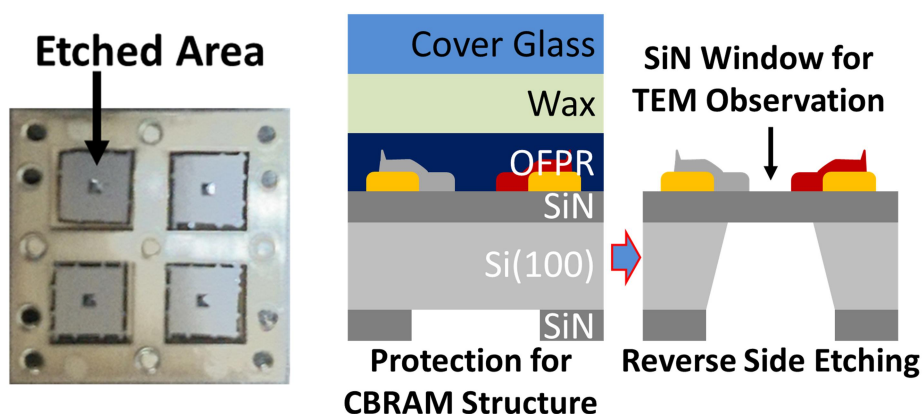


Fig.2.17 Reverse side photo of etched substrate and schematics of TEM sample during preparation

(5) 絶縁体層を堆積させる。メタルマスクを用いたスパッタリングで絶縁膜を堆積する。本研究では  $WO_x$  と  $MoO_x$  の 2 種類を用いている。Fig.2.18 は  $WO_x$  を堆積させた TEM 試料を示している。TEM 試料中心には観察用に SiN 観察窓が開いている。青い部分は  $WO_x$  が堆積されている。メタルマスクを用いて CBRAM 構造全体に堆積されているため、模式図の様に電極ギャップが絶縁膜で埋められている。

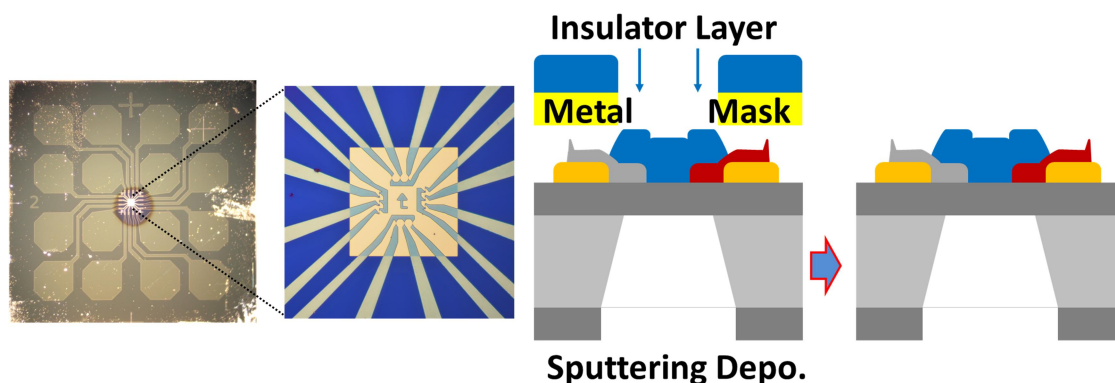


Fig.2.18 Top side photo after deposition of insulator layer and schematics of TEM sample during preparation.



## 2.4. 実験装置

作製した平面型 CBRAM 試料は Fig.2.19(a)に示す特殊なホルダを用いて TEM その場観察する。TEM 試料の 16 個ある Au コンタクトパッドはホルダの端子とインジウム粒を用いてコンタクトされる(Fig.2.19(b))。ホルダ先端部には 5×5 mm TEM 試料が裏向きに入る(Fig.2.19(c))。TEM 内での電気測定はホルダの端子とエナメル線で接続されている D-SUB25 ピン端子を通して行う(Fig.2.19(a))。

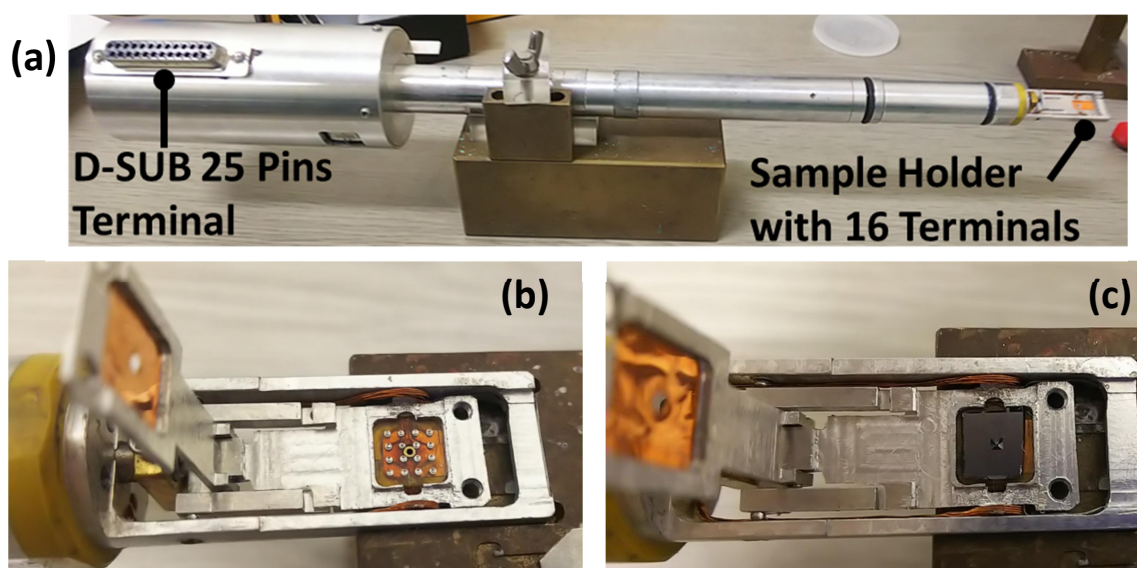


Fig.2.19 TEM holder for *in situ* TEM measurement. (a)whole image of holder. (b)sample holder (without TEM sample). (c)sample holder (with TEM sample).

Fig.2.20 にその場観察システムの構成を示す。使用する TEM は日本電子製 JEM2010 である。専用ホルダに入った CBRAM 試料は Keithley 製ソースメジャーユニット(SMU)2635A によって電気測定される。SMU の制御は GPIB によって接続された PC で行う。電気測定中の CBRAM は CCD カメラによって観察され、電気測定の結果とミックスされ録画される。観察システム全体の遅延は 33 ms 以下と見積もられており、CCD カメラのフレームレート(30 fps)からも録画の遅延は起きていないと考えられる。

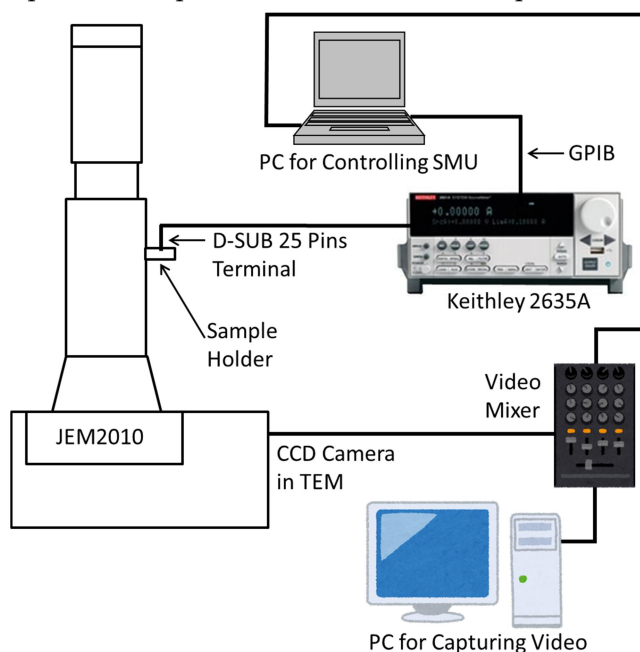


Fig.2.20 Schematics of *in situ* TEM measurement system

## 参考文献

1. 向井雅貴, 他, “モノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡”, *顕微鏡*, **48**(2), pp. 128 (2013)
2. 田中信夫, “収差補正 TEM/STEM の現状と今後の展望”, *顕微鏡*, **46**(3), pp. 175 (2011)
3. 下山宏, 藤田真, “電子銃・電子源 (前篇) -物理・光学的基礎-“, *顕微鏡*, **52**(3), pp. 160 (2017)
4. 糠谷圭吾, 藤田真, “電子銃・電子源 (後編) -真空技術と光学設計-“, *顕微鏡*, **53**(1), pp. 36 (2018)
5. 竹田精治, “環境制御・透過型電子顕微鏡の現状と展望”, *顕微鏡*, **43**(1), pp. 3 (2008)
6. 福嶋球琳男, 石川晃, “隔膜型環境制御試料室システム”, *顕微鏡*, **43**(1), pp. 9 (2008)
7. M. Arita, et al., “In situ transmission electron microscopy for electronics”, *The Transmission Electron Microscope - Theory and Applications*, Chapter 2, pp. 35 (2015)
8. Y. Hirose and H. Hirose, “Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films”, *Journal of Applied Physics*, **47**(6), pp. 2767 (1976)
9. 広瀬洋一, 他, “銀を含む As-S 系アモルファス半導体メモリー素子の作製法とその電気特性”, *電気学会論文誌 A*, **101**(6), pp. 30 (1981)
10. W. Sun, et al., “Understanding memristive switching via in situ characterization and device modeling”, *NATURE COMMUNICATIONS*, **10**, 3453 (2019)
11. R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories”, *nature materials*, **6**, pp. 833 (2007)
12. J. Radhakrishnan, et al., “Improving Post-Cycling Low Resistance State Retention in Resistive RAM With Combined Oxygen Vacancy and Copper Filament”, *IEEE Electron Device Letters*, **40**(7), pp. 1072 (2019)
13. G. Sassine, et al., “Hybrid-RRAM toward Next Generation of Nonvolatile Memory: Coupling of Oxygen Vacancies and Metal Ions”, *Advanced Electronic Materials*, **5**, 1800658 (2019)

14. Y. Sun, et al., "Cluster-Type Filaments Induced by Doping in Low-Operation Current Conductive Bridge Random Access Memory", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, pp. 29481 (2020)
15. I. Valov and T. Tsuruoka, "Effects of moisture and redox reactions in VCM and ECM resistive switching memories", *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 4131001 (2018)
16. U. Celano, et al., "Progressive vs. Abrupt reset behavior in Conductive Bridging devices: a C-AFM tomography study", Technical Digest of International Electron Devices Meeting 2014 (IEDM2014), pp. 351 (2014)
17. A. Belmonte, et al, "Analysis of the Excellent Memory Disturb Characteristics of a Hourglass-Shaped Filament in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu-Based CBRAM Devices", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **62**(6), pp. 2007 (2015)
18. Q. Liu, et al., "Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM", *Advanced Materials*, **24**, pp. 1844 (2012)
19. W. A. Hubbard, et al., "Nanofilament Formation and Regeneration During Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Resistive Memory Switching", *Nano Letters*, **15**, pp. 3983 (2015)
20. M. Kudo, et al., "Filament formation and erasure in molybdenum oxide during resistive switching cycles", *Applied Physics Letters*, **105**, 173504 (2014)
21. M. Arita, et al., "Switching operation and degradation of resistive random access memory composed of tungsten oxide and copper investigated using in-situ TEM", *Scientific Reports*, **5**, 17103 (2015)
22. Y. Yang, et al., "Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics", *Nature Communications*, **5**, 4232 (2014)
23. R. Ishikawa, et al., "In-situ Electron Microscopy of Cu Movement in MoO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bilayer CBRAM during Cyclic Switching", *ECS Transactions*, **89**, pp. 903 (2017)
24. S. Muto, et al., "Initialization process of Cu-based WO<sub>x</sub> conductive bridge RAM investigated via in situ transmission electron microscopy", *Japanese Journal of Applied Physics*, **59**, S11E01(2020)



### 3. CBRAM の初期化過程の観察

#### 3.1. はじめに

CBRAM がスイッチング動作を開始するためには、基本的に初期化が必要である。CBRAM の初期化は大電力注入によるフィラメント形成(いわゆるフォーミング)が良く行われる。CBRAM のスイッチング特性は初期化条件に依存するにもかかわらず、スイッチングに至るまでの初期化過程に関する議論はほぼない。本章での目的は初期化過程の詳細観察を通して、CBRAM のスイッチング開始(フォーミング)までに生じる現象を理解することにある。TEM 観察にあたり、素子破壊の防止及び CCD カメラの撮影速度限界(30 fps)を考えてゆっくりとした初期化を行い、スイッチングが始まるまでにどのような構造変化が起きているかを観察した。

3 章では Cu-WO<sub>x</sub> 系 CBRAM の初期化過程及びその後のスイッチ動作について議論を行う。特徴的な観察結果は、低抵抗化に伴う Cu の微小析出の出現とその増加である。また、初期化後のスイッチ現象に関する議論も行った。

#### 3.2. TEM 観察試料と測定手法

2.3(3B)に従い試料を作製した。Table 3.1 に Cu 電極作製条件を示す。それぞれ WO<sub>x</sub>(1)-(3) 試料と名付けた 3 種類の試料について述べる。Table 3.2 に各試料の初期パラメータを、Fig. 3.1 に初期状態の TEM 像を示す。TEM 観察試料は薄いほどきれいな像が得られるが、WO<sub>x</sub>(1)-(3)試料は電極が 80 nm、絶縁膜が 60 nm と本研究で使用した他の試料に比べて倍程度厚い。これは、初期化過程で生じる微小構造変化の観察を行いやすくするねらいがある。厚い電極を利用することで、先端部の Cu のみが抵抗変化動作に使われることが予想される。これにより電極全体で Cu が移動する大規模な構造変化を防いで、微小変化の観察が可能になると考えた。初期化過程の観察には両電極とも Cu の試料を使用した。初期化過程で印加する電圧の極性は常に同じであり、その際に生じる現象は対向電極の材料にはよらないことが予想されるためである。ゆっくりとした初期化は、複数回のスイープ電圧印加(スイープ速度~0.06 V/s)によって徐々に低抵抗化させることで実現した。

Table 3.1 Preparation condition of WO<sub>x</sub>(1)-(3) samples

Resist	ZEP/PMGI(300/300 nm)
Electrode	Cu/Cr(80/10 nm)
Method	Oblique angle EB depo.
Insulator	WO <sub>x</sub> (60 nm)

Table 3.2 Initial parameters of WO<sub>x</sub>(1)-(3) samples

Sample name	Initial resistance	Gap width
WO <sub>x</sub> (1)	479 MΩ	32 nm
WO <sub>x</sub> (2)	73.2 MΩ	57 nm
WO <sub>x</sub> (3)	103 MΩ	34 nm

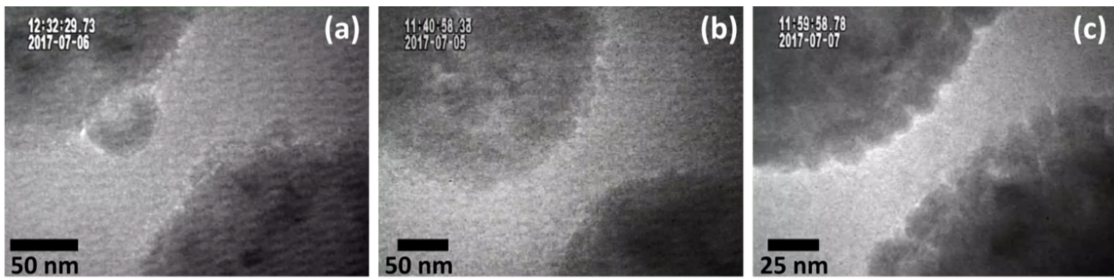


Fig.3.1. TEM images of CBRAM samples before measurements. (a)  $WO_x(1)$ , (b)  $WO_x(2)$ , and (c)  $WO_x(3)$  sample.

### 3.3. 観察結果

3種類ある観察試料は電極形状やギャップ幅の違いなどはあるものの、いずれにおいても初期化(低抵抗化)に伴う Cu の微小析出が観察された。 $WO_x(1),(2)$ 試料は電界が集中する一部分において Cu の析出が生じた。一方で、ギャップが狭く電極先端が緩やかな形状をとる  $WO_x(3)$ 試料ではギャップの広い範囲で Cu が薄く析出した。 $WO_x(3)$ 試料では初期化時に素子の破壊が起こらず、スイッチ動作の観察が行えた。

#### 3.3.1. $WO_x(1)$ 試料

Fig.3.2 にスイープ測定毎の抵抗値の変化を示す。スイープ電圧は 1.0 V から 3.4 V まで徐々に増加させ、最終的な最大電流値は 5  $\mu A$  となった。スイープ速度は $\sim 0.06$  V/s に設定した。抵抗値は測定毎に低下し、最終的に 479 M $\Omega$ から 249 k $\Omega$ へとなった。23 回目のスイープで急激な低抵抗化を見せ素子が壊れた。それまでの経過を Fig.3.3 に示す。

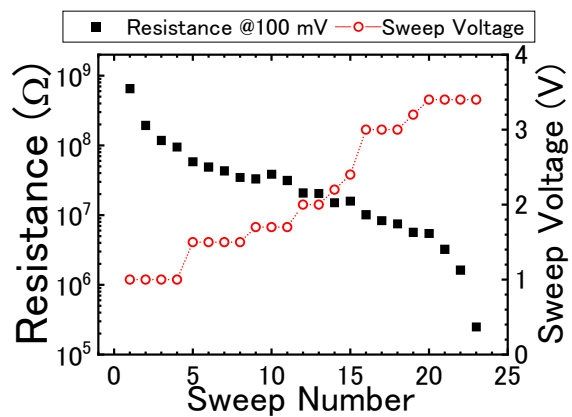


Fig.3.2 Resistance change of  $WO_x(1)$  sample over sweep voltage applications.

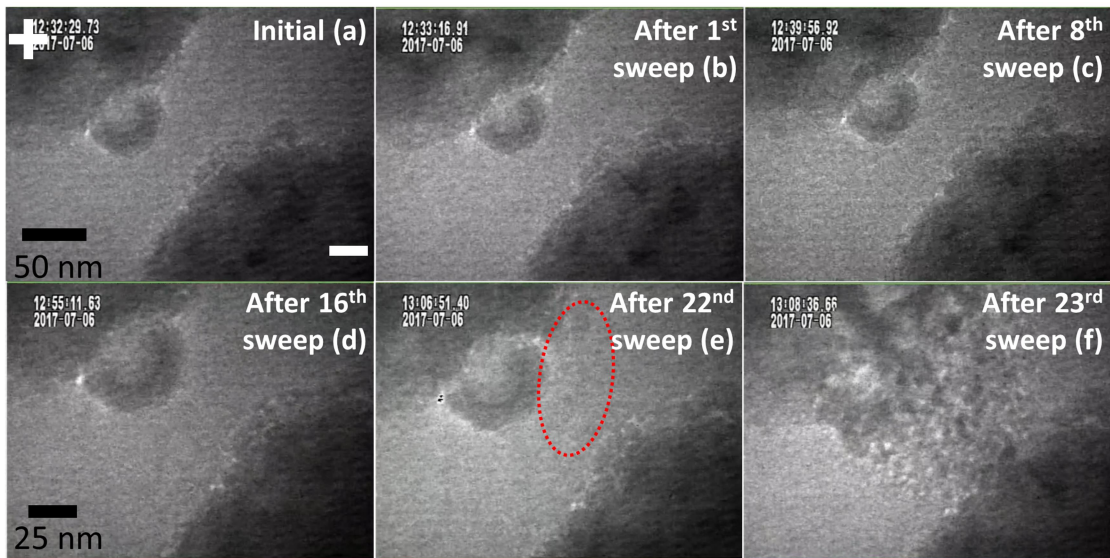


Fig.3.3 TEM images of  $WO_x(1)$  sample during measurements at (a) initial state, (b) 1<sup>st</sup>, (c) 8<sup>th</sup>, (d) 16<sup>th</sup>, (e) 22<sup>nd</sup>, and (f) 23<sup>rd</sup> sweep. Magnification was 40 k in (a) to (c), and 60k in (d) to (f). Red dotted area indicates Cu precipitation area.

$WO_x(1)$ 試料は 21 回目までに  $479 \text{ M}\Omega$ から  $3.23 \text{ M}\Omega$ へと低抵抗化した。Fig.3.3(a)-(e)に示す通り像変化は見られなかった。明確な構造変化が生じたのは Fig.3.3(e)に示す 22 回目のスイープ電圧印加時であった。その後 Fig.3.3(f)に示す 23 回目のスイープ時における破壊的な構造変化により試料は壊れた。Fig.3.4 に  $WO_x(1)$ 試料の 22 回目の電圧スイープ測定結果とその時の TEM 像を示す。

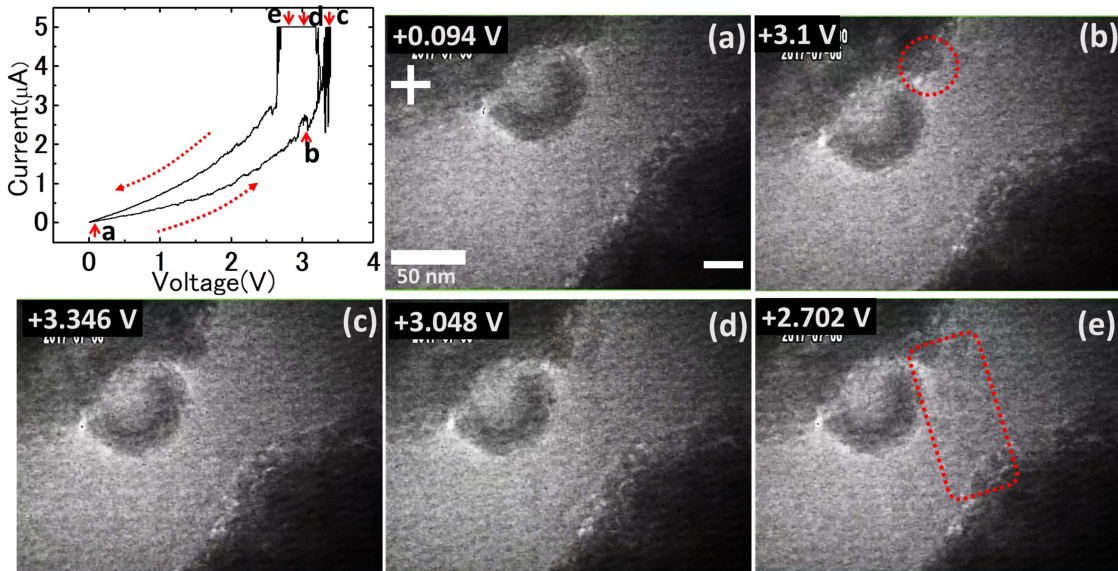


Fig.3.4  $I$ - $V$  characteristics and structure change of  $WO_x(1)$  sample in 22<sup>nd</sup> sweep. (a) to (e) in TEM images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph. Red dotted area indicates Cu precipitation area.

構造変化は陽極付近から始まった。3 V 近辺の電流値が乱れた点において、Fig.3.4(b)に示す部分で Cu の隆起が見られた。その後電圧印加を続けると、Fig.3.4(b)-(c)にかけ隆起はより大きくなった。その後電流は制限電流(5  $\mu$ A)に到達し、隆起部分と陰極とをつなぐ Cu の島状析出物が Fig.3.4(e)の通り観察された。島状析出物は陽極から陰極へとゆっくり成長し、そ析出はイオン移動度が低い場合の CBRAM のフィラメント成長モード<sup>[1]</sup>と似ていた。Fig.3.5 に析出した島状析出物を示す。5-10 nm 程度の大きさを持つ Cu の析出が複数個連なる形で電極間をつないでいることが分かる。Fig.3.4 の  $I$ - $V$  グラフを見ると(e)点を過ぎた後、2.6 V 付近で電流が急減する揮発的な挙動をしめしている。これは、島状析出物間をつなぐ微小なフィラメントが電圧印加をやめることで消失したためだと考えられる<sup>[2]</sup>。

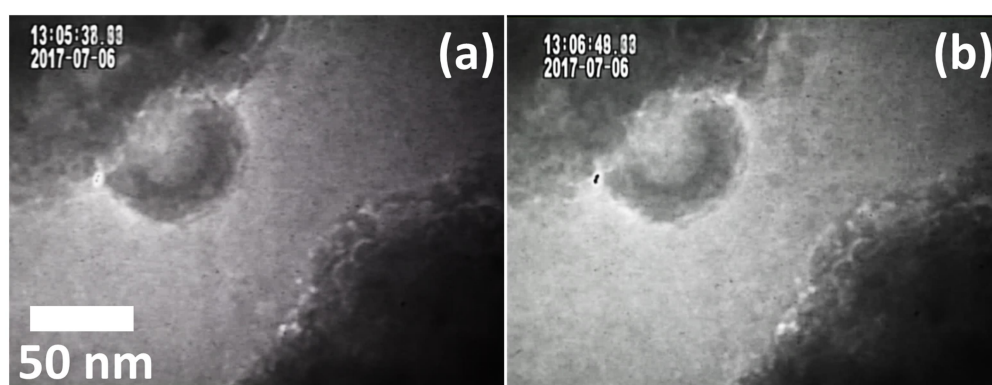


Fig.3.5 TEM images of  $WO_x(1)$  sample (a) before and (b) after Cu precipitation. 50 TEM images from video were averaged in one image.

### 3.3.2. $WO_x(2)$ 試料

Fig.3.6 にスイープ測定毎の抵抗値の変化を示す。スイープ電圧は 1.0 V から 3 V まで徐々に増加させ、最終的な制限電流は 7  $\mu$ A となった。スイープ速度は  $\sim 0.06$  V/s に設定した。1 回目の電圧スイープだけ 1~1.5 V/s と速かったので抵抗値が高く出ている。計 30 回のスイープ測定で、抵抗値は 73.2 M $\Omega$  から 1.07 M $\Omega$  まで低下した。Fig.3.7 に各測定時の試料の様子を示す。1-22 回目の測定までに抵抗値は 73.2 M $\Omega$  から 3.92 M $\Omega$  まで低下したが明確な像変化は無かった (Fig.3.7(a)-(c))。抵抗が急に低下する 23、24 回目陽極付近から Cu の析出が始まった (Fig.3.7(d))。その後は電圧スイープ毎に Cu の析出が成長し、30 回目の測定後は 20 nm 程度の Cu 析出がギャップ間に存在しているのが分かる (Fig.3.7(f))。  $WO_x(2)$  試料は 31 回目の

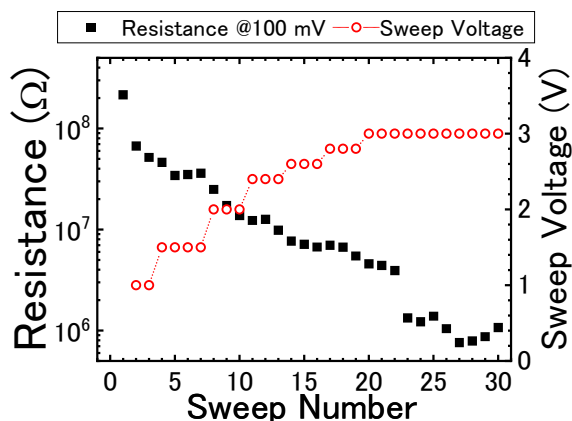


Fig.3.6 Resistance change of  $WO_x(2)$  sample over sweep voltage applications.



測定で  $\text{WO}_x(1)$  試料と同じように壊れた。ここでは 23、24 回目の測定における構造変化に注目して詳細に説明する。

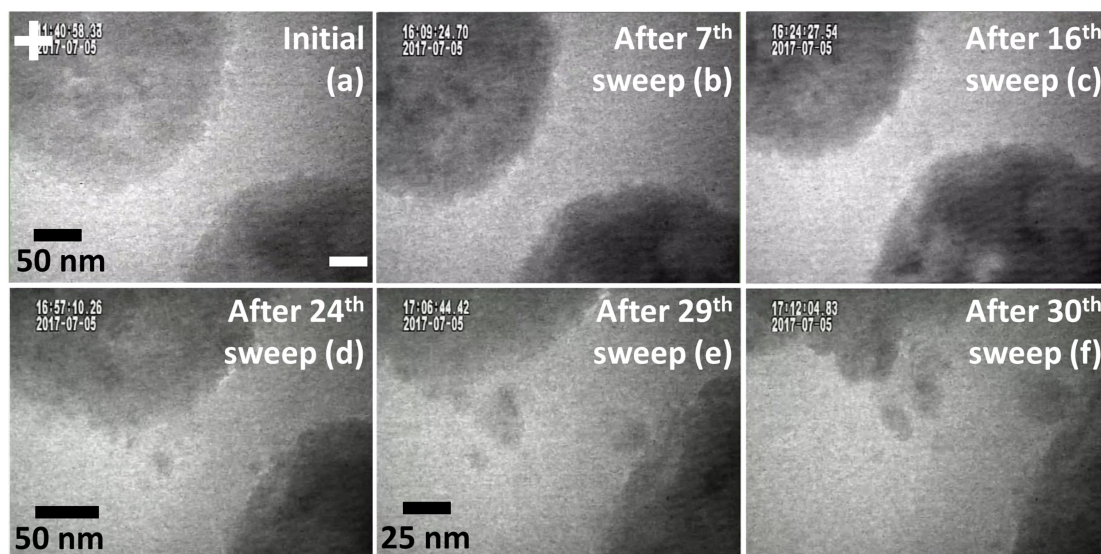


Fig.3.7 TEM images of  $\text{WO}_x(2)$  sample during measurement at (a) initial state, (b) 7<sup>th</sup>, (c) 16<sup>th</sup>, (d) 24<sup>th</sup>, (e) 29<sup>th</sup>, and (f) 30<sup>th</sup> sweep. Magnification was 30k in (a) to (c), 40k in (d) and 60k in (e) to (f).

Fig.3.8 に 23 回目の  $I$ - $V$  特性とそれに伴う構造変化の様子を示す。23 回目のスイープでは 2.4 V の段階で制限電流(5  $\mu\text{A}$ )に到達したが、Fig.3.8(a),(b)に示すように、それまでの過程で構造変化は見られなかった。その後電圧が 3.0 V に増加した段階で、Fig.3.8(c)に示す通り、陽極近傍に Cu の微小な析出が見られた。Fig.3.8(d),(e)に示すように、析出物はスイープの戻りで陽極側へと成長した。23 回目のスイープ出現した析出物は、続く 24 回目のスイープ測定によって大きくなった。Fig.3.9 に 24 回目の  $I$ - $V$  特性の結果とそれに伴う構造変化の様子を示す。23 回目のスイープで析出した陽極近傍の Cu 析出物は、2.3 V での電流急増時から成長を開始した(Fig.3.9(b),(c))。その後は陽極近傍の析出物が成長するとともに、陰極からも Cu の析出物が観察された(Fig.3.9(d),(e))。  $\text{WO}_x(2)$  試料においても  $\text{WO}_x(1)$  試料と同様に Cu の島状析出と成長が観察された。その後の測定では陽極側・陰極の析出物はどちらも陽極へ向かい成長して Fig.3.7(f)に至るが、31 回目の測定で素子が壊れた。  $\text{WO}_x(1)$ , (2) 試料は Cu の島状析出物形成後の測定で大電流が流れ、電極間に大量の Cu が析出し壊れるという点で共通している。破壊までに生じた現象は次の様に解釈ができる。いわゆるフォーミングによるフィラメント形成過程では、初めに Fig.3.5 や 3.7 に示すような島状析出物が生じ、それが導電パスとして大電流が伴うフィラメント形成の引き金になっていることが観察結果から推測される。この現象については 4,5 章でも言及される。

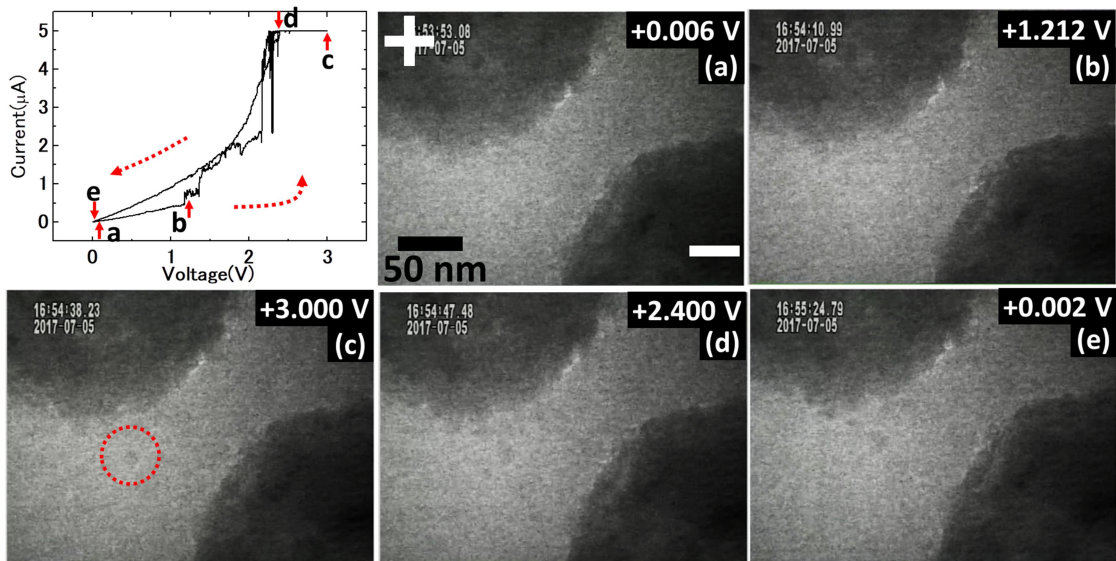


Fig.3.8  $I$ - $V$  characteristics and structure change of  $\text{WO}_x(2)$  sample in 23<sup>rd</sup> sweep. (a) to (e) in TEM images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph.

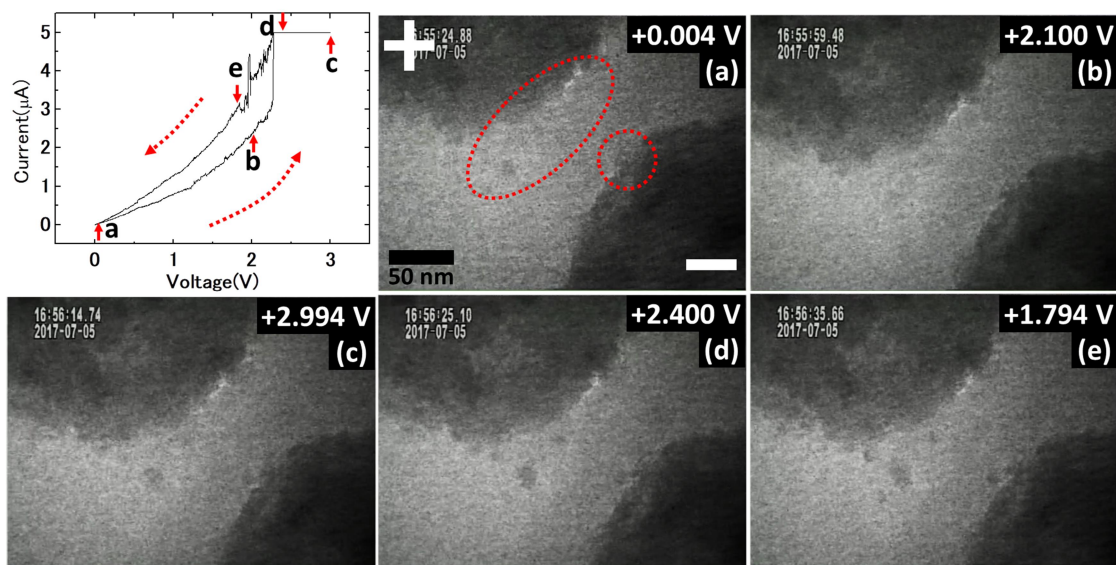


Fig.3.9  $I$ - $V$  characteristics and structure change of  $\text{WO}_x(2)$  sample in 24<sup>th</sup> sweep. (a) to (e) in TEM images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph.

### 3.3.3. WO<sub>x</sub>(3)試料

Fig.3.10 に WO<sub>x</sub>(3)試料のスイープ電圧測定結果を抜粋して示す。電圧スイープ速度は ~0.06 V/s である。1 回目の測定は比較的緩やかな抵抗変化を示し、抵抗値は 103 MΩ から 51 MΩ へと低下した(Fig.3.10(a))。緩やかな抵抗減少は 4 回目の測定まで続き、5 回目以降の測定では小さな電流ジャンプが見られるようになった(Fig.3.10(b), (c))。15 回目以降では電流ジャンプがより大きくなった(Fig.3.10(d)-(f))。一連の測定で抵抗値は 103 MΩ から 33.4kΩ へと段階的に低下した。これら一連の測定結果は Fig.3.11 にまとめた。詳細は後に Fig.3.12 と比較しながら説明する。

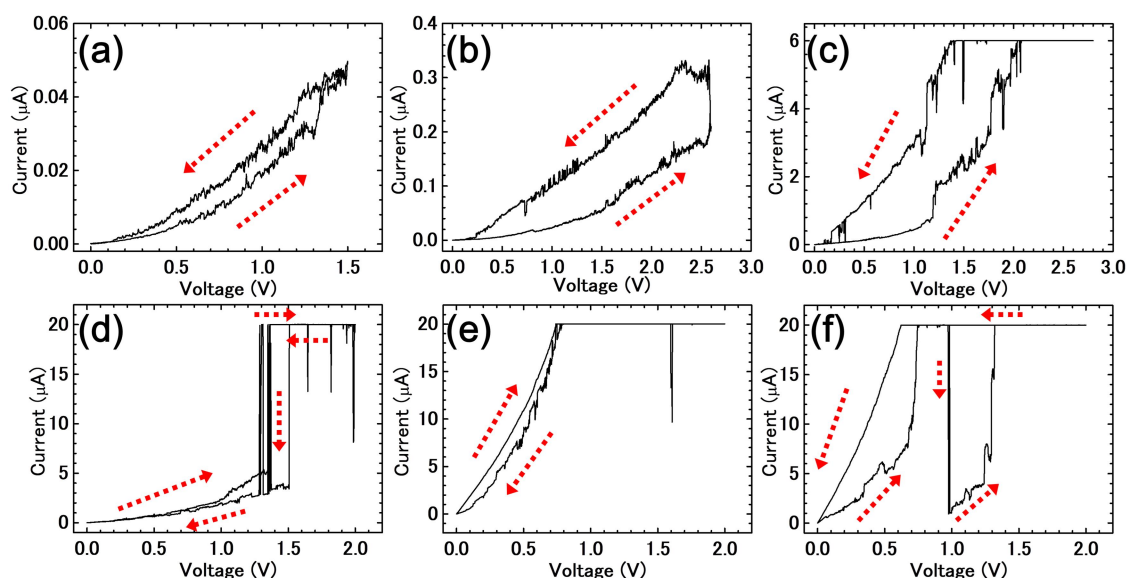


Fig.3.10 *I-V* characteristics of WO<sub>x</sub>(3) sample in (a) 1<sup>st</sup>, (b) 5<sup>th</sup>, (c) 10<sup>th</sup>, (d) 15<sup>th</sup>, (e) 21<sup>st</sup>, and (f) 24<sup>th</sup> sweep.

Fig.3.12 に測定時の TEM 像を示す。4 桁の抵抗減少があったにもかかわらず、フィラメント形成などの明確な像変化がなかった。ただし、Fig.3.12(a)と Fig.3.12(e)を比較すると、わずかだか電極間ギャップが広がっていることが分かる。ギャップは 34 nm(初期状態)から 44 nm(24 回測定後)へと広がった(Fig.3.11(c))。この現象は電圧印加によって Cu 電極が WO<sub>x</sub> 中へ溶け込んだことを示唆している。電極先端の構造変化は陽極(Fig.3.12 右下の電極)側が大きいため、電極ギャップの拡大は主に陽極が縮小したことによると考えられる。そのため、電気化学反応によって陽極が酸化し Cu 陽イオンとなって WO<sub>x</sub> 中へ溶けたと考えるのが妥当である。

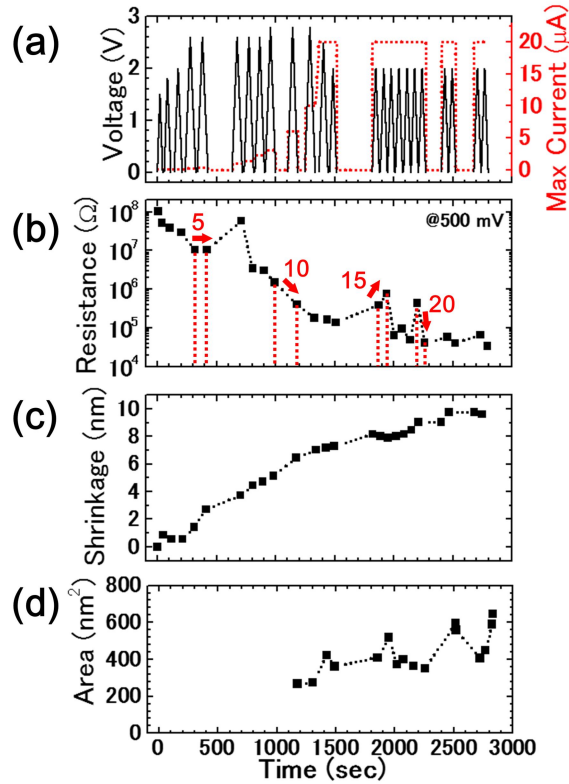


Fig.3.11 Summary of measurement results for  $\text{WO}_x(3)$  sample. (a) applied voltage and maximum current, (b) resistance change, (c) Cu electrode shrinkage width (amount of Cu dissolution), and (d) Cu precipitation area. Horizontal axis indicates measurement time.

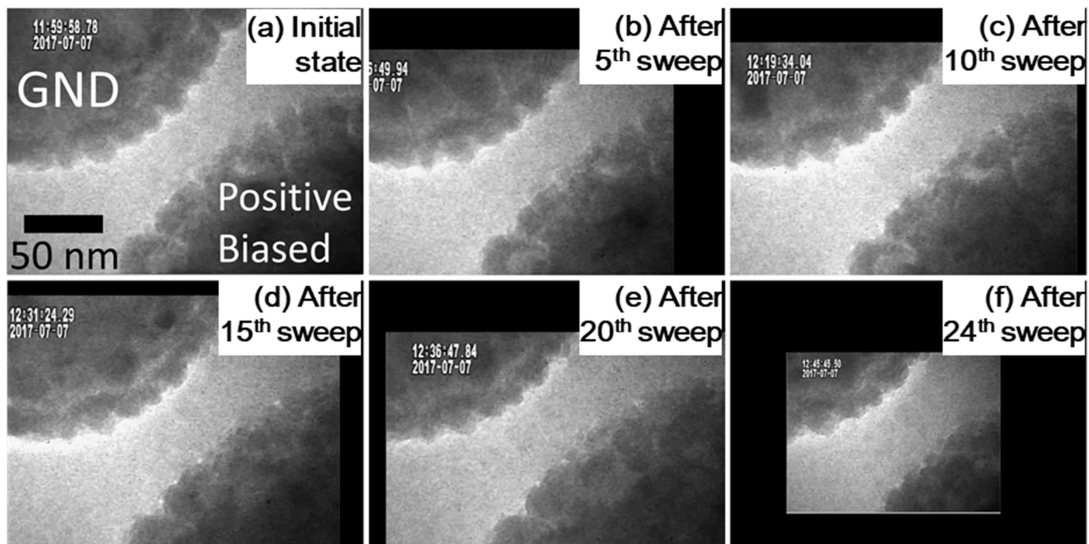


Fig.3.12 TEM images of  $\text{WO}_x(3)$  sample during measurement at (a) initial state, (b) 5<sup>th</sup> sweep, (c) 10<sup>th</sup> sweep, (d) 15<sup>th</sup> sweep, (e) 20<sup>th</sup> sweep, and (f) 24<sup>th</sup> sweep. All images were adjusted to magnification of 60 k.



抵抗減少と陽極縮小の他に、ギャップ部分で Cu の微小析出が観察された。Cu の微小析出が観察できるようになったのは 10 回目のスイープ測定から(Fig.3.11 の 1100 s から)で、Fig.3.10 (c)に示す電流の小さなジャンプが見られるようになった後であった。Fig.3.11(d)には、目視により求めた Cu 析出物の面積を示している。Cu 析出物の分布を Fig.3.13 に示す。析出初期段階では小さな塊が陰極(カソード)近辺に形成され、その個数が増えていった(Fig.3.13, 1173-1854 s)。その後、析出物が結合することで大きくなり、個数は減った。また、析出物自体がギャップ中心へと移動している様に見える(Fig.3.13, 1488-2158 s)。最終的にはいくつかの大きな析出物が観察できるようになった(Fig.3.13, 2158-2830 s)。

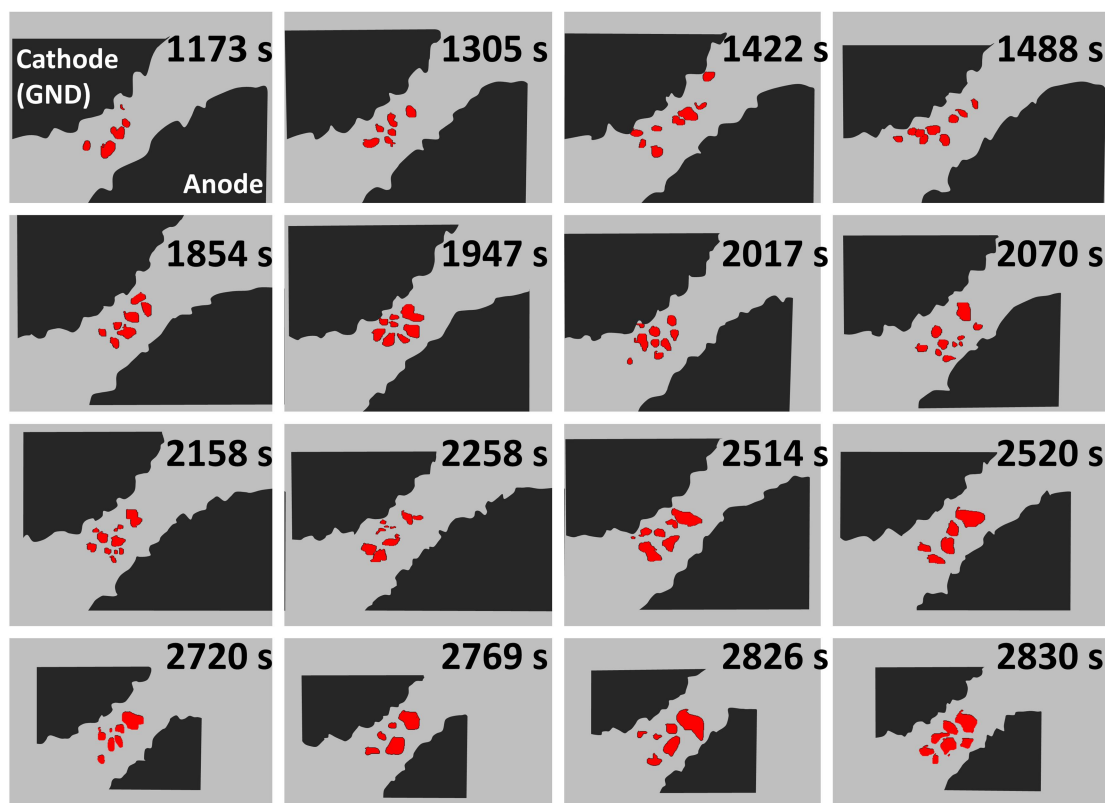


Fig.3.13 Precipitation dynamics of Cu nano-clusters in  $\text{WO}_x(3)$  sample. Time in upper right corner corresponds to a horizontal axis of Fig. 3.11.

Cu 電極先端部(100 nm 幅)が後退した(溶けた)と仮定すると、100 nm(幅)×10 nm(後退量)×80 nm(Cu の厚み) $=8 \times 10^4 \text{ nm}^3$  の Cu が  $\text{WO}_x$  へ溶けたことになる。最終的に観察された Cu の析出面積は $\sim 620 \text{ nm}^2$  であるので、仮に全量が析出したと考えると Cu 析出の厚みは 100 nm を超えるが、これは現実と合わない。そのため、TEM 観察できない程度の Cu の微小析出の存在や Cu が薄く広範囲に拡散していることが予想される。平面型という素子の構造上、ギャップ部以外にも  $\text{WO}_x$  が堆積されている(Fig.2.8)ためギャップ外への広い拡散が生じたと考えられる。

WO<sub>x</sub>(3)試料は電極先端形状が WO<sub>x</sub>(1), (2)試料に比べて平坦であり、電界が一部分に集中しにくい構造になっている(Fig.3.1)。これにより、Fig.3.4(e), (f)や Fig.3.7(d)-(f)に示す局所的な Cu の析出とその後の試料破壊が起きず、全体的に薄く Cu が析出(Fig.3.13)する初期化が実現できたと考えられる。破壊的な構造変化が生じなかったため WO<sub>x</sub>(3)試料では測定中に抵抗スイッチ動作の観察が行えた。十分な量の Cu の供給がされたためか、スイープ電圧測定の後半(Fig.3.11(b)15 回目)からは高抵抗と低抵抗を繰り返すユニポーラ動作に似た挙動が見られた。Fig.3.14 に 18-20 回目の電圧スイープ測定時の *I-V*特性を示す。18 回目は低抵抗化、19 回目は高抵抗化、20 回目は低抵抗化したが、明確な構造変化は無かった。

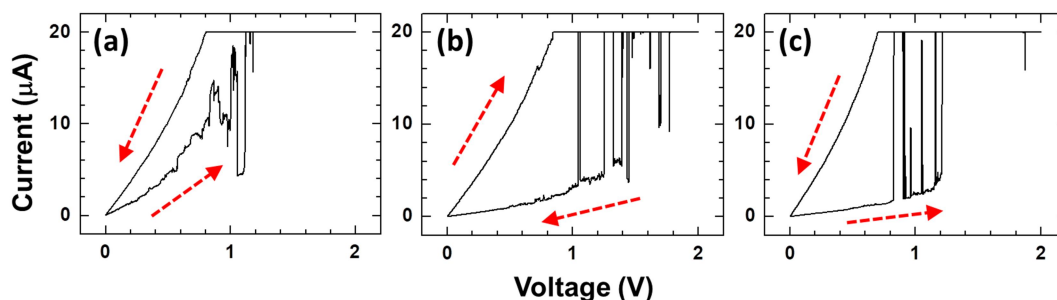


Fig.3.14 *I-V* characteristics of WO<sub>x</sub>(3) sample showing a unipolar-like switching at (a) 18<sup>th</sup>, (b) 19<sup>th</sup>, and (c) 20<sup>th</sup> sweep.

計 24 回の電圧スイープによる初期化(Fig.3.11)の後に、Fig.3.15 に示すバイポーラスイッチング測定を行った。Fig.3.16 にバイポーラスイッチングサイクル時の TEM 像を示す。抵抗値が比較的安定している前半部分(Fig.3.15(a), (b))では TEM 像に大きな変化は見られなかった(Fig.3.16(a), (b))。この段階では、ほぼ構造変化がないことから酸化還元反応による微小フィラメントの形成破断によるスイッチ動作だと考えられる。12-16 回目のスイッチで低抵抗値が高抵抗化(リセット不良)するが、印加電圧を大きくすることで持ち直している(Fig.3.15(c))。ただし、ここから TEM 像に変化が見え始め(Fig.3.16(c))、20 回目以降ではスイッチ毎に大規模な構造変化が観察されるようになった(Fig.3.16(d))。リセット不良後から、スイッチ動作が大電流とそれに伴うジュール熱による破壊的なものとなったことが予想される。そのまま測定を続けると抵抗変化比の悪化(高抵抗値の劣化)が生じ(Fig.3.15(d))、最後にはスイッチしなくなった。電極形状が変わるほどの大規模な構造変化により、析出した Cu が元に戻らなくなったためだと解釈できる(Fig.3.16(d)-(e))。

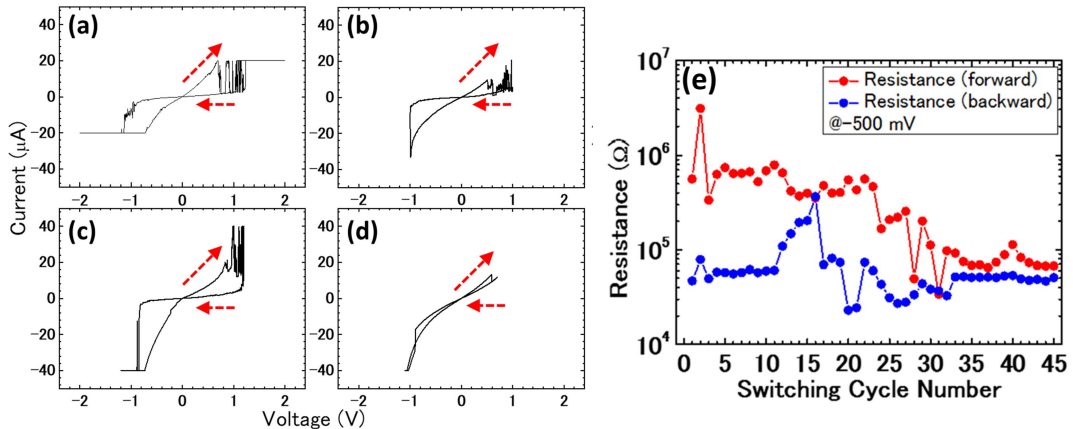


Fig.3.15 Bipolar switching characteristics of  $\text{WO}_x(3)$  sample at (a) 1<sup>st</sup>, (b) 10<sup>th</sup>, (c) 20<sup>th</sup>, and (d) 45<sup>th</sup> switching. Resistance changes of all bipolar switching cycles of  $\text{WO}_x(3)$  sample are summarized in (e).

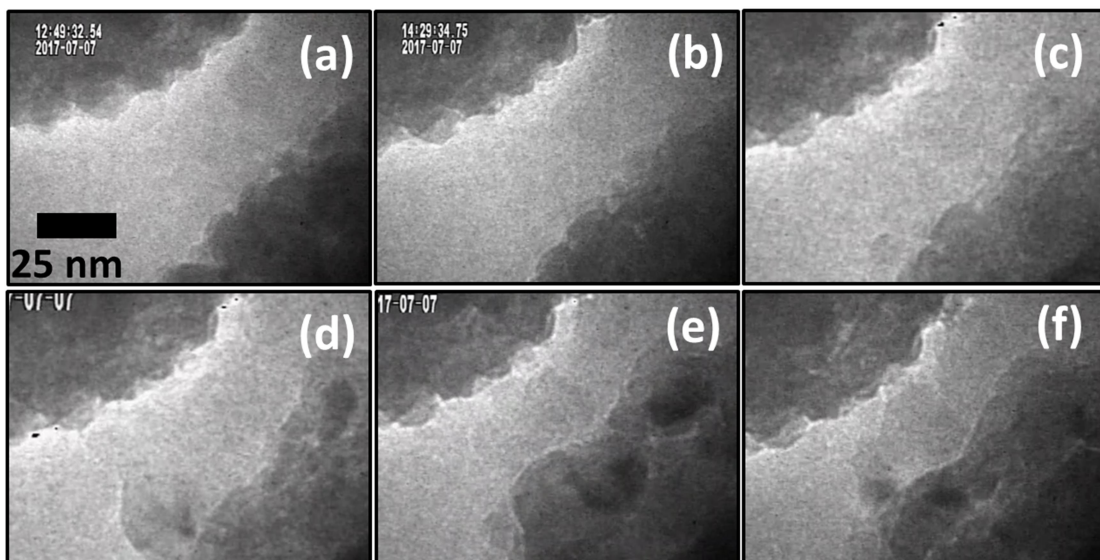


Fig.3.16 TEM images of  $\text{WO}_x(3)$  sample during bipolar switching cycles after (a) 1<sup>st</sup>, (b) 9<sup>th</sup> (c) 19<sup>th</sup> (d) 20<sup>th</sup>, (e) 30<sup>th</sup>, and (f) 40<sup>th</sup> switching. All images were captured in a high resistance state (red polots in Fig.3.15(b)).

### 3.4. 構造変化に関する考察

#### 3.4.1. 初期化過程とユニポーラの動作

観察した低抵抗化過程は、通常のフォーミングを時間的に引き延ばした緩やかなフォーミング(初期化)の再現を目的としている。 $\text{WO}_x(1)-(3)$ 試料ではある程度低抵抗化( $\sim 10^6 \Omega$ )して初めて構造変化が観察でき、低抵抗化に伴いギャップ間に島状の析出物が見られるようになるという点で共通していた。ここでは、初期化過程で壊れず、抵抗スイッチ動作が観

察できた  $\text{WO}_x(3)$  試料を代 Table 例として話を進める。Fig.3.17 に今回の抵抗変化原理の概念図を示す。素子破壊を防ぐために複数回のスイープ電圧印加測定を行い、ゆっくりと抵抗変化させた結果、Fig.3.13 に示すような Cu 析出物がギャップ部に分散している構造が形成された(Fig.3.17(1))。この構造は、フォーミングフリー特性を示す CBRAM の構造<sup>[3, 4]</sup>によく似ており、今回の観察倍率では抵抗変化時の明確なフィラメント形成は確認できなかった。実験系の抵抗値(1.9 k $\Omega$ )を考慮しても、測定全体を通した素子の抵抗値が量子化抵抗(12.7 k $\Omega$ )より大きいと、完全なフィラメントが電極同士をつないでいるとは考えられない<sup>[5]</sup>。Fig.3.12 に示す TEM 像ではフィラメントのコントラストは見えないが、低抵抗状態の保持時間が少なくとも数十秒はある。セット時の制限電流 40  $\mu\text{A}$  程度だと TEM 観察ではフィラメントが見えないもの、低抵抗状態が安定して保存されることが報告されている<sup>[6]</sup>ため、Cu の析出物間をつなぐフィラメントで抵抗変化が生じていることが考えられる(Fig.3.17 (2))。Cu の析出物間距離は 10 nm 以下であるので、抵抗変化に太くて長いフィラメントが必要ないこともフィラメントが TEM 観察できなかった原因だと考えられる。析出物間をつなぐフィラメントの存在は、Fig.3.10(d)-(f)や Fig.3.14(a)-(c)に示す不安定な電流の振動によっても示唆される。Au/SiON:Ag/Au 構造の TEM その場観察結果<sup>[2]</sup>によると、0.1  $\mu\text{A}$  程度の低い動作電流ではギャップ間の銀ナノ粒子と電極間にナノスケールの微小フィラメントが形成するものの、すぐに破断してしまうため揮発的なスイッチング動作を見せる。それに似たような微小フィラメントの形成(酸化還元反応)・破断(ジュール熱)の繰り返しが、Fig.3.10(d)-(f)や 3.14(a)-(c)に示す電流の振動を生んでいると考えられる(Fig.3.17(2)-(3))。また、このようなフィラメントの形成破断が、Fig.3.14 に示すユニポーラ的動作の起源にもなっていると考えられる。Fig.3.17(4)に示す、一般的な初期化過程で生じるフィラメント形成は  $\text{WO}_x(3)$  試料では観察されなかった。フィラメント形成に失敗し、大電流の伴う Cu の大量析出で壊れた  $\text{WO}_x(1),(2)$  試料が Fig.3.17(4)に対応する。今回の CBRAM 試料は両電極とも Cu であるため、一般的な CBRAM に存在する材料による非対称性は存在しない。ただし、Fig.3.11 に示す初期化過程では印加電圧の極性は常に正であり、電極形状の変化も陽極側でのみ生じている。そのため、一般的な構造の CBRAM であっても、Cu を絶縁体内部に十分拡散させることでユニポーラ動作させることが可能だと考えられる。現に、意図的に Cu や Ag を絶縁体内に拡散させた CBRAM ではユニポーラ動作の報告例がある<sup>[3, 4]</sup>。

### 3.4.2. バイポーラスイッチング動作と劣化

初期化後のバイポーラスイッチング動作は一般的な電圧極性(セットが正、リセットが負)とは逆であった(Fig.3.15)が、上記で説明した微小フィラメントによる不安定な電流振動により極性の反転が生じたと考えられる。仮に太いフィラメントが形成した場合は、通常の極性でのスイッチング動作が期待される。

今回使用した CBRAM 試料は両電極とも Cu であるが、一般的な CBRAM 構造であっても複数回スイッチング動作を繰り返すと同様の構造になり得ることが報告されている<sup>[7]</sup>。Fig.3.18 に一般的な構造の CBRAM におけるスイッチング動作モデルを示す。これはイオ

ン移動度と酸化還元速度の両方が速い場合の模式図である[1]。初期状態の Cu 電極に正電圧を印加することでフィラメントが Pt 電極(陰極)から Cu 電極(陽極)に向かって形成する。その際のフィラメント形状は Cu 電極に向かう円錐状となることが予想される[1]。その後印加電圧の極性を変えてリセットさせるが、フォーミングで形成されたフィラメントが完全に消滅するわけではない。リセット動作では Fig.3.18 に示すように、フィラメント狭窄部(Cu 電極/フィラメント界面)の微小領域でフィラメントが破断すると考えられている。つまり 2 回目以降のスイッチング動作は「Cu 電極/WO<sub>x</sub>/Cu フィラメント先端部」で生じるため、実質的に Cu 同種電極の CBRAM となる。これにより、Cu 同種電極におけるバイポーラ動作の観察は、2 回目以降のセット動作以降、または複数回スイッチ後の劣化した CBRAM を観察しているといえる。

特性劣化に付随する構造変化は、バイポーラスイッチング測定時 12-16 回目のリセット不良(Fig.3.15)以降急速に大きくなる。その際、Fig.3.15(c)正電圧側で示す電流の振動とともに、陰極からの析出(酸化還元反応)だけでなく、陽極からも Cu の析出が見て取れた。これは酸化還元反応による構造変化に加えて、熱やエレクトロマイグレーションによる Cu 移動が破壊的な構造変化を生み、それにより CBRAM の特性が劣化することを示唆している。

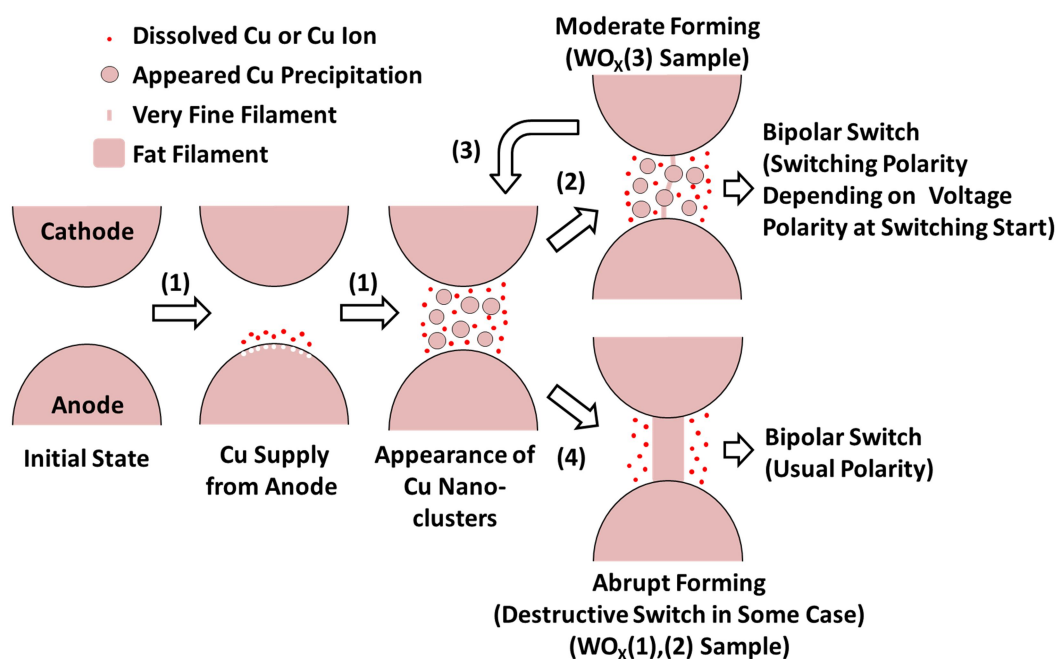


Fig.3.17 Schematics of initialization (forming) processes and switching modes after forming observed in WO<sub>x</sub>(1)-(3) samples. (1) Gradual resistance decrease and formation of Cu nano-clusters caused by successive voltage applications. (2) A moderate forming by very fine filaments bridging Cu nano-clusters. (3) An unipolar-like reset. (4) A usual (abrupt) forming with a fat filament.



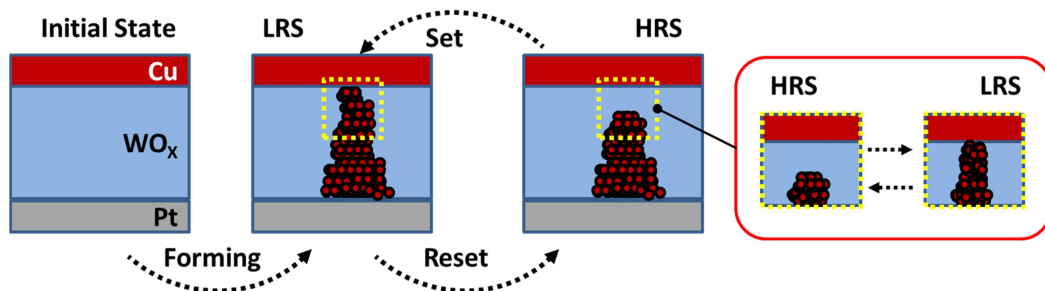


Fig.3.18 Switching model of Cu/WO<sub>x</sub>/Pt stacked CBRAM. A formed filament has the narrowest point near the Cu electrode and the filament ruptures at this point. Then, switching operation after forming is equivalent to that of Cu/WO<sub>x</sub>/Cu stacked CBRAM.

### 3.5. まとめ

3章では CBRAM に対して複数回のスイープ電圧印加による初期化を行った結果を示した。結果を示した 3 つの試料はいずれも低抵抗化に伴いギャップ間に Cu の微小析出が生じるという点で共通していた。電極先端形状の違いで、電界が一部分に集中するか均一にかかるかが決まり Cu 微小析出の生じ方が変わることが観察結果から予想された。電極形状から電界集中箇所が生じることが予想される WO<sub>x</sub>(1),(2)試料では、初期化過程で明瞭な Cu の微小析出が生じた。これらの局所的な Cu の島状析出が導電パスとなり、フォーミングによる太いフィラメント形成が引き起こされると予想される。他試料に比べて平坦な電極形状をもつ WO<sub>x</sub>(3)試料ではギャップ間で電界が均一に生じることが予想される。そのため、初期化過程を通して大きな構造変化は無く、ギャップ領域全体にかけて淡いコントラストの Cu 微小析出が徐々に増加してゆく様子が観察された。大きな構造変化がなかった WO<sub>x</sub>(3)試料では抵抗スイッチ動作が観察できた。ただし本研究における観察倍率(~50 k)では、一般的な CBRAM の動作モデルから予想されるフィラメントは観察されず、Cu 微小析出間をつなぐ微細なフィラメントの形成/破断によって動作していることが示唆された。安定したスイッチ動作の観察は 10 回程度にとどまり、以降は抵抗変化比が劣化していった。それに伴い Cu の大量析出や大電流による電極形状の大きな変化が観察された。初期化過程における WO<sub>x</sub>(3)試料の電極形状変化から、初期化時に大量の Cu が絶縁膜へ導入され広範囲に拡散したことが分かっている。この大量に導入された Cu が CBRAM の特性を急速に劣化させたと考えられる。まとめると、3章では[1]CBRAM の初期化(フィラメント形成)の前段階として Cu の微小析出が生じている可能性があること、[2]初期化による絶縁膜への Cu 導入が CBRAM のスイッチ動作開始に必要であり安定したスイッチ動作には大規模な構造変化が伴わないこと、[3]絶縁膜への Cu の大量導入は CBRAM のスイッチ特性を劣化させてしまうこと、が TEM 観察結果から示された。

## 参考文献

1. Y. Yang, et al., "Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics", *Nature Communications*, **5**, 4232 (2014)
2. . Wang, et al, "Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing", *Nature Materials*, **16**, pp. 101 (2017)
3. G. Du, et al., "Stable nonpolar resistive switching characteristics in Cu/Cu-dispersed ZrO<sub>2</sub>/Pt memory devices", *Applied Physics Letters*, **110**, 093507 (2017)
4. S. Lee, et al., "Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching characteristics in ZnO thin films", *Journal of Applied Physics*, **108**, 076101 (2010)
5. S. Tappertzhofen, et al., "Modeling of Quantized Conductance Effects in Electrochemical Metallization Cells", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **14**(3), pp. 505 (2015)
6. M. Kudo, et al., "Visualization of Conductive Filament during Write and Erase Cycles on Nanometer-scale ReRAM Achieved by in-situ TEM", *Proceedings of 7<sup>th</sup> International Memory Workshop (IMW2015)*, doi: 10.1109/IMW.2015.7150312 (2015)
7. M. Arita, et al., "Switching operation and degradation of resistive random access memory composed of tungsten oxide and copper investigated using in-situ TEM", *Scientific Reports*, **5**, 17103 (2015)

## 4. デジタル/アナログ特性を持つ CBRAM の観察

### 4.1. はじめに

CBRAM のスイッチ特性は、急峻な抵抗変化を見せるデジタル特性と緩やかな抵抗変化を見せるアナログ特性の 2 種類に大別できる。デジタル特性は通常のデジタルメモリ素子、アナログ特性はシナプス素子などへ応用が期待されている。このふたつの特性は、材料、構造、測定条件(動作条件)などによって変わる。今回は構造と測定条件を同一にしたうえでスイッチ特性の違いを実現するため、絶縁体を変更した CBRAM を用いている。材料によってどちらの特性が得られるか(得られやすいか)が決まっているが、なぜスイッチ特性の違いが生じるかは議論の余地が多い。ここでは、急峻なデジタル的スイッチングを見せる Cu-WO<sub>x</sub>系と、緩やかなアナログ的スイッチングを見せる Cu-MoO<sub>x</sub>系の 2 種類に対する観察結果をまとめ、スイッチ特性の違いについて議論を行う。

### 4.2. デジタル特性 CBRAM (Cu-WO<sub>x</sub> CBRAM の例)

Cu-WO<sub>x</sub>-Cu 構造 CBRAM(スパッタ堆積電極、WO<sub>x</sub>(4)試料)と Cu-WO<sub>x</sub>-Pt 構造 CBRAM(EB 蒸着電極、WO<sub>x</sub>(5)試料)の 2 種類の結果について述べる。いずれの試料も Cu フィラメントの成長が伴う急峻な低抵抗化が見られた。WO<sub>x</sub>(4)試料はスパッタリングによって電極を作製しているため、初期状態でギャップ間に Cu が拡散している。つまり、3 章で示した初期化をすでに行っている状態から測定を始めたと考えることができる。一方で WO<sub>x</sub>(5)試料ではギャップ間に Cu の分散は存在せず初期抵抗も高かった。そのため、3 章で示した初期化過程を経た後にフィラメント形成が観察された。興味深いことに、どちらの試料も電流が急増し低抵抗化した瞬間にはほぼ構造変化が見られず、抵抗変化に遅れてから明確な構造変化が観察された。

#### 4.2.1. WO<sub>x</sub>(4)試料

2.3(3A)に従って作製した試料の観察結果を示す。Table 4.1 に電極作製条件を示す。

WO<sub>x</sub>(4)の初期状態の TEM 像を Fig. 3.1 に示す。ギャップは 200 nm 程度あるが、スパッタによる回り込み(Fig. 2.13)で先端部分がなだらかになっているため厚みが薄い。また、ギャップ部に分散した Cu により初期抵抗が 499 kΩと低かった。

Table 4.1 Preparation condition of WO<sub>x</sub>(4) sample

Resist	ZEP/PMGI(300/300 nm)
Electrode	Cu/TiN/Ti(30/5/5 nm)
Method	Sputtering
Insulator	WO <sub>x</sub> (30 nm)

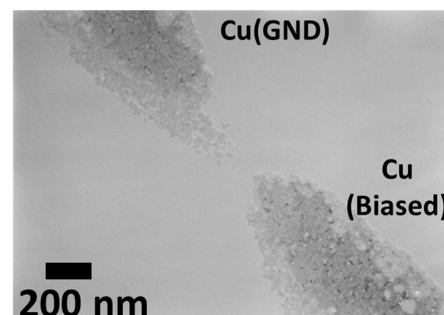


Fig. 4.1 TEM image of the initial state of WO<sub>x</sub>(4) sample.



Fig.4.1 に示す左上の電極をグラウンドとして、右下の電極に電圧を印加して電気測定(スイープ速度:0.3~0.4 V/s)を行った。また、急激な電流上昇による素子破壊を防ぐために少しずつ電圧と電流値を増加させて測定した。その結果、3章に示すような緩やかな低抵抗化を経ずに、フィラメント成長を伴うデジタル的な低抵抗化が観察された。

1~11 回目の  $I$ - $V$  測定の結果を Fig.4.2 に示す。電圧は 0.5 V から 1.8V まで徐々に増やしている。11 回目の測定時に少し高抵抗化したが、それに伴う CBRAM の構造変化は観察されなかった。1-11 回目ではほぼ抵抗が変わらず、3章に示した初期化過程を経ていないことが分かる。これは前述したように、スパッタリングによりギャップ部に Cu が分散した構造になっているためだと考えられる。WO<sub>x</sub>(4) 試料は 12 回目の測定において Fig.4.3 に示す通り、フィラメント成長を伴う急峻な低抵抗化(セット動作)が生じ、抵抗値は 420 k $\Omega$  から 31.9 k $\Omega$  へと低下した

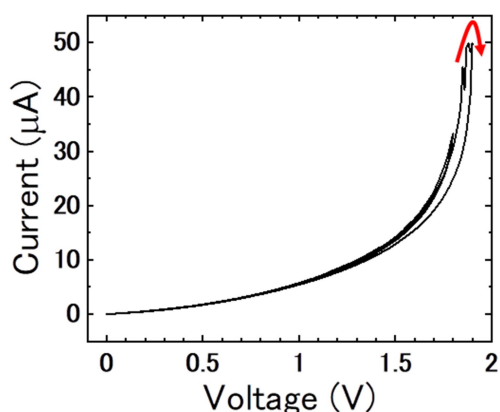


Fig.4.2  $I$ - $V$  characteristics of 1<sup>st</sup> to 11<sup>th</sup> sweep of WO<sub>x</sub>(4) sample.

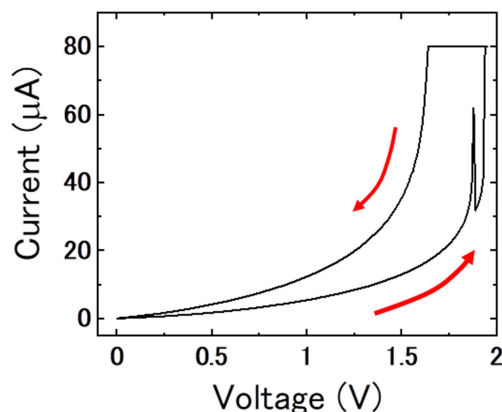


Fig.4.3  $I$ - $V$  characteristics of 12<sup>th</sup> sweep of WO<sub>x</sub>(4) sample.

Fig.4.4 に WO<sub>x</sub>(4) 試料のセット時における構造変化の様子を示す。特に目立った変化は 2 点あった。陰極から陽極へのフィラメント成長と、それに伴う陽極のコントラスト変化である。Fig.4.3 に示す 12 回目の電圧スイープ測定では 1.8 V 程度から急激な電流増加を見せたが、その瞬間には構造変化は見られなかった。Fig.4.4(a)と(b)の比較から、コンプライアンス電流(80  $\mu$ A)に到達する直前であっても TEM 像に大きな変化がないことが見て取れる。フィラメントの成長はコンプライアンス電流に到達してから生じた。戻りの電圧スイープ時の TEM 像である Fig.4.4(c)-(e)にかけて、フィラメントが陰極から陽極に向けて成長しているのが見て取れる。その際に陽極のコントラストが薄くなっているのも分かった。Fig.4.5 はスパッタ試料のフィラメント成長前後の TEM 像である。陽極の Cu が密度を減らし、粒状になったことがわかる。これはフィラメントが陽極の Cu によって形成されたことを示唆している。ただし、今回の電極構成は両極とも Cu であるためエレクトロマイグレーションによる Cu 移動の可能性が排除できない。

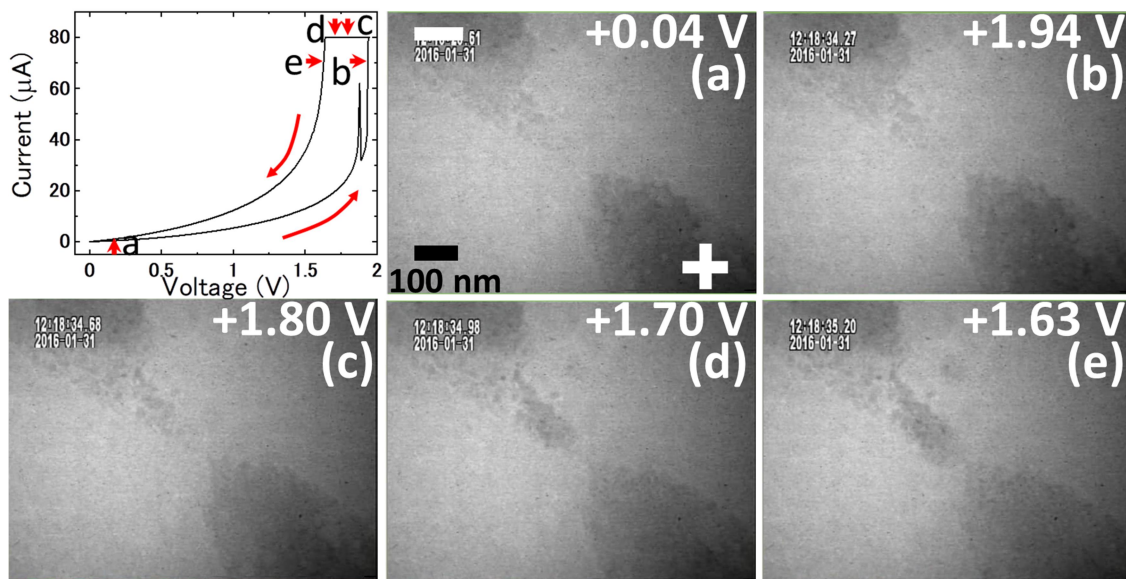


Fig.4.4 TEM images of  $\text{WO}_x(4)$  sample during SET (12<sup>th</sup> sweep). (a) to (d) in images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph.

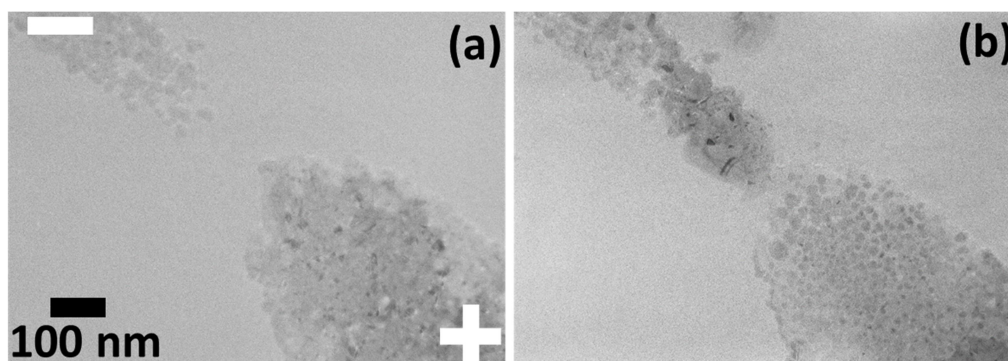


Fig.4.5 TEM images of (a) before and (b) after of SET in  $\text{WO}_x(4)$  sample.

1回目のセット後、 $\text{WO}_x(4)$ 試料に対して負電圧印加を行い高抵抗化(リセット)を試みたが再び低抵抗化(セット)し、抵抗値が  $2.5 \text{ k}\Omega$  とさらに低下した。これは両電極とも Cu であり印加電圧の極性による特性の差が出にくい(正負どちらの電圧でもセット・リセット可能)ことや、太すぎるフィラメントのためリセットできなかったことが原因だと考えられる。Fig.4.6に $\text{WO}_x(4)$ 試料が再セットしたときの様子を示す。 $-1.1 \text{ V}$ 付近で急激な電流増加が起きたが、Fig.4.6(a)-(c)に示す通り、電流増加までには大きな構造変化は見られなかった。電流増加前後の比較は Fig.4.6(c)と(d)で行えるが、それも左下の陰極のエッジが少し鮮明になる程度であった。最終的に大きな構造変化がみられるのは1回目のセット時と同様、電流が制限電流( $200 \mu\text{A}$ )に達した後であった。Fig.4.6(e)-(g)にかけて、全体的に淡いコントラストであった部分に、フィラメントが形成される様子が見られる。この際の構造変化は陰極から陽極

にかけて起きた。2回目のセットにより、幅 10 nm 程度の明確なフィラメントが形成されたのが分かる。また再セットに伴い、1回目のセットで生じた陽極の変化が元に戻っているのが TEM 観察によって分かった。Fig.4.7 に 2 回目のセット前後の TEM 像の比較を示す。Fig.4.7(a) 右側の電極は 1 回目のセットで Cu が移動しているため密度が減少していることが分かる。その後の 2 回目のセット後には、Fig.4.7(b) に示す 2 回目のセット後には Fig.4.5(a) に示す初期状態と同様のコントラストになっていることが見て取れる。これは 2 回目のセット時に Cu が陽極から陰極へと移動したことを示唆している。

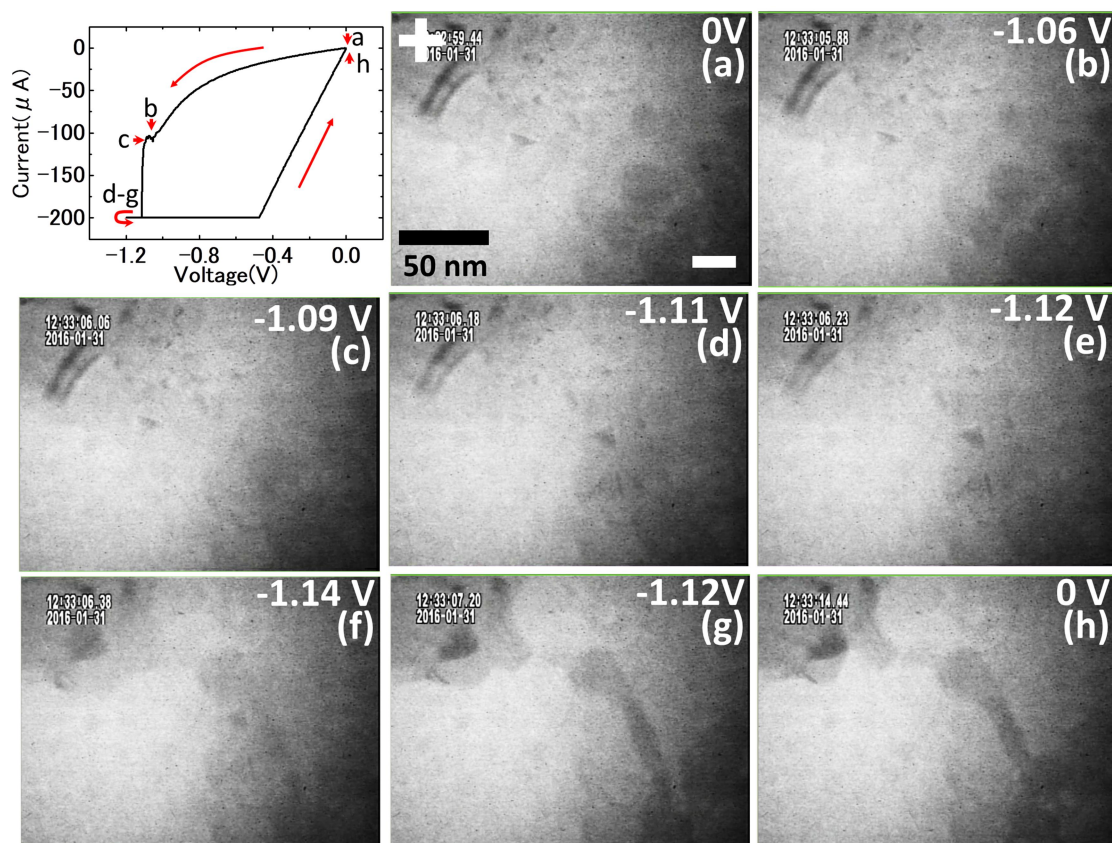


Fig.4.6 TEM images of  $\text{WO}_x(4)$  sample during 2<sup>nd</sup> SET. (a) to (h) in images correspond to “a” to “h” in  $I$ - $V$  graph.

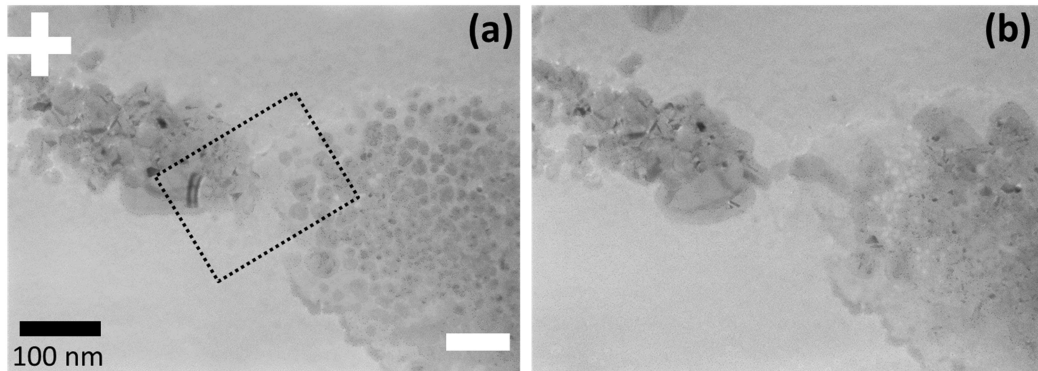


Fig.4.7 TEM images of (a) before and (b) after of 2<sup>nd</sup> SET in WO<sub>x</sub>(4) sample.  
Dotted area indicates observation area in Fig.4.6.

2回目のセットが負電圧で生じたため、正電圧印加を行いリセットを試みたところ 12.7 k $\Omega$ へとリセットした。リセット後の抵抗値が初期状態(499 k $\Omega$ )よりも著しく低い原因は、1回目のセットでできたフィラメントがほぼ消えていないことや、大電流によってCuが絶縁膜内に多量に拡散したことによると考えられる。Fig.4.8にWO<sub>x</sub>(4)試料リセット時の構造変化を示す。Fig.4.8は2回目のセットで形成したフィラメントの再狭窄部を観察しており、Fig.4.8(a)の破線で示す部分がフィラメントである。Fig.4.4やFig.4.6に示すセット時の激しい構造変化に比べて、リセット時の構造変化は微小で、少なくとも今回の観察倍率ではほぼ変化が見られなかった。Fig.4.8(a)-(b)までは電流が線形に上昇した。電流が280  $\mu$ A程度(0.5 V)に達した時点で電流が急減しリセットしたが、Fig.4,8(a)と(d)を比較しても像上の変化がないことが分かる。Fig.4.8(e)-(f)にかけて黒い析出物が見られるが、これはグラフ(e)点直前で生じたスパイク状の電流増加により生じたものである。Fig.4.9にリセット前後のTEM像を示すがセット時のような大きな構造変化は見られない



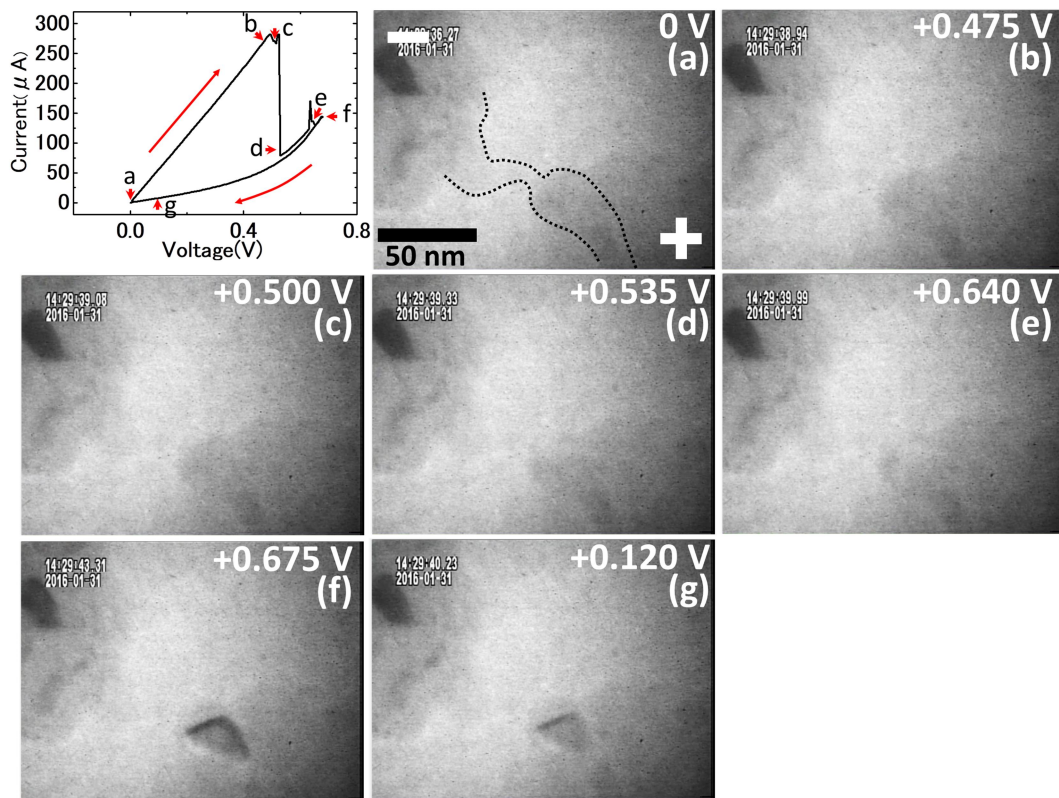


Fig.4.8 TEM images of  $\text{WO}_x(4)$  sample during RESET. (a) to (g) in images correspond to “a” to “g” in  $I$ - $V$  graph. Dotted area indicates an outline of formed filament during 2<sup>nd</sup> SET shown in Fig.4.6.

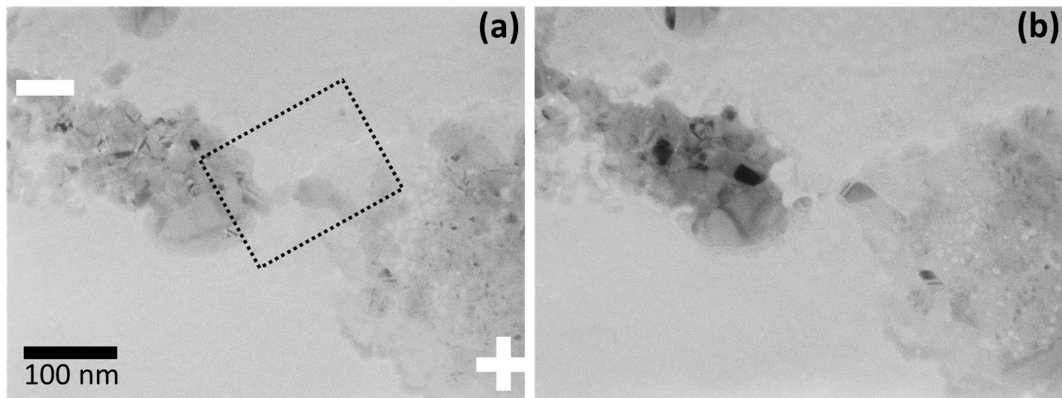


Fig.4.9 TEM images of (a) before and (b) after of RESET in  $\text{WO}_x(4)$  sample. Dotted area indicates observation area in Fig.4.6.

#### 4.2.2. WO<sub>x</sub>(5)試料

WO<sub>x</sub>(4)試料における構造変化(フィラメント形成)は、CBRAMの動作原理として広く受け入れられている電気化学反応による説明が可能であった。ただし、Cu同種電極構造では、抵抗変化時に陽・陰極のCuが両方とも移動してしまうため正確な議論が難しい。より一般的な構造に近いCu-WO<sub>x</sub>-Pt構造の試料(以降WO<sub>x</sub>(5)試料)に対しても同様の実験を行った。2.3(3C)に示す手順で、Table 4.2の条件で試料を作製した。Fig. 4.10に示す通り、ギャップ120 nm程度のPt-Cu異種電極構造が形成されていることが分かる。

初期抵抗値が21 MΩであるWO<sub>x</sub>(5)試料に対し、3章に示した初期化を行うことで低抵抗化を行った。ある程度低抵抗化したところ(~100 kΩ)で、大規模なフィラメント形成が伴う激しい抵抗スイッチ(33回目のスイープ測定)が観察された(198 kΩ→71.5 kΩ)。その後、逆極性の電圧を印加することでフィラメントの消失とわずかな高抵抗化(25.4 kΩ→52.0 kΩ)が見られたが完全な高抵抗化はできなかった。最終的には低抵抗状態のままスイッチしなくなり素子は壊れた(実質的なセット/リセット1サイクルの観察)。この実験での電圧スイープ速度は全体を通して0.7 V/sである。測定はCu電極に電圧を印加しPt電極は接地して行った。以降結果を詳しく見て行く。Fig. 4.11にWO<sub>x</sub>(5)試料に対する初期化時のグラフをまとめる。初期化は制限電流値を1 μAから50 μAへと徐々に増加させながら行い、その際のスイープ電圧値はFig. 4.11(b)に示す。Fig. 4.11(a)に示す2-4回目のスイープ電圧印加結果が典型的なグラフの概形であり、鋭い電流増加(低抵抗化)を繰り返すことでFig. 4.11(b)に示す低抵抗化が進んだ。また、初期化途中に負電圧印加時も行っているが、逆電圧印加で高抵抗化が見られるかを確かめるためである。WO<sub>x</sub>(5)試料は異種電極構造であるため、初期化過程において逆電圧印加での高抵抗化も観察できた。

Table 4.2 Preparation condition of WO<sub>x</sub>(5) sample

Resist	ZEP(120 nm)
Electrode	Cu/Cr, Pt/Cr(30/10 nm)
Method	Oblique angle EB depo.
Insulator	WO <sub>x</sub> (30 nm)

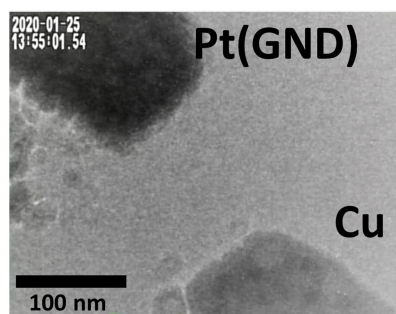


Fig. 4.10 TEM image of the initial state of WO<sub>x</sub>(5) sample.

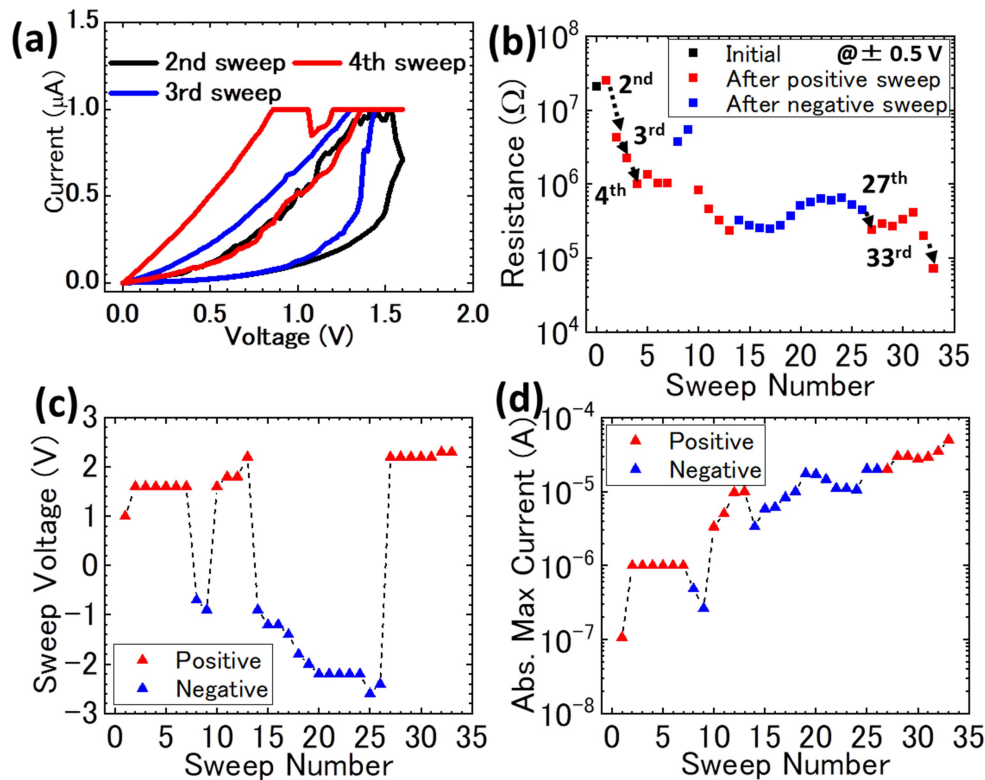


Fig.4.11 Summary of initialization process of  $\text{WO}_x(5)$ . (a)  $I$ - $V$  graph of 2<sup>nd</sup> to 4<sup>th</sup> sweep. Graphs of (b) Resistance changes, (c) sweep voltage, and (d) maximum current versus sweep number. Resistance was calculated by using current at  $\pm 0.5$  V in backward sweep.

3章の結果と同じように、明確な構造変化が生じるのは抵抗値が減少し電流が流れるようになってからで、27回目のスイープ測定時( $451 \text{ k}\Omega \rightarrow 242 \text{ k}\Omega$ )からであった。Fig.4.12に27回目の測定時の像変化を示す。全体を通してほぼ像変化がないが、Cu電極のコントラストがわずかに薄くなったのが確認できる。制限電流( $20 \mu\text{A}$ )に到達するまでは特に変化は無い(Fig.4.12(a), (b))。コントラスト変化は制限電流に到達してから始まり、Cu電極先端領域からゆっくりと薄くなっていくのが見て取れた(Fig.4.12(c)-(d))。この現象はFig.3.11, 12に示す陽極の溶解(ギャップの拡大)と同様の現象が観察できたと考えられ、陽極(Cu)から $\text{WO}_x$ へのCu導入を示唆している。一方で、ギャップ部やPt電極側でのコントラスト変化はこの段階では観察されていない。続く28-32回目のスイープ電圧印加により陽極先端部のコントラストはさらに薄くなった。Fig.4.13に27-28回目までの陽極コントラストの変化をまとめる。前述の通り、陽極のコントラスト変化は電極先端部から始まった(Fig.4.13(a), (b))。28-30回目の電圧スイープ測定では、27回目で薄くなった先端部分から電極の内側にかけてよりコントラストが薄くなった(Fig.4.13(c)-(e))。31, 32回目の測定では、陽極内部のコントラストが薄くなったほか、陽極先端部の輪郭がぼやけ、 $\text{WO}_x$ へのCu供給が進んでいることが見て取れる(Fig.4.13(f), (g))。



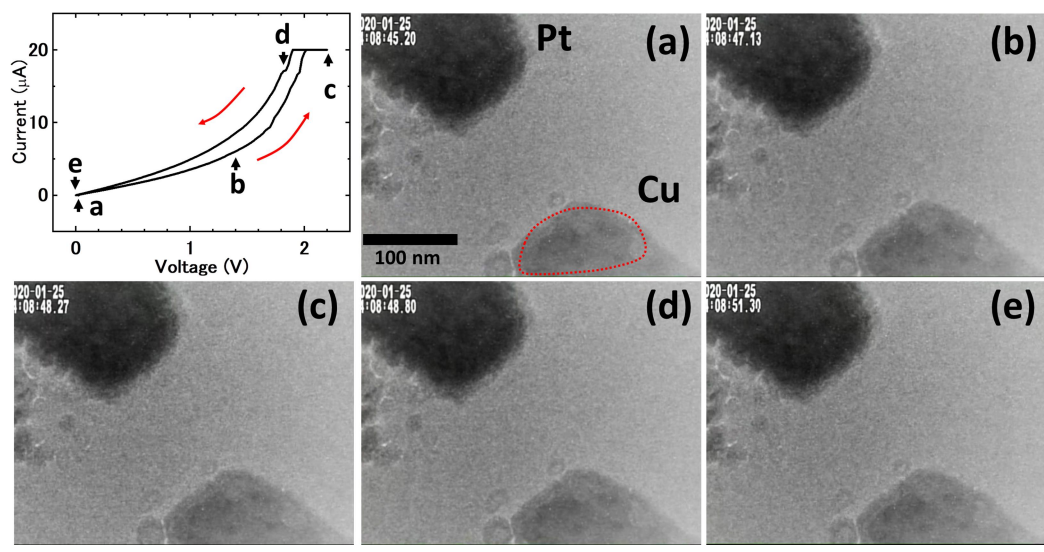


Fig.4.12 TEM images of  $\text{WO}_x(5)$  sample during 27<sup>th</sup> sweep. (a) to (e) in images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph. Dotted area indicates a point of structure changes.

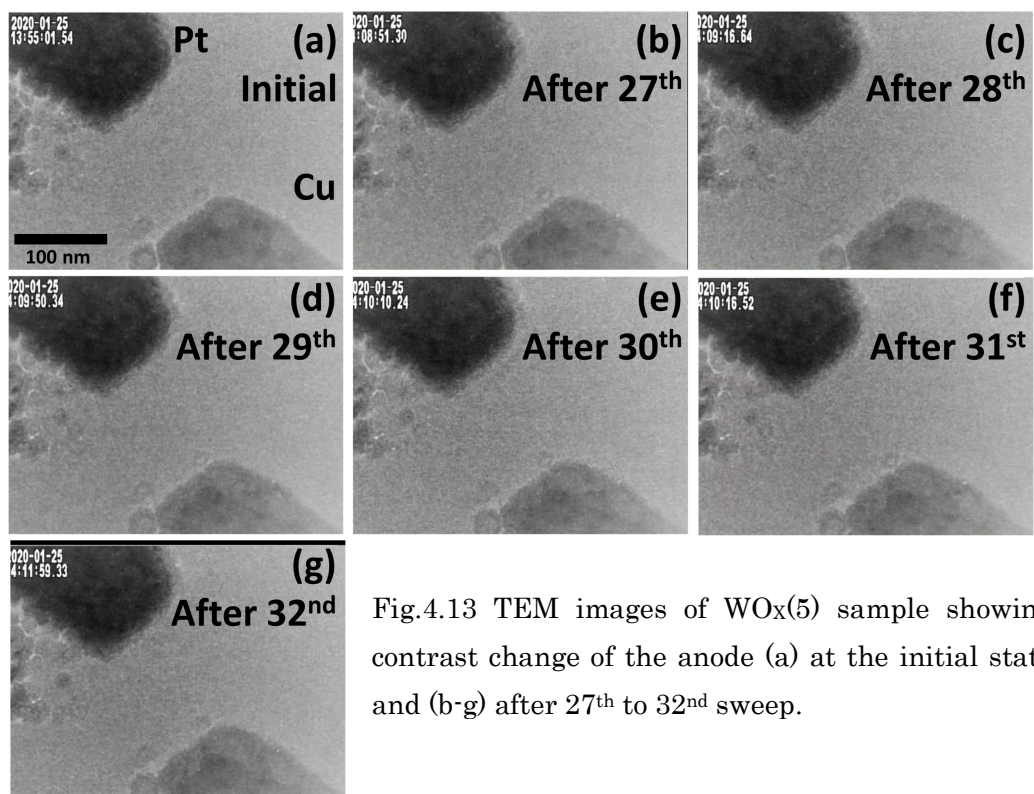


Fig.4.13 TEM images of  $\text{WO}_x(5)$  sample showing contrast change of the anode (a) at the initial state and (b-g) after 27<sup>th</sup> to 32<sup>nd</sup> sweep.



Fig.4.12, 13 に示す陽極からの Cu 供給後(33 回目のスイープ電圧測定)には、フィラメント形成に伴う低抵抗化が見られた。その様子を Fig.4.14 と 15 にまとめる。Fig.4.14 に示す TEM 像からは Pt 電極側(陰極,GND)から Cu 電極側(陽極)へとフィラメントが成長する様子が分かる。WO<sub>x</sub>(4)試料と同様に、WO<sub>x</sub>(5)試料においても電流値が増加し制限電流(50 μA)に到達した瞬間であっても像上では変化がほぼない(Fig.4.14(a), (b))。フィラメントの成長は制限電流到達後のスイープ戻りから始まった。また、フィラメント成長に対応して陽極のコントラストが薄くなった(Fig.4.14(c))。フィラメント成長は Pt 電極先端部から始まり、先細り形状で成長していることが分かる(Fig.4.14(c), (d))。フィラメントが Pt-Cu 電極間を完全につなぐ前に測定が終了したため、TEM 像ではギャップが開いている(Fig.4.14 (e))。フィラメント成長過程を詳細に議論するために、Fig.4.15(a)に示す A-E 点における時間ごとのコントラスト変化を追った。A 点は Pt 電極界面、B, C 点はフィラメントの中間点、D 点はフィラメント先端、E 点は Cu 電極内部にとった。コントラスト変化のグラフ(Fig.4.15(b))を見ると、フィラメント部分である A-D 点では徐々に暗くなり、Cu 電極内部である E 点では急峻に明るくなったことが分かる。Fig.4.15(c)内の時間 1-5 は各 A-D 点におけるコントラスト変化の開始・終了地点を示しており、Fig.4.15(b)に示す *I-V*測定結果と対応している。Fig.4.15(b)に示す 33 回目の測定で、最初にコントラスト変化(像変化)が見られたのは Pt 電極界面である A 点(Fig.4.15(c)-1)であった。A 点で緩やかにコントラストが暗くなっていくタイミングでは電流が 10 μA 程度で、極端な低抵抗化は生じていない。この段階では Fig.4.11, 13 に示すスイープ測定(初期化)で WO<sub>x</sub> 内に拡散した Cu が析出を開始していると考えられる。次続くコントラスト変化は B 点と D 点で生じた。Fig.4.15(b)-2 に示す電流値急増のタイミングで Cu 電極上の D 点ではコントラストが明るく、Pt 電極近傍の B 点ではコントラストが暗くなった。これは電流急増の瞬間に Cu が WO<sub>x</sub> 中へ大量に溶けたことを意味している。興味深いことに、Fig.4.14(b)を見てもこのタイミングではフィラメント形成はほぼ見られない。低抵抗化した(電流が急増した)瞬間には構造変化が見られないという点は、WO<sub>x</sub>(4)試料でも同様であった。WO<sub>x</sub>(5)試料でフィラメント成長が開始したのは制限電流(50 μA)に達した後、スイープ戻りに入ってからであった(Fig.4.14 (c), 4.15(b)-3, (c)-3)。その後もフィラメントは Fig.4.15(a)内の C 点かから D 点へと成長を続け(Fig.4.15(c)-4)、それが止まったのは電流がある程度低くなってから(~16 μA)であった(Fig.4.15(c)-5)。その後は印加電圧の極性を反転させ、リセットを試みた。

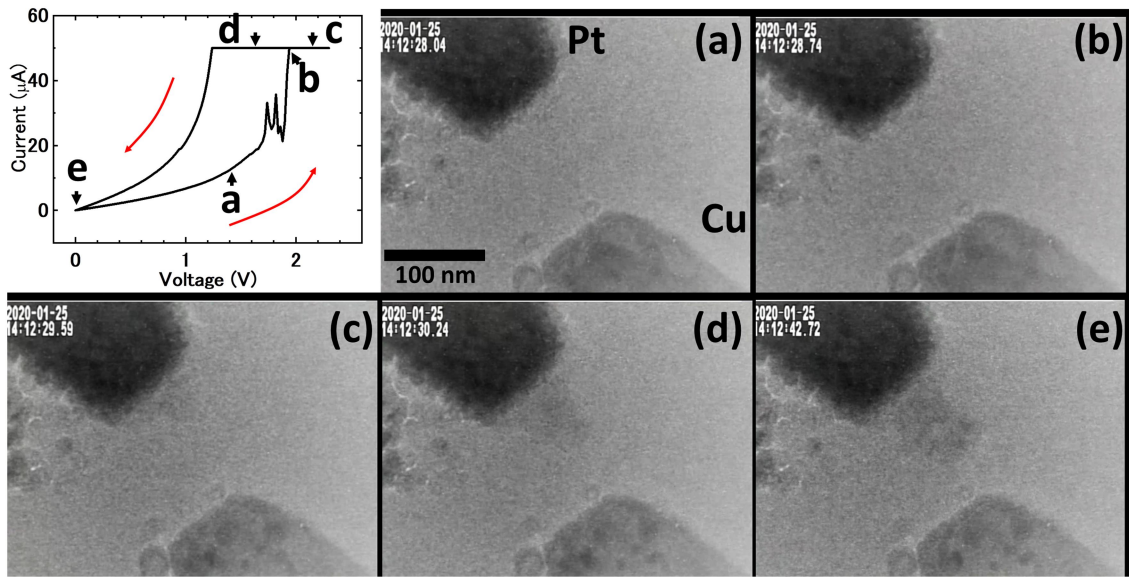


Fig.4.14 TEM images of  $WO_x(5)$  sample during 33<sup>rd</sup> sweep. (a) to (e) in images correspond to “a” to “e” in  $I$ - $V$  graph.

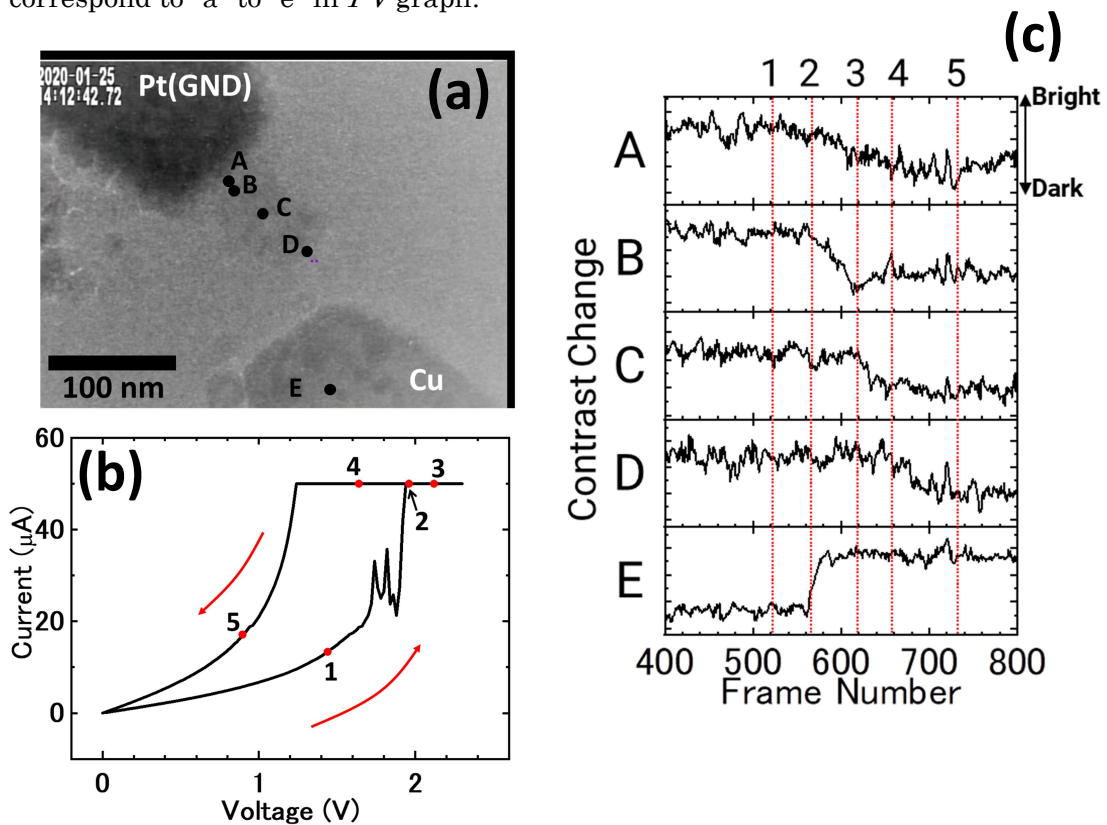


Fig.4.15 Summary of filament formation of  $WO_x(5)$  sample in 33<sup>rd</sup> sweep. (a) TEM image of  $WO_x(5)$  sample after 33<sup>rd</sup> sweep. (b)  $I$ - $V$  graph of  $WO_x(5)$  sample in 33<sup>rd</sup> sweep. (c) Graph of contrast change in point “A” to “E” versus measurement time (frame number, 60 fps). Vertical dotted lines (1-5) in the graph correspond to “1” to “5” in (b).

リセットを試み負電圧印加を繰り返した測定(34-62 回目の測定)を Fig.4.16, 17 にまとめる。34-51 回目のスイープまでは負電圧印加を行っている 33 回目のスイープで形成されたフィラメントは、Fig.4.17(33<sup>rd</sup>-51<sup>st</sup>)に示すように負電圧スイープを繰り返すと徐々に消失していった。フィラメントの消失は Pt 電極/フィラメント界面から始まり(Fig.4.17(33<sup>rd</sup>-42<sup>nd</sup>))、その後 48 回目のスイープ測定までにフィラメントはほぼ見えなくなった(Fig.4.17(45<sup>th</sup>-48<sup>th</sup>))。フィラメント消失時(45 回目の測定)に WO<sub>x</sub> 膜が部分的に破けたためギャップ部に丸い構造変化部分が出現した。また、フィラメント消失後には Cu 電極側のコントラストが暗くなっており、消失したフィラメントが Cu 電極側(陰極)へと戻ったことが分かる(Fig.4.17(33<sup>rd</sup>, 51<sup>st</sup>))。33-51 回目までは Cu 電極に-1.0~1.2 V の負電圧を印加している(Fig.4.16(b))。36 回目で抵抗値が減少した後、徐々に高抵抗化していることがグラフから見て取れる。印加電圧がほぼ変わらない中、最大電流値は、50-140 μA へと増加している(Fig.4.16(c))が、これは制限電流値を増やしながらか高抵抗化を行ったためである。フィラメントが消失した後の抵抗値(51 回目の測定後)は~80 kΩとフィラメント形成後(33 回目の測定後)の抵抗値とほぼ同じであり、フィラメント消失が抵抗値に与える影響は見られなかった。その後正電圧・負電圧印加を繰り返し行くと、再度フィラメントの形成(Fig.4.17(54<sup>th</sup>))・消失(57<sup>th</sup>)が観察されたが抵抗値はほぼ変わらず試料は壊れた(Fig.4.17(60<sup>th</sup>, 62<sup>nd</sup>))。

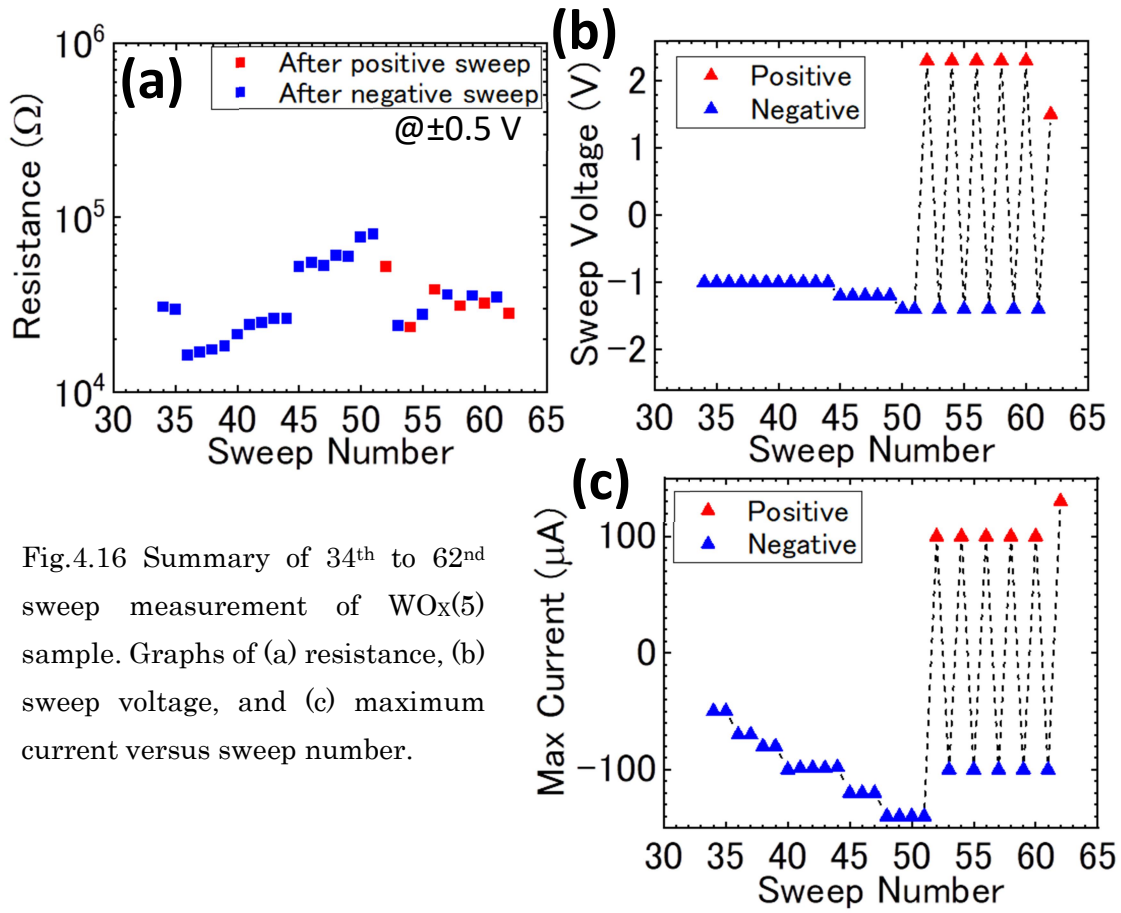


Fig.4.16 Summary of 34<sup>th</sup> to 62<sup>nd</sup> sweep measurement of  $WO_x(5)$  sample. Graphs of (a) resistance, (b) sweep voltage, and (c) maximum current versus sweep number.

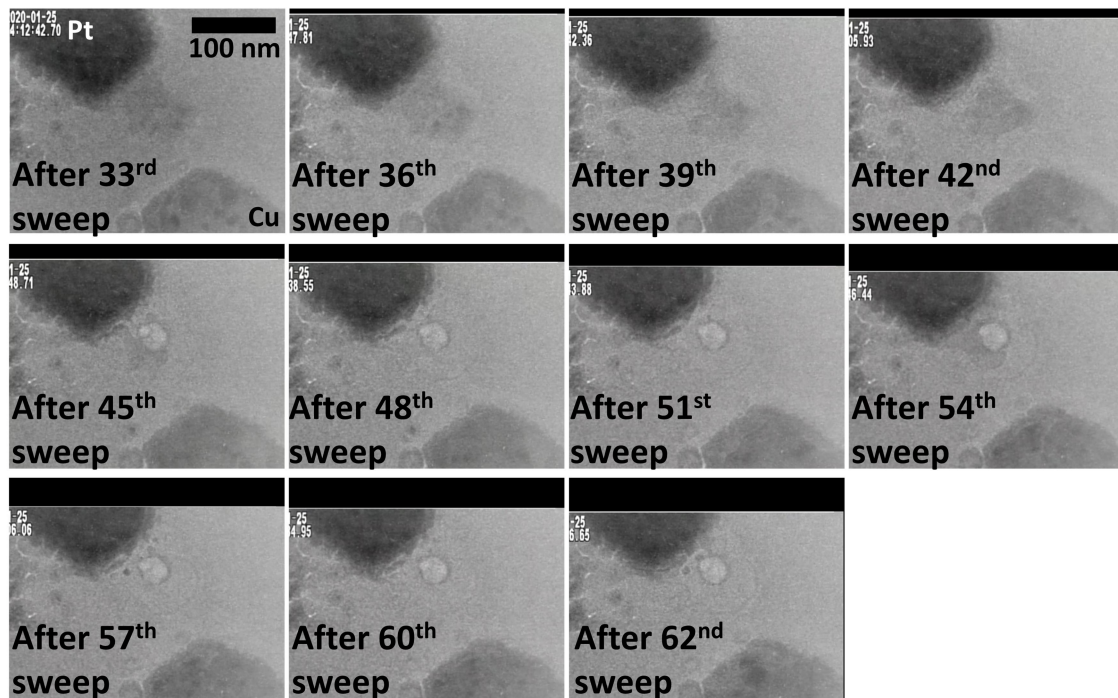


Fig.4.17 TEM images of WO<sub>x</sub>(5) sample after 33<sup>rd</sup> to 62<sup>nd</sup> sweep measurement.

### 4.3. アナログ特性 CBRAM(Cu-MoO<sub>x</sub> CBRAM の例)

絶縁体に MoO<sub>x</sub>を使用した CBRAM はアナログ的動作の報告がある<sup>[1]</sup>ため、デジタル的な特性を示した WO<sub>x</sub> 試料との比較材料に採用した。ここでは、2.3(3C)に従って作製した Cu-MO<sub>x</sub>-Pt 試料の観察結果を示す。電極作製条件は Table4.3 にあるとおりである。Table4.4 と Fig.4.18 に示す 2 つの試料(それぞれ MoO<sub>x</sub>(1)試料、MoO<sub>x</sub>(2)試料と呼ぶ)に関する結果を議論する。試料の構造上 Cu 電極が接地された状態で測定を行った。わかりやすさのため、以降に示す MoO<sub>x</sub> 試料の結果はすべて Pt 電極を基準としており、Cu 電極にかかる電圧を用いて議論を行う。MoO<sub>x</sub>(1), (2)試料のいずれも、Cu 電極に正電圧印加を行うことで緩やかな低抵抗化が観察された。抵抗変化時の構造変化は WO<sub>x</sub> 試料に比べ小さい電流で生じ、構造変化も微小であった。

Table 4.3 Preparation condition of MoO<sub>x</sub>(1) and (2) samples

Resist	ZEP(120 nm)
Electrode	Cu/Cr, Pt/Cr(30/10 nm)
Method	Oblique angle EB depo.
Insulator	MoO <sub>x</sub> (30 nm)

Table 4.4 Initial parameters of MoO<sub>x</sub> (1) and (2) samples

Sample name	Initial resistance	Gap Width
MoO <sub>x</sub> (1)	240 MΩ	29 nm
MoO <sub>x</sub> (2)	122 MΩ	26 nm



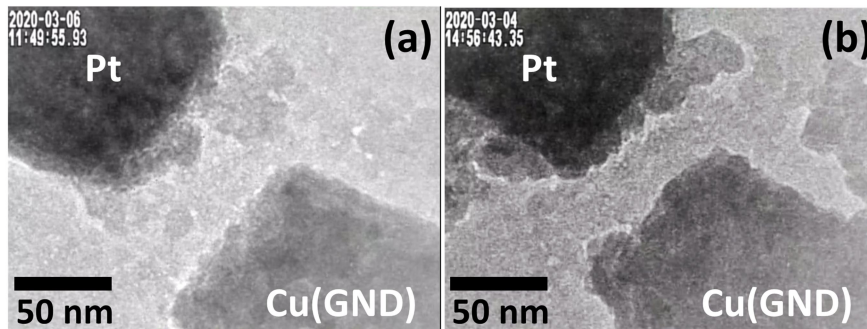


Fig.4.18 TEM images of the initial state of (a) MoO<sub>x</sub>(1) sample and (b) MoO<sub>x</sub>(2) sample. Residues of lift-off process were in an edge of the Pt electrode but those were not affected resistance switching.

#### 4.3.1. MoO<sub>x</sub>(1)試料

Cu 電極に連続的なスイープ正電圧印加を行うと、スイープ毎にゆるやかな低抵抗化を見せた。これは後に示す MoO<sub>x</sub>(2)試料および、その他の MoO<sub>x</sub> 試料全般で観察される現象であった。Fig.4.19 に一連の測定結果をまとめる。最終的な抵抗値は 102 回のスイープ電圧測定によって 240 MΩから 330 kΩと 3 桁程低下したが、Fig.4.20 に示す通りそれに伴う構造変化はごく微少であった。MoO<sub>x</sub>(1)試料は 103 回目のスイープ(制限電流 15 μA)で大きく低抵抗化し(330 kΩから 33.3 kΩ)、大きな構造変化を見せ壊れた(Fig.4.20(f))。測定時の電圧スイープ速度は~0.7 V/s であった。スイープ電圧は 81 回目まで±1.8 V、82-102 回目までは±2.0 V、最後の 103 回目のスイープでは 2.5 V であった(Fig.4.19(c))。Cu 電極に正電圧を印加すると、Fig.4.19(a)のように測定毎に電流が増加していきゆるやかな低抵抗化を見せた。Cu-Pt 異種電極構造であるため、逆極性の電圧を印加することで高抵抗化を見せるがそれも緩やかな変化であり、完全な高抵抗化は行えなかった。以降、一連のスイープ測定で構造変化が明確に観察された 101-103 回目の測定について詳細に見てゆく。

101 回目の測定までに抵抗値は 423 kΩまで低下しているが TEM 像には変化が見られなかった(Fig.4.21(a))。101 回目の測定で観察された構造変化は、Fig.4.21(a)に矢印で示した Pt 電極(陰極)先端部から始まった。スイープ戻り 1.7 V 付近で生じた電流値の振動後、Fig.4.21(b)に示す微小な Cu の析出が確認されものの、その他の変化は無かった(Fig.4.21(c))。続く 102 回目のスイープ測定ではより大きな構造変化が見られた。1.2 V 付近の電流急増までは像変化は確認されなかった(Fig.4.21(c), 4.22(a))。102 回目の測定でもやはり、電流値が振動する際に構造変化が生じた。Fig.4.22(b)は変化後の TEM 像であり、破線で示した帯状の領域でわずかながらコントラスト変化が確認できた。コントラスト変化は、101 回目のスイープで Pt 電極(陰極)先端部に析出した Cu から Cu 電極(陽極)にかけて生じた。またその際、Fig.4.22(b)に矢印で示す電極ギャップ外の地点でも Cu の析出が確認でき、広い領域での Cu 拡散が確認された。102 回目の測定では抵抗値は 453 kΩから 330 kΩへと低抵抗化した。試料が壊れた 103 回目のスイープ測定でも程度は大きいものの同様の

現象が観察された。制限電流( $15 \mu\text{A}$ )に達した瞬間はまだ微小な構造変化にとどまっており、Fig.4.22(c)から Fig.4.23 (a) にかけては、Fig.4.23(a)内に矢印で示した部分(101,102 回目における Cu 析出部)が成長した。その後少し遅れてから Pt 電極側から Cu の激しい析出が観察され(Fig.4.23(b))た。成長した Cu が Pt-Cu 電極間をつないだ段階で素子の破壊が生じ、ギャップ全体で構造変化が生じた(Fig.4.23(c))。

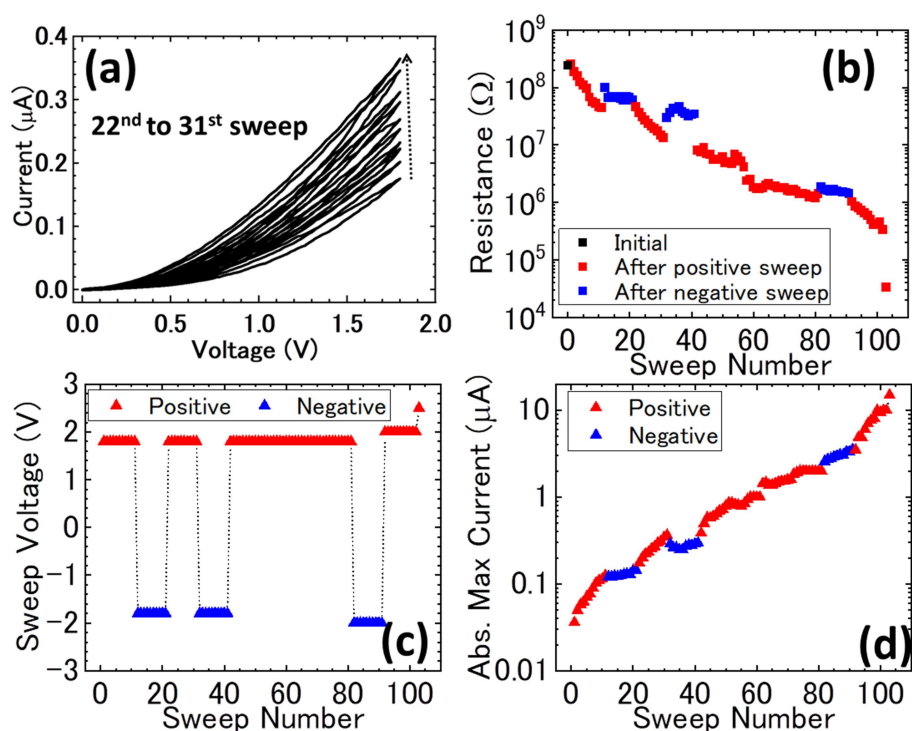


Fig.4.19 Summary of measurement results of  $\text{MoO}_x(1)$  sample. (a)  $I$ - $V$  graph of 22<sup>nd</sup> to 31<sup>st</sup> sweep. Graphs of (b) Resistance changes, (c) sweep voltage, and (d) maximum current versus sweep number. Resistance was calculated by using current at  $\pm 0.5 \text{ V}$  in backward sweep.

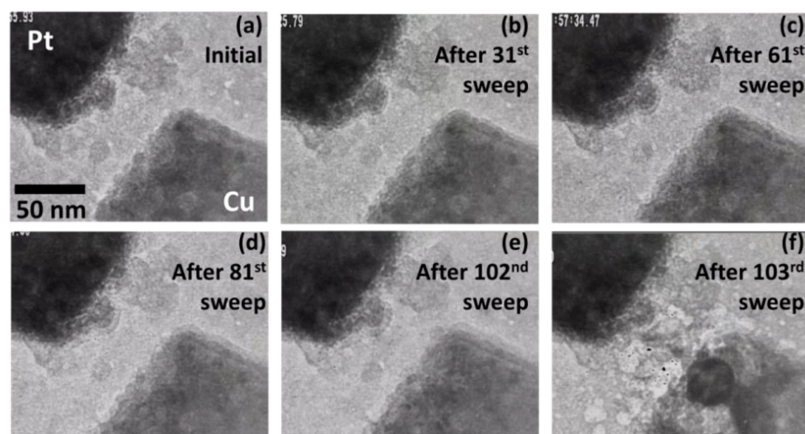


Fig.4.20 TEM images of  $\text{MoO}_x(1)$  sample (a) at the initial state, and after (b) 31<sup>st</sup>, (c) 61<sup>st</sup>, (d) 81<sup>st</sup>, (e) 102<sup>nd</sup>, and (f) 103<sup>rd</sup> sweep.

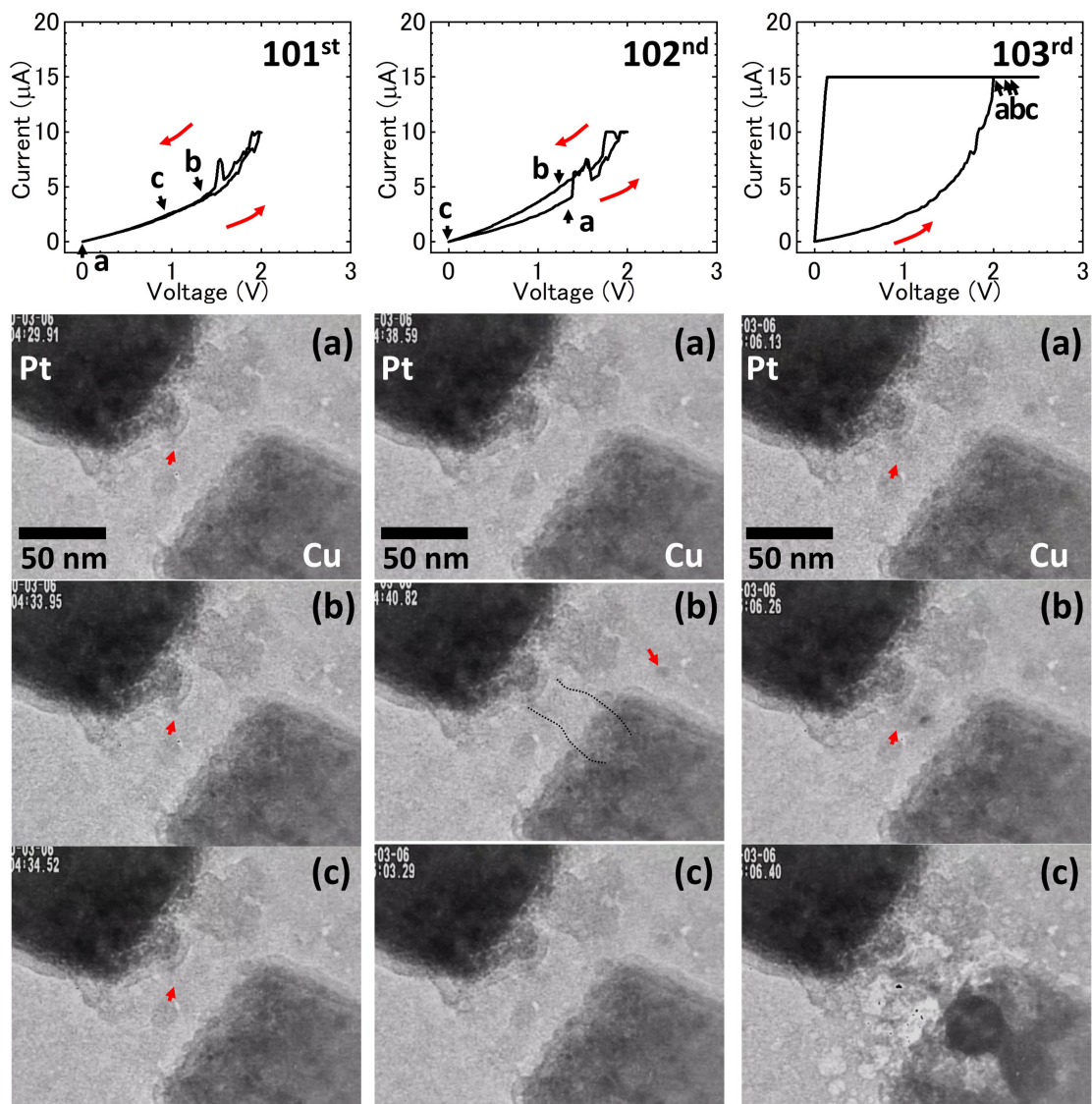


Fig.4.21 TEM images of MoO<sub>x</sub>(1) sample during 101<sup>st</sup> sweep. (a) to (c) in images correspond to “a” to “c” in the graph. Red arrows indicate a point of structure change.

Fig.4.22 TEM images of MoO<sub>x</sub>(1) sample during 102<sup>nd</sup> sweep. (a) to (c) in images correspond to “a” to “c” in the graph. Red arrow and dotted area indicate a point of structure change.

Fig.4.23 TEM images of MoO<sub>x</sub>(1) sample during 103<sup>rd</sup> sweep. (a) to (c) in images correspond to “a” to “c” in the graph. Red arrows indicate a point of structure change..



### 4.3.2. MoO<sub>x</sub>(2)試料

MoO<sub>x</sub>(2)試料においても MoO<sub>x</sub>(1)試料と同様の測定を行ったところ、Cu の動きが良く見える構造変化が観察された。これは、Pt 電極側に存在するリフトオフ残りがトラップサイトとして作用し Cu が集まりやすかったためだと考えられる。Fig.4.24 に MoO<sub>x</sub>(2)試料の測定結果をまとめる。Fig.4.24(a)に示すように、MoO<sub>x</sub>(2)試料は不安定な振動を見せながらもゆるやかに低抵抗化していった。52 回目までの測定で抵抗値は 122 MΩ から 5.3 MΩ へと低下した(Fig.4.24(b))。スイープ電圧は全体を通して ±2 V 前後であり(Fig.4.24(c))、最大電流は 3 μA と小さかった(Fig.4.24(d))。測定時のスイープ速度は ~0.7 V/s であった。Fig.4.25 に示す比較的大きな構造変化が 1 μA 以下の低電流条件で確認できた点が MoO<sub>x</sub>(1)試料と異なる。Fig.4.24(a)に示す 9-18 回目の測定(Fig.4.25(a)-(c))で生じた Pt 電極近傍への Cu 析出や、39-52 回目の測定(Fig.4.25(d)(e))で生じた Pt 電極側からの Cu 成長が観察された。MoO<sub>x</sub>(2)試料は、52 回目の測定で Cu 電極から Cu が噴出し壊れた(Fig.4.25(f))。以降、特徴的な 9-18 回目と 39-48 回目の測定について詳細に見てゆく。

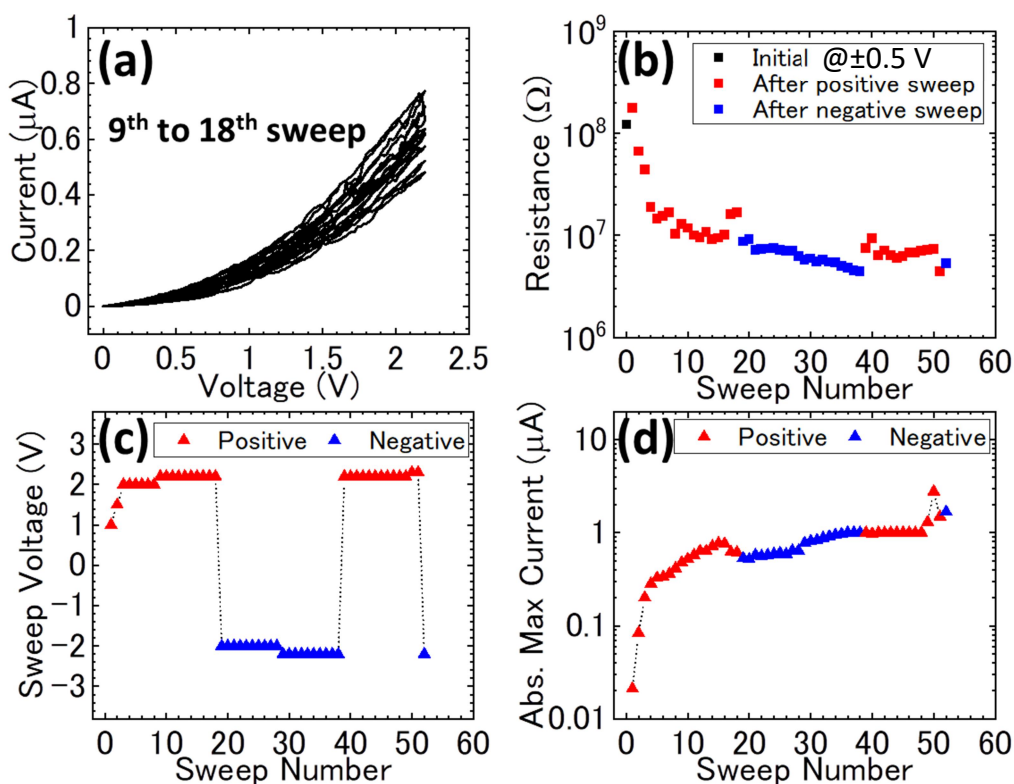


Fig.4.24 Summary of measurement results of MoO<sub>x</sub>(2) sample. (a) *I-V* graph of 9<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> sweep. Graphs of (b) Resistance changes, (c) sweep voltage, and (d) maximum current versus sweep number. Resistance was calculated by using current at ±0.5 V in backward sweep.

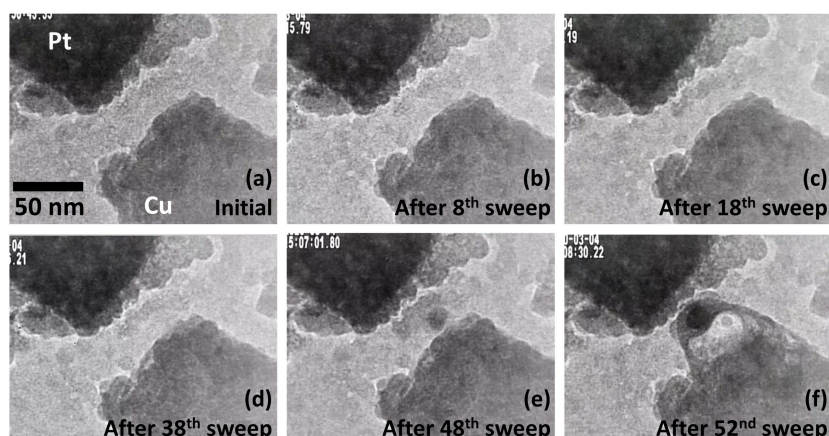


Fig.4.25 TEM images of MoO<sub>x</sub>(2) sample (a) at the initial state, and after (b) 8<sup>th</sup>, (c) 18<sup>th</sup>, (d) 38<sup>th</sup>, (e) 48<sup>th</sup>, and (f) 52<sup>nd</sup> sweep.

8回目のスイープ測定までに MoO<sub>x</sub>(2)試料は 122 MΩから 16.8 MΩへと低抵抗化した、それによる像変化は観察できなかった(Fig.4.25(a), (b))。Fig.4.26 に 9-18 回目の測定時に生じた像変化をまとめる。Pt 電極先端部には Pt のリフトオフ残りが存在しているため、モヤ状のコントラストが見られる(Fig.4.26(a))がこの部分で Cu 析出が増えていった。析出は緩やかでありどの瞬間で像が変化したか分かりにくかったため、Fig.4.26(a)にはスイープ毎の TEM 像を示す。Cu の析出は Pt 電極(陰極)から Cu 電極(陽極)に向かうというよりは、Pt 電極近傍部で徐々に増えていくように見えた。19-38 回目には、Cu 電極に負電圧スイープ印加を行っている(Fig.4.24(c))が、Fig.4.26 に示した Cu 析出は消失しなかった(Fig.4.25(c), (d))。続く 39-48 回目のスイープ電圧印加による像変化を Fig.4.27 にまとめる。39-49 回目の測定は制限電流が 1 μA であり、抵抗は 10 MΩ近辺で推移しており(Fig.4.24(b))低抵抗化しているとは言えない。ところが、TEM 像上では大きな構造変化がみられた。38-44 回目のスイープではあまり大きな変化は無く、Cu 析出物全体のコントラストが濃くなった程度であった(Fig.4.26(33<sup>rd</sup>-44<sup>th</sup>))。45 回目のスイープから、Pt 電極側からの Cu 析出が顕著になりはじめ 48 回目後には Cu-Pt 電極間をつなぐ形となった(Fig.4.26(45<sup>th</sup>-48<sup>th</sup>))。その後の測定では制限電流を増やしたことで破壊的な構造変化が生じ、Fig.4.25(f)の様に試料は壊れた。

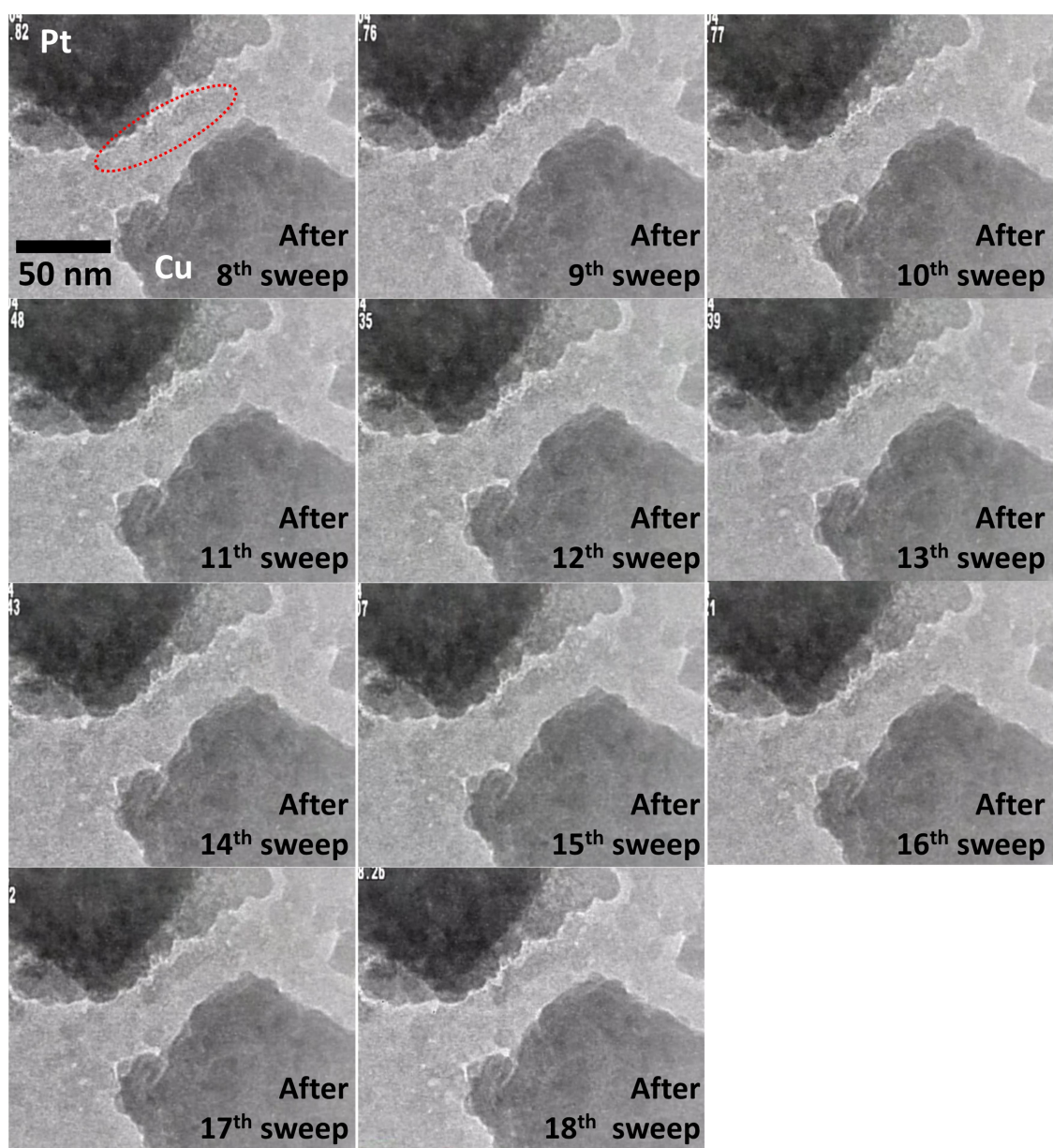


Fig.4.26 TEM images of MoO<sub>x</sub>(2) sample in 8<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> sweep measurement.



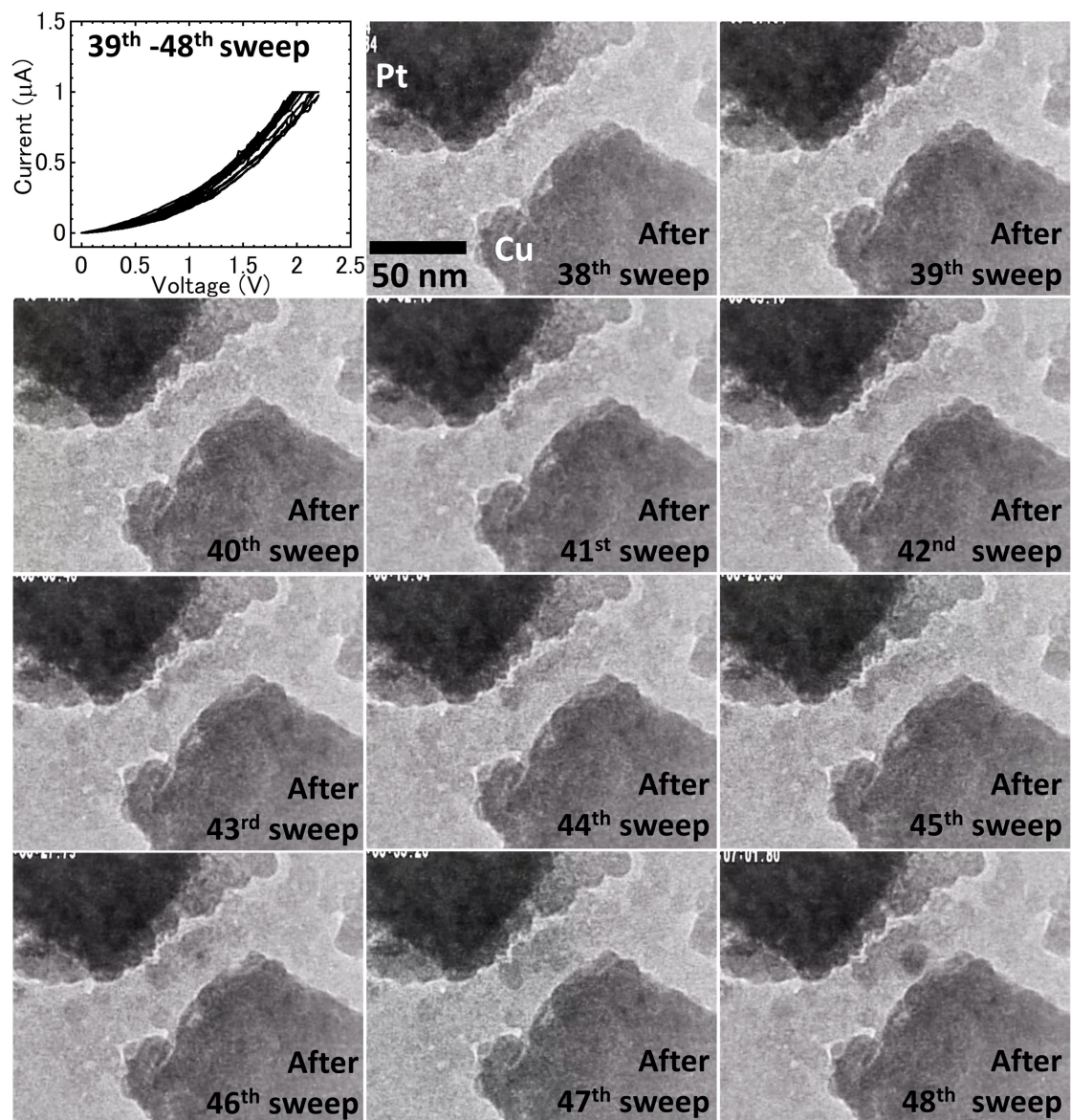


Fig.4.27 *I-V* graph of MoO<sub>x</sub>(2) sample during 39<sup>th</sup> to 48<sup>th</sup> sweep measurement and corresponding TEM images.

## 4.4. 抵抗変化原理考察

### 4.4.1. Cu-WO<sub>x</sub>系 CBRAM(デジタルスイッチング)

**[WO<sub>x</sub>(4)試料]** WO<sub>x</sub>(4)試料では2回のセット動作とリセット動作を観察した。1回目のセット動作は、電気化学反応抵抗変化動作という CBRAM の動作モデルに一致する結果となった。フィラメント成長モデルにはいくつか種類があるが、陰極からのフィラメント成長はイオン移動度と酸化還元速度の両方が速い場合に当たる。Fig.2.13 に示すように、ギャップ間に広がった Cu がイオン移動度を上げていと考えられ、499 kΩという低い初期抵抗もそれを示唆している。ただし 80 μA という大電流が流れているため、エレクトロマイグレーションによる Cu 移動も考えられる。Fig.4.27 に WO<sub>x</sub>(4)試料の1回目セット時の構造変化モデルを示す。初期状態はスパッタによる回り込みで電極ギャップ部にも Cu が広がっている。酸化還元反応の場合は、正電圧印加側(陽極)で Cu 電極が酸化され Cu 陽イオンとなる。Cu イオンは電界に沿って移動し陰極へ到達、そこで還元され Cu が析出を始める。これを繰り返すことで陽極の Cu が移動し、陰極からフィラメントが成長する。また、陽極の Cu 移動により陽極の Cu 密度が減り、Fig.3.5 の様になる。エレクトロマイグレーションの場合は、大電流による Cu 移動によって陰極からフィラメントが成長する。酸化還元・エレクトロマイグレーションどちらの場合も陰極からフィラメントが成長し、陽極の Cu 密度が減少するため、両電極が Cu だとフィラメント成長のメカニズムが良くわからない。2回目のセットも Fig.4.27 と同じように説明できる。リセット時の高抵抗化はフィラメントの破断だと考えられているが、Fig.4.9 に示すよう構造変化は確認できなかった。観察倍率(60 k)では確認できないほど微小な変化だったと考えられる。

WO<sub>x</sub>(4)試料において繰り返し動作ができなかった原因は、Cu の大規模な移動が不可逆的な構造変化を生んでしまったためだと考えられる。30 nm という薄い Cu 電極からフィラメント材料を供給するため、Fig.4.5 に示すような広い範囲での構造変化を生んでいる可能性がある。これは次に説明する WO<sub>x</sub>(5)試料でも同じである。この点に関しては、現に Cu 電極の厚みが 60 nm の試料(WO<sub>x</sub>(3)試料)ではセット/リセットサイクルが観察されている(Fig.3.15)

**[WO<sub>x</sub>(5)試料]** Cu-WO<sub>x</sub>-Pt 構造をとる WO<sub>x</sub>(5)試料でも WO<sub>x</sub>(4)試料と同様の現象が観察できた。異種電極構造であるため、フィラメント成長がエレクトロマイグレーションによらない現象であることが明らかになった。

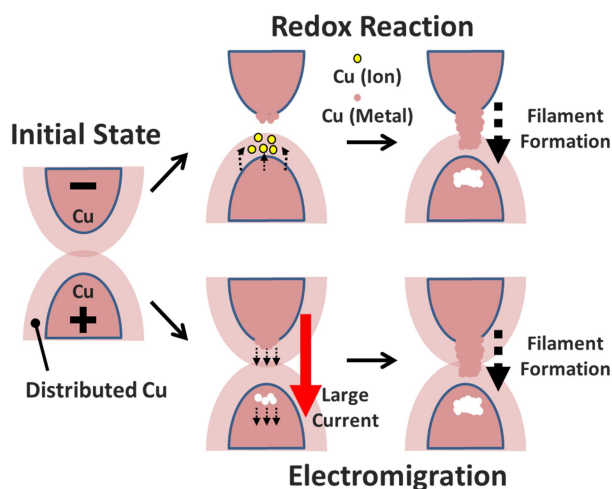


Fig.4.27 Schematics of 1<sup>st</sup> SET in WO<sub>x</sub>(4) sample.

Fig.4.28 に TEM 観察結果から推測される  $\text{WO}_x(5)$  試料におけるフィラメント成長が伴う抵抗変化のメカニズムを示す。1-26 回目の測定では正電圧印加で低抵抗化、負電圧印加で高抵抗化と一般的な CBRAM と同じ挙動を示した。これは Cu 電極が酸化されイオンとなる、Cu イオンが還元され Cu 電極へと戻るといった現象で生じていると予想されるが Cu の析出などの目立った構造変化は観察できなかつた(Fig.4.28(1-26 回目の測定))。低抵抗化が進んだ 27-32 回目のスイープでは、フィラメント成長が伴う抵抗変化が起きる前兆として陽極から Cu の供給が行われた(Fig.4.28(27-32 回目の測定))。これは 3 章で説明した Cu 電極の縮小と同じ現象である。27-32 回目の測定では Cu の溶解は観察できたが、Cu の析出は観察できなかつた。Cu の析出が生じる(もしくは倍率 50 k 程度で観察できるようになる)には、 $\text{WO}_x$  内での Cu イオン濃度が高まる必要があるためだと考えられる。33 回目の測定ではフィラメントの形成が伴う激しい低抵抗化が観察された。低抵抗化する瞬間には目視できるフィラメントの形成が生じておらず、この段階では微小な導電パスの形成により低抵抗化したと予測される(Fig.4.28(33 回目の測定))。フィラメントの形成開始が観察されたのは、低抵抗化後少し遅れてからであった。低抵抗化した後、フィラメント成長が終了するまでは約 2.6 秒かかっている(Fig.4.15(c))ため、太いフィラメントが抵抗スイッチの直接の原因であるとは考えにくい。微小導電パス由来の低抵抗化により大電流が流れ Cu が過剰に供給されたことで、フィラメントの成長が進んだ(太くなった)と考えられる。この Cu 過剰供給は後のリセット不備につながる。34-48 回目の測定で生じたフィラメント消失時の概念図を Fig.4.29 に示す。フィラメント消失は Pt 電極界面部分から始まった。一般的に、フィラメントの破断は一番細い最先端から熱や酸化によって生じると考えられている。 $\text{WO}_x(5)$  試料の場合は、フィラメントが太くリセット時の電流が大きい( $>100 \mu\text{A}$ )という点。太いフィラメントは完全には電極間をつないでいないという点から、通常のフィラメントの破断とは異なった現象が生じていると予想される。Fig.4.29 に示すフィラメント消失過程では、酸化還元反応に加えてエレクトロマイグレーションによる Cu 移動も生じていると考えられる。負電圧印加によりフィラメントは消失したものの一桁程度の高抵抗化にとどまった(Fig.4.16(a))。これはフィラメント形成時に広範囲に大量拡散した Cu が電極に戻りきれなかったことを示唆する。その後の正電圧印加で再びフィラメントが成長するが(Fig.4.17, 54<sup>th</sup>)、安定したスイッチングサイクルは得られなかつた。大きな構造変化が伴う過剰な Cu 供給が CBRAM のスイッチング特性劣化を生むという結果は、3 章で議論した内容とも一致する。

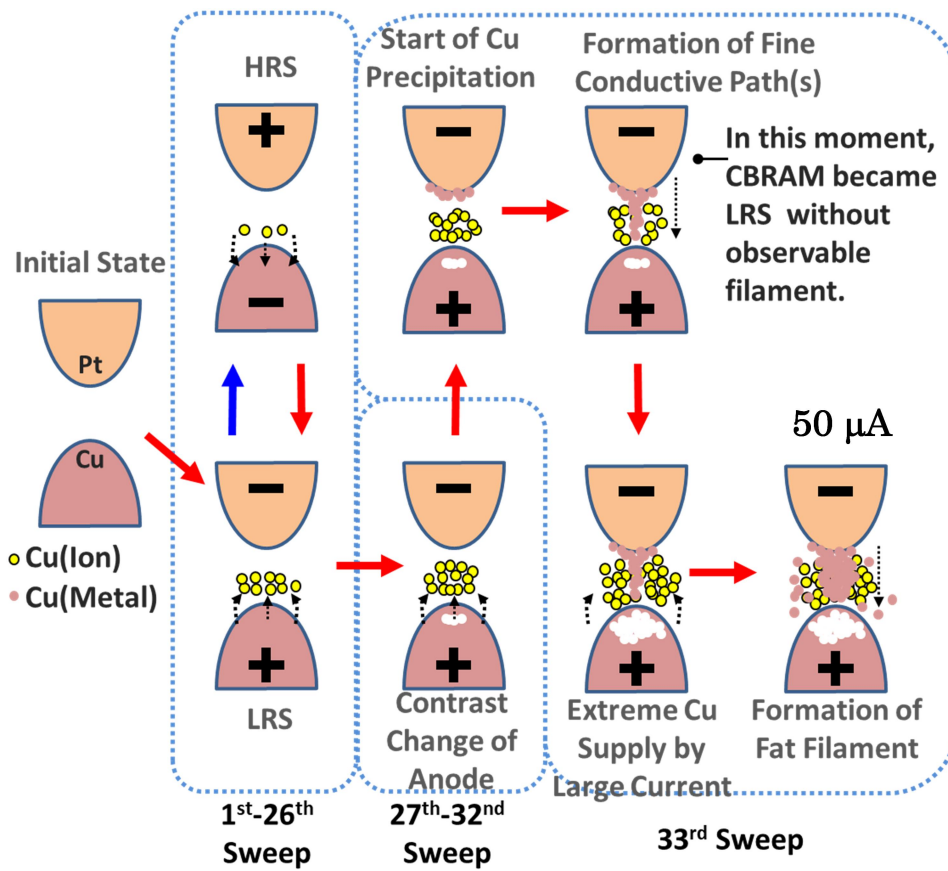


Fig.4.28 Schematics of switching operation of  $WO_x(5)$  sample from initialization to digital switching along with fat filament formation.

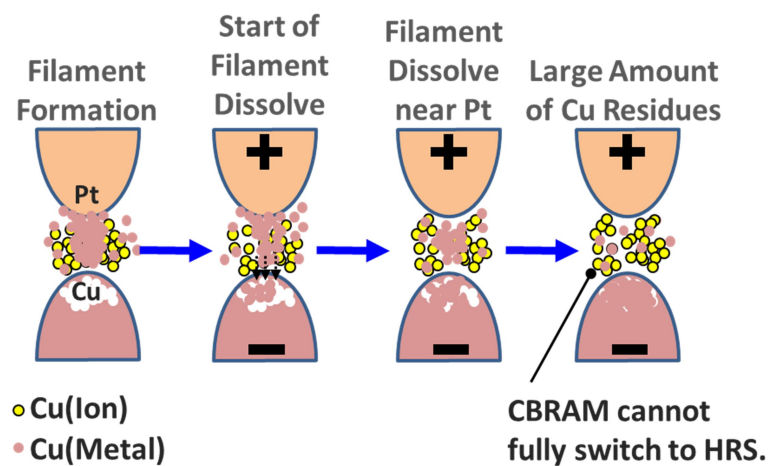


Fig.4.29 Schematics of RESET (filament dissolve) process of  $WO_x(5)$ .



#### 4.4.2. Cu-MoO<sub>x</sub>系 CBRAM(アナログスイッチング)

2つ示した MoO<sub>x</sub>の試料は、破壊時以外には大きな構造変化を見せなかった。WO<sub>x</sub>素子で見られたスイッチング前の Cu 電極の変化(Fig.4.12, 13)も見られず、WO<sub>x</sub>試料とは異なる形式で Cu の移動が生じていると予想される。Fig.4.30 に TEM 観察からの推測を含む MoO<sub>x</sub>試料における抵抗変化の概念 Fig.を示す。連続的な電圧スイープ印加による低抵抗化は緩やかに進んだ。Cu は電圧印加なしに MoO<sub>x</sub> 中に溶け込むという報告がある<sup>3)</sup>ため、MoO<sub>x</sub>試料は初期状態ですでに Cu が溶け込んでいる(Fig.4.30(初期状態))。そのような Cu が電界で広がってゆくことで Fig.4.19(a)に示すようなアナログ的な低抵抗化が実現された。電圧印加により陽極からも Cu が MoO<sub>x</sub> 中に供給されるが、MoO<sub>x</sub> 内部での Cu 移動には大電流が必要なく、WO<sub>x</sub>試料で観察されたような陽極からの Cu 大量移動(Fig.4.28(1-26 回目の測定))が見られなかった。ある程度電流が流れるようになった段階で Cu の析出をともなう微小な構造変化が観察された。MoO<sub>x</sub>(1)試料の場合は、WO<sub>x</sub>試料と同様に Pt 電極(陰極)から Cu 電極(陽極)に向かうコントラスト変化が確認できた。その際の電流値は 10 μA と WO<sub>x</sub>試料に比べて小さかった。MoO<sub>x</sub>(2)試料の場合は、リフトオフ時の残留 Pt がトラップサイトとなり Cu の析出がより低電流(~1 μA)で観察できた。MoO<sub>x</sub>試料でも流す電流を大きくすると WO<sub>x</sub>試料のような急峻なスイッチングが観察でき(Fig.4.23)、それに伴い Cu の大量析出が観察できた(Fig.4.30(破壊))。ただしその際の電流値は 3-15 μA と比較的小さい。以上が TEM 観察結果から予想される MoO<sub>x</sub>試料で生じた抵抗変化のメカニズムである。

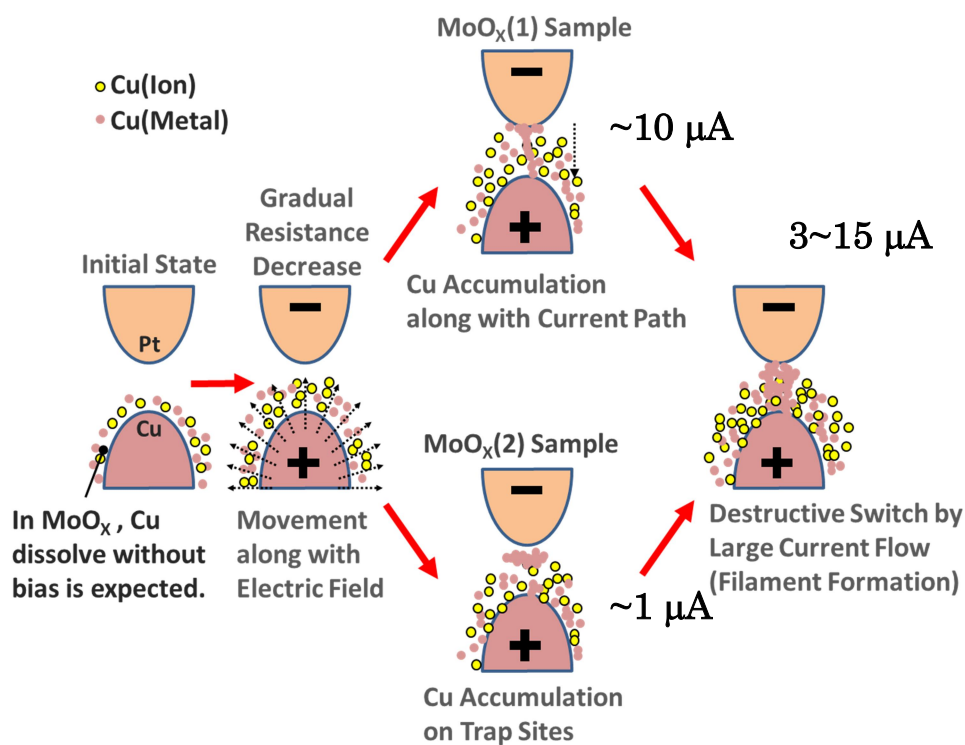


Fig.4.30 Schematics of switching operation of MoO<sub>x</sub> sample.

#### 4.4.3. 構造変化から予想されるスイッチング特性の違い

4章では  $\text{WO}_x$  と  $\text{MoO}_x$  は内部での Cu 移動度に違いがあるという前提のもとで話を進めてきた。Fig.4.31 に Cu 電極作上に異なる絶縁体を製膜した後、時間をおいて観察した結果を示す。条件は異なるものの、 $\text{MoO}_x$  内での Cu 移動は  $\text{WO}_x$  に比べて広範囲に生じていることが分かる。二つを比較すると、 $\text{MoO}_x$  内では Cu が移動しやすく(拡散係数が大きい) $\text{WO}_x$  内では Cu が移動しにくい(拡散係数が小さい)ことが予想される。これら Cu 移動の違いは、 $\text{WO}_x$  素子が 20  $\mu\text{A}$  以上の大電流を流さないと Cu 移動が見られなかったのに対し(Fig.4.12, 13Cu 電極の変化)、 $\text{MoO}_x$  試料では 1  $\mu\text{A}$  程度の電流で Cu の移動が観察された(Fig.4.26)ことからもうかがえる。これらを踏まえると今回の観察結果は次の様に解釈できる。 $\text{WO}_x$  のデジタル的な低抵抗化は Cu が移動しにくいいため、あるところで突然 Cu の大量移動(Cu の大量供給)が生じ大電流が流れることが原因だと考えられる。一方で、 $\text{MoO}_x$  内では Cu が移動しやすいため、Cu が穏やかに供給されアナログ的な低抵抗化を生んでいると考えられる。この考え方に基づくと、Cu の移動を制御することで CBRAM の抵抗変化特性も制御可能となる。4章では Cu 移動を材料によってコントロールした結果を議論している。一方、Cu- $\text{WO}_x$  系 CBRAM の初期化を議論している3章では、5  $\mu\text{A}$  程度の小電流で4章の  $\text{MoO}_x$  素子に見られるような Cu の微小な析出が確認できており、その際の  $I$ - $V$  特性は比較的緩やかなものであった(Fig.3.4, 8, 9)。違いは電圧スイープ速度にある。3章の測定では電圧スイープ速度が遅かった( $\sim 0.07$  V/s)が、4章ではそれよりも早い電圧スイープ速度( $\sim 0.7$  V/s)で測定を行った。遅い電圧スイープ速度により、 $\text{WO}_x$  試料であっても Cu の供給量緩やかにできたため3章の結果が得られたと考えられる。また、 $\text{MoO}_x$  系 CBRAM でも抵抗が減少し大電流が流れるようになると、4章に示す  $\text{WO}_x$  試料のようなフィラメント形成が観察できている<sup>14)</sup>。これらは Cu の移動を測定条件で制御した結果といえる。これまでの議論を踏まえた、Cu の移動とスイッチ特性との関係を Fig.4.32 にまとめる。4章での測定条件では Fig.4.32 の上段側が生じやすい。Cu が移動しにくい  $\text{WO}_x$  試料は、一度に大量の Cu が絶縁膜へ供給され急峻な(デジタル的な)低抵抗化が起きやすい(Fig.4.32 左上)。ただし  $\text{WO}_x$  試料であっても、電圧スイープ速度を極端に遅くするなど Cu を緩やかに供給できればアナログ的な抵抗変化も実現できる(Fig.4.32 右下)。Cu が移動しやすい場合は Cu を少しずつ絶縁膜に供給できるため、緩やかな(アナログ的な)低抵抗化が起きる(Fig.4.32 右上)。この場合でも意図的に大電流を流す条件で測定を行うと、Cu の大量供給が可能である(Fig.4.32 左下)ためデジタル的な抵抗変化が可能となる。つまりアナログ/デジタル動作は材料によって決まるのではなく、材料によってアナログ/デジタル抵抗変化動作の制御性に差が生まれるということである。本研究では  $\text{MoO}_x$  試料がアナログ抵抗変化の制御がしやすく、 $\text{WO}_x$  試料がデジタル抵抗変化の制御がしやすいということになり、その制御性が絶縁体内部での Cu の移動に由来すると結論づけられる。ただし、今回の研究では Cu の移動量は  $I$ - $V$  特性や Cu 電極のコントラスト変化から間接的に考えており直接観察したわけではない。より厳密な(定量的な)議論のためには EDX により Cu の分布や量を評価する必要がある。

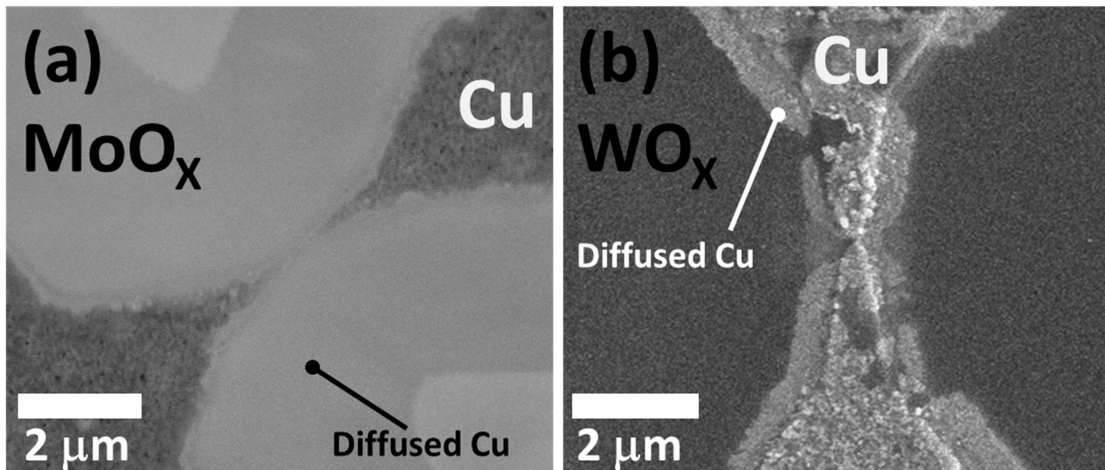


Fig.4.31 Difference of Cu diffusion in (a) MoOX and (b) WOX. Samples that insulator layer was deposited over Cu electrodes were left in room temperature for (a) one and half months (without measurement) and (b) two and half years (after measurement). Image (a) was copied from ref. [3].

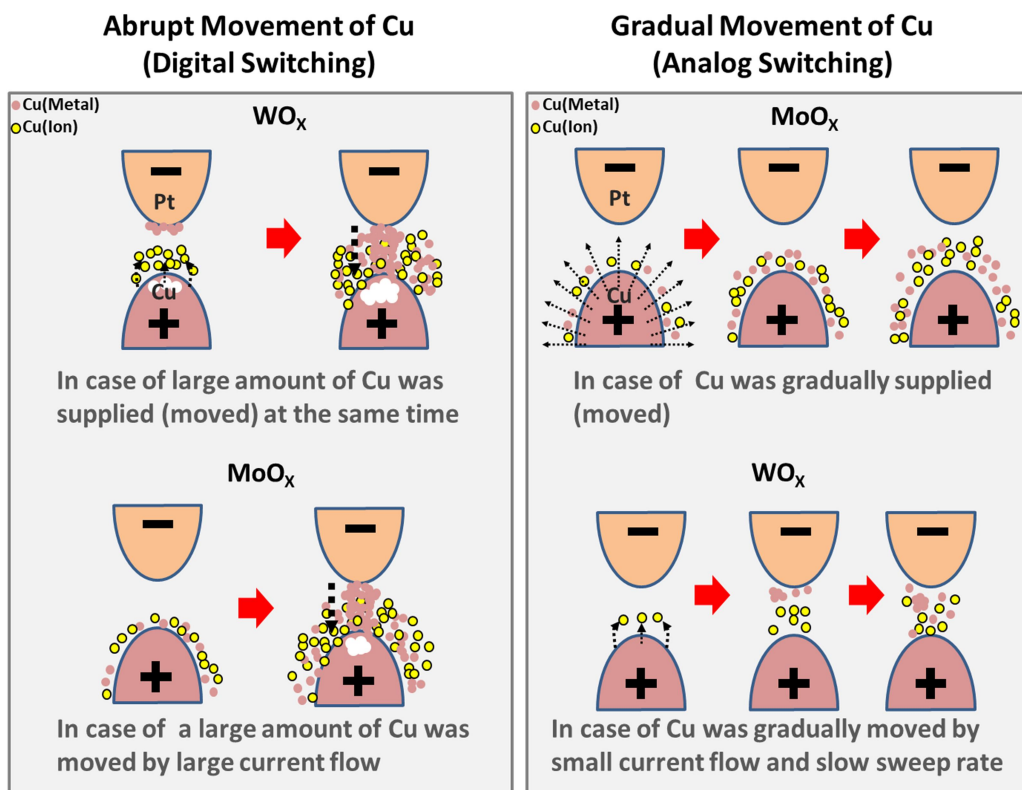


Fig.4.32 Relationship between Cu movement and switching characteristics of CBRAM that expected from TEM observation results.

## 4.5. まとめ

4 章ではデジタル/アナログ抵抗変化の違いがどのような現象にあるかを議論した。同一測定条件では、Cu-WO<sub>x</sub>系 CBRAM はデジタル特性を、Cu-MoO<sub>x</sub> 素子はアナログ特性を示した。前者では電極からの Cu 大量消失および太いフィラメントの形成が確認された。後者ではほぼ構造変化が観察されず、電極間をつなぐ微少なコントラスト変化が確認された。これらの結果から、スイッチング特性は Cu の移動量によって左右されると言える。つまり、[1]絶縁膜内部で Cu が移動しにくい場合、Cu が一度に大量移動してしまうためデジタル的特性が得られやすい、[2]Cu が移動しやすい場合は Cu が緩やかに移動しアナログ的特性が得られやすい。これらのことが、TEM 観察結果を用いて議論された。

## 参考文献

1. Q. Xue, et al., "Synaptic plasticity of room-temperature fabricated amorphous MoO<sub>x</sub> film based memristor", *Applied Surface Science*, **479**, pp. 469 (2019)"
2. Y. Yang, et al., "Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics", *Nature Communications*, **5**, 4232 (2014)
3. 村上暢介, "透過型電子顕微鏡を用いた金属原子移動現象の実時間微細構造解析に関する研究", 北海道大学博士論文(工学), 甲第 11759 号 (2015)
4. M. Kudo, et al., "Filament formation and erasure in molybdenum oxide during resistive switching cycles", *Applied Physics Letters*, **105**, 173504 (2014)

## 5. CBRAM 内部での Cu の移動と抵抗変化の関係

### 5.1.はじめに

一般的に CBRAM は微小領域で生じるフィラメントの形成/破断で抵抗変化すると考えられている。ここでは狭い領域(ギャップ内のみ)での Cu 移動現象であるフィラメント形成の他に、MoO<sub>x</sub> 試料で顕著に見られた緩やかな電気特性から予想される広い領域(ギャップ外も含む)での Cu 移動に関する議論を行う。いずれの場合も特に低抵抗化に注目して話を進める。

### 5.2.狭い領域での Cu 移動(フィラメント成長)

CBRAM は電極間を金属フィラメントが繋ぐことで低抵抗化すると考えられている。ここではフィラメントの成長速度を用いて、低抵抗化と Cu 移動との関係を議論する。代表例として WO<sub>x</sub>(5)試料におけるフィラメント成長速度の算出法を Fig.5.1 に示す。フィラメント成長速度は、コントラストのラインプロファイルを時間方向に積み上げたグラフから求めた。

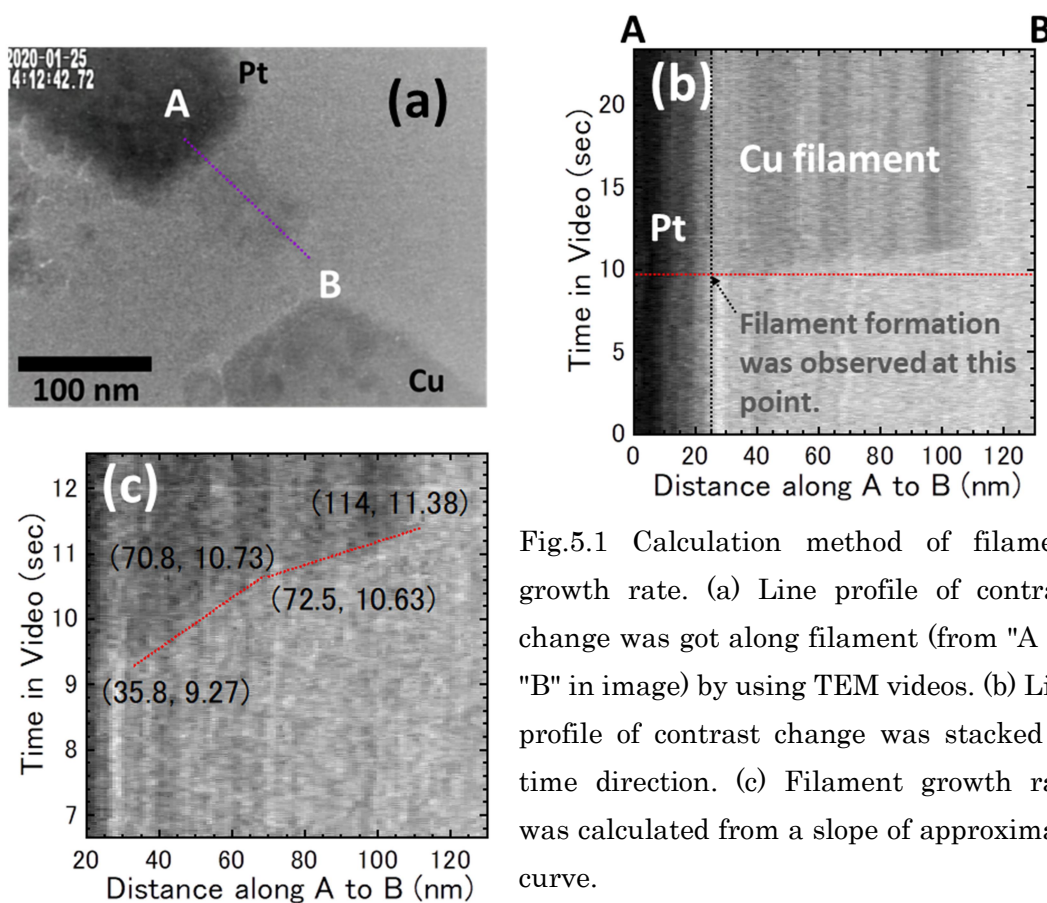


Fig.5.1 Calculation method of filament growth rate. (a) Line profile of contrast change was got along filament (from "A" to "B" in image) by using TEM videos. (b) Line profile of contrast change was stacked in time direction. (c) Filament growth rate was calculated from a slope of approximate curve.



Fig.5.1(a)に破線で示すフィラメント成長箇所 AB(長さ 130 nm)で、コントラストのラインプロファイルを取得した。動画のフレーム毎に AB 間のラインプロファイルを取得し、それらを時間方向(縦軸方向)に積み上げたグラフが Fig.5.1(b), (c)である。Fig.5.1(b)横軸 0 nm が Fig.5.1(a)での地点 A、横軸 130 nm が地点 B に対応しており、0-25 nm 近辺が Pt 電極である。この図を見ると 10 sec 付近で Pt 電極先端部からフィラメント成長が始まったことが見て取れる。Fig.5.1(b)でフィラメントの成長にかかわる部分だけを切り出したものが Fig.5.1(c)である。濃い部分が AB 間でフィラメント形成した箇所であり、これらの傾きからフィラメント成長速度が求められる。Fig.5.1(c)を見ると、フィラメントは 2 段階に成長しており、1 段階目は 24.0 nm/s、2 段階目は 55.3 nm/s と計算できる。上記の手法を WO<sub>x</sub>(4) 試料 Fig.3.4)と WO<sub>x</sub>(1)試料( Fig.4.4)にも適応した結果をまとめたものが Table5.1 と Fig.5.2 になる。

Table 5.1 Filament growth rate and measurement condition of WO<sub>x</sub> samples

Sample name	Filament growth rate	Sweep rate	Sweep voltage	Maximum current
WO <sub>x</sub> (4)	656, 467 nm/s	~0.3 V/s	1.95 V	80 μA
WO <sub>x</sub> (5)	24.0, 55.3 nm/s	~0.7 V/s	3.4 V	50 μA
WO <sub>x</sub> (1)	3.07, 3.91 nm/s	~0.06 V/s	2.3 V	5 μA

それぞれ測定条件や電極構成が異なるもののすべて Cu-WO<sub>x</sub>系の CBRAM である。Table5.1 にはフィラメント成長速度を左右する可能性がある測定条件も記載した。ただし、ここでのスイープ電圧値は SMU の電流制限の関係上素子にかかる最大印加電圧とは異なる。電流制限に達した瞬間に SMU は電圧制御から電流制御に変わり、制限電流値になるよう電圧を変えるためである。そのため Fig.5.2 を見ると、WO<sub>x</sub>(4)試料にかかる最大電圧値は 2 V 程度であることが分かる。それ以外の試料はスイープ電圧と試料にかかる最大電圧はほぼ等しい。このことを踏まえ Table5.1 を見ると、フィラメント成長速度は最大電流値に大きく依存していると推測できる。これは 4 章で議論した Cu の供給量が、最大電流値に大きく影響されるためだと考えられる(Fig.4.32 左上, 右下)。

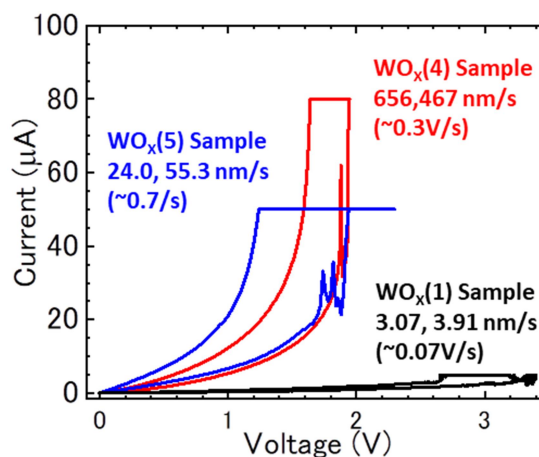


Fig.5.2 *I-V* graphs when filament formation was observed (corresponding to Table 5.1).



次にスイッチング速度(低抵抗化時)とフィラメント成長速度の関係について考察する。前提条件として、フィラメントが電極間をつないだ時に低抵抗状態になると考える。Table5.1に示すフィラメント成長速度はWO<sub>x</sub>(4)試料の656 nm/sが最速である。この成長速度で、電圧印加後1 μsで低抵抗状態になる(つまり電極間をフィラメントがつなぐ)と仮定してみるとフィラメントはどの程度伸びるか。計算すると $6.56 \times 10^{-4}$  nmとなり、原子1つ分も伸びない。逆に考えて、電極間距離5 nmのデバイスで1 μsのスイッチング速度が必要ならばどの程度の速度でフィラメントが成長する必要があるか。この場合は $5 \times 10^6$  nm/sの速度が必要である。実際のところ、初期化後のCBRAMのスイッチングは電極間距離ではなくてフィラメント先端と対向電極で生じると考えられることが多い(Fig.5.3)ため、フィラメント成長する距離は5 nmより短くなる場合もあると予想される。だがこれを踏まえてもTable5.1に示したフィラメント成長速度は、実測されるCBRAMのスイッチング速度と比較して明らかに遅い。考えられる要因は2つある。[1] CBRAMのスイッチング速度は通常パルス電圧印加時のものが議論される。パルス電圧はTable5.1に示す電圧スイープ速度が極端に速い場合として考えられるためフィラメント成長速度が速くなっている。[2] 観察された太いフィラメントがスイッチング現象には直接的な影響がない。本研究ではパルス電圧による測定は行っていないため、ここでは後者について考えてみる。

第4章で説明した通り、今回の実験で観察された太いフィラメント形成のタイミングは、低抵抗化した後であり、低抵抗化した瞬間にはフィラメントの形成はほぼ見られていない。そのため、微小な伝導パス形成による低抵抗化で大電流が流れ、それによりフィラメントが太く成長し観察されたと推測している。この場合の微小伝導パスは、酸素欠陥もしくはCuフィラメントの2種類が考えられる。CBRAMであっても、酸素欠陥の影響は無視できない。酸素欠陥の存在がフィラメント形成を促進する可能性があるという報告もある<sup>[1,2]</sup>。ただし、酸素欠陥による抵抗変化は金属フィラメントによるものよりも高電圧で起きることが知られている<sup>[3]</sup>ため、金属フィラメント成長前に生じた低抵抗化は酸素欠損由来とは考えにくい。そのためTEM観察できない程度の微細な金属の導電パスが形成されていることが予想される。3章で示した結果を踏まえると微小な伝導パスの候補としては、電極間に形成される島状析出物や、TEM観察できないほど細い金属フィラメントなどが考えられる。フィラメント形成は絶縁膜中を機械的に貫く必要がある。その点で低抵抗化の原因である微小Cu析出ないしは微小フィラメントの成長は速く、その後の大電流による太いフィラメントの成長は遅いというのは納得できる。Table5.1には各試料に二つのフィラメント成長速度を記しているが、これはフィラメント形成中に成長速度が変わったことを意味している。Fig.5.4にフィラメント成長速度が電気測定の際の時点で変わったか、WO<sub>x</sub>(4)試料とWO<sub>x</sub>(5)試料の例を示す。どちらの試料も制限電流に到達した状態でフィラメント成長速度が変わっており、流れる電流値によりフィラメント成長速度が決まるという前提の下では考えにくい現象である。そのため、これはフィラメントが絶縁膜の貫きやすい場所/貫きにくい場所へ到達したため成長が加速/減速したと考えられる。

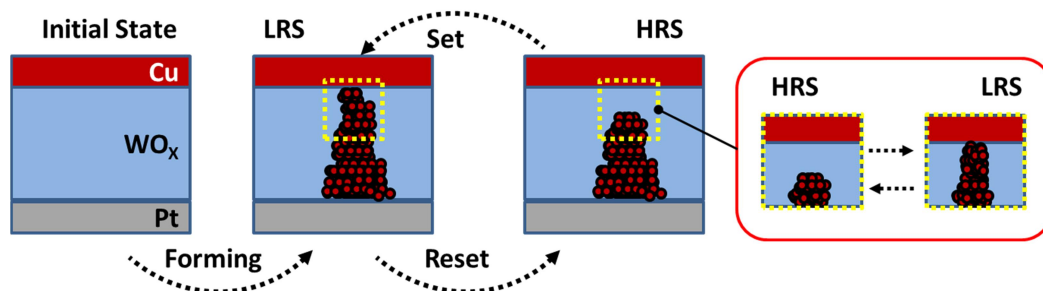


Fig.5.3 Switching model of Cu/WO<sub>x</sub>/Pt stacked CBRAM (reprinted from Fig.3.18). A formed filament has the narrowest point near the Cu electrode and the filament ruptures at this point. Then, switching operation after forming is equivalent to that of Cu/WO<sub>x</sub>/Cu stacked CBRAM.

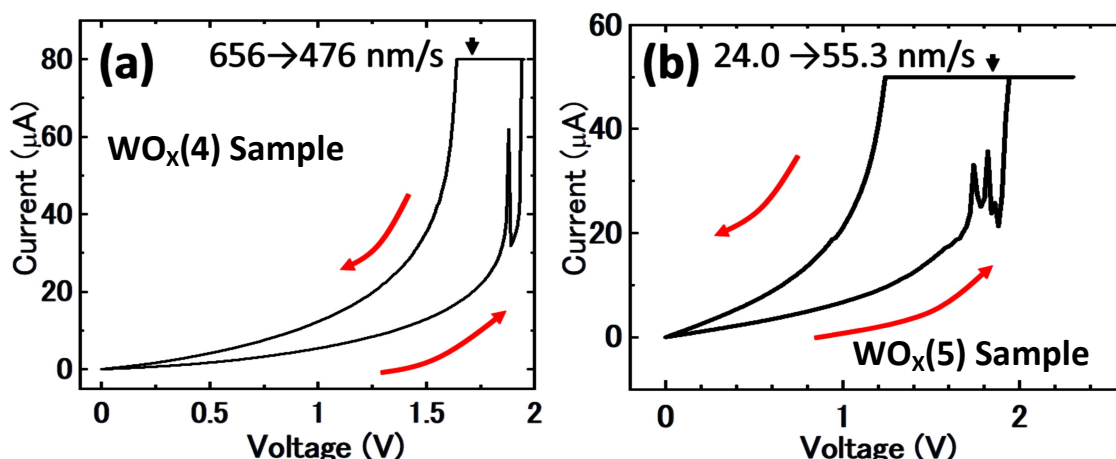


Fig.5.4 Changing points of filament growth rate of (a) WO<sub>x</sub>(4) sample and WO<sub>x</sub>(5) sample. The changing points were indicated by black arrow.

これまでの議論により、太いフィラメント形成がなくとも低抵抗化することが示された。ただし抵抗値の保持性(リテンション)という観点から見ると、フィラメントの太さは重要である。具体的な例として、Fig.5.4に示したWO<sub>x</sub>(1)試料とWO<sub>x</sub>(5)試料の*I-V*グラフと、その際の構造変化を比較する。Fig.5.5を用いてフィラメント太さと抵抗値の保持性を比較する。WO<sub>x</sub>(1)試料では電圧スイープ速度と最大電流が小さいためCuの供給量が少なく、島状の析出物が観察された(Fig.5.5(a))ものの、太いフィラメントは存在しない。Fig.5.5(a)が得られた測定における*I-V*グラフ(Fig.5.5(b))を見ると、スイープ戻り2.6Vあたりで突然電流が急減(高抵抗化)していることが分かる。これは、島所の析出物と電極とをつなぐ(観察できない)微小フィラメントが破断したため高抵抗化していると捉えられる<sup>[4]</sup>。一方で明確なフィラメント成長が観察されたWO<sub>x</sub>(5)試料(Fig.5.5(c))では、スイープ測定内での高抵抗化は見られなかった(Fig.5.5(d))。この現象は、フィラメントが太いほど低抵抗値の安定性

が高まることを意味している。ただし、太すぎるフィラメントの形成は4章で議論したように試料の高抵抗化を妨げるため、フィラメントサイズの制御が CBRAM のスイッチ特性制御には重要であることを示している。

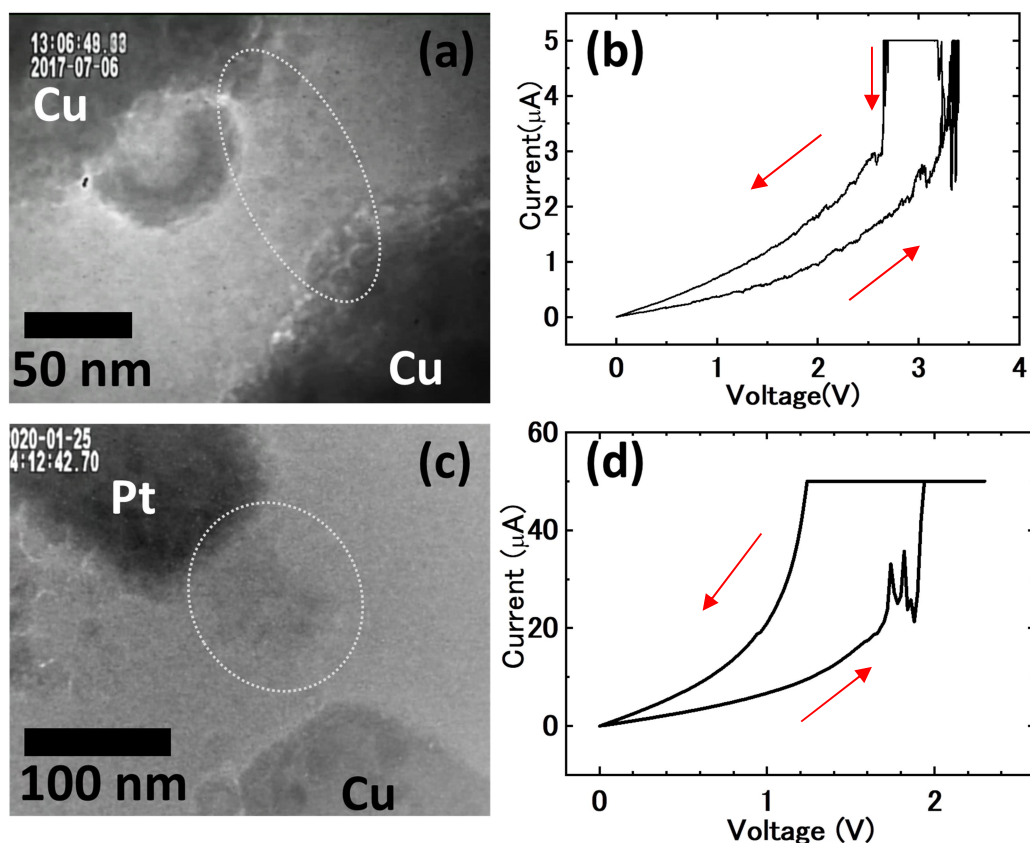


Fig.5.5 Relationship between filament width and retention time. (a) and (b) were TEM image in LRS and corresponding  $I$ - $V$  graph of  $WO_x(1)$  sample. (c) and (d) were TEM image in LRS and corresponding  $I$ - $V$  graph of  $WO_x(5)$  sample. Dotted area indicates structure changed or filament formed area.

### 5.3. 広い領域での Cu 移動(Cu の拡散)

4章の実験では高抵抗状態へのスイッチングが明確には観察(測定)されなかった。これは太いフィラメントができた  $WO_x$  試料だけではなく、ほぼ構造変化が見られなかった  $MoO_x$  試料でも同様である。この現象はフィラメント形成/破断という狭い領域での Cu 移動だけでなく、絶縁膜の広い範囲へ Cu が移動しているためだと考えられる。Cu の移動しやすい  $MoO_x$  試料で顕著であると予想されるが、3章で示した初期化の様子を見ると  $WO_x$  試料でもある程度生じているはずである。Cu の広範囲への拡散を議論するために COMSOL Multiphysics を用いた電界/ジュール熱シミュレーションを行った。

Fig.5.6 にシミュレーションのモデルを示す。実際の試料に近い形状のモデルを作成し、

シミュレーションを行った。Fig.5.6(a)はモデルを上から見た図である。TEM 観察窓である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  上に Cu、Pt 電極を配置し、その上から  $\text{WO}_3$  で覆った構造をとっている。Fig.5.6(b), (c)はギャップ部分の拡大図である。実際の試料を参考にし、先端部が 100 nm 幅、ギャップが 100 nm あるモデルを用いた。今回は試料中心のギャップ周辺部における結果が重要であるため Fig.5.6(d)に示すように、中心部分だけメッシュ数を増やした。Table5.2 にシミュレーションに使用したパラメータを示す。実際の試料の絶縁膜がアモルファスかつ酸素が欠損している酸化膜( $\text{WO}_x$ )であるのに対して、シミュレーションでは  $\text{WO}_3$  のパラメータを使用している。TEM 内は真空であるため大気中への熱拡散はほぼなく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜から基板側への熱拡散が大きいという条件を設けてシミュレーションを行った。

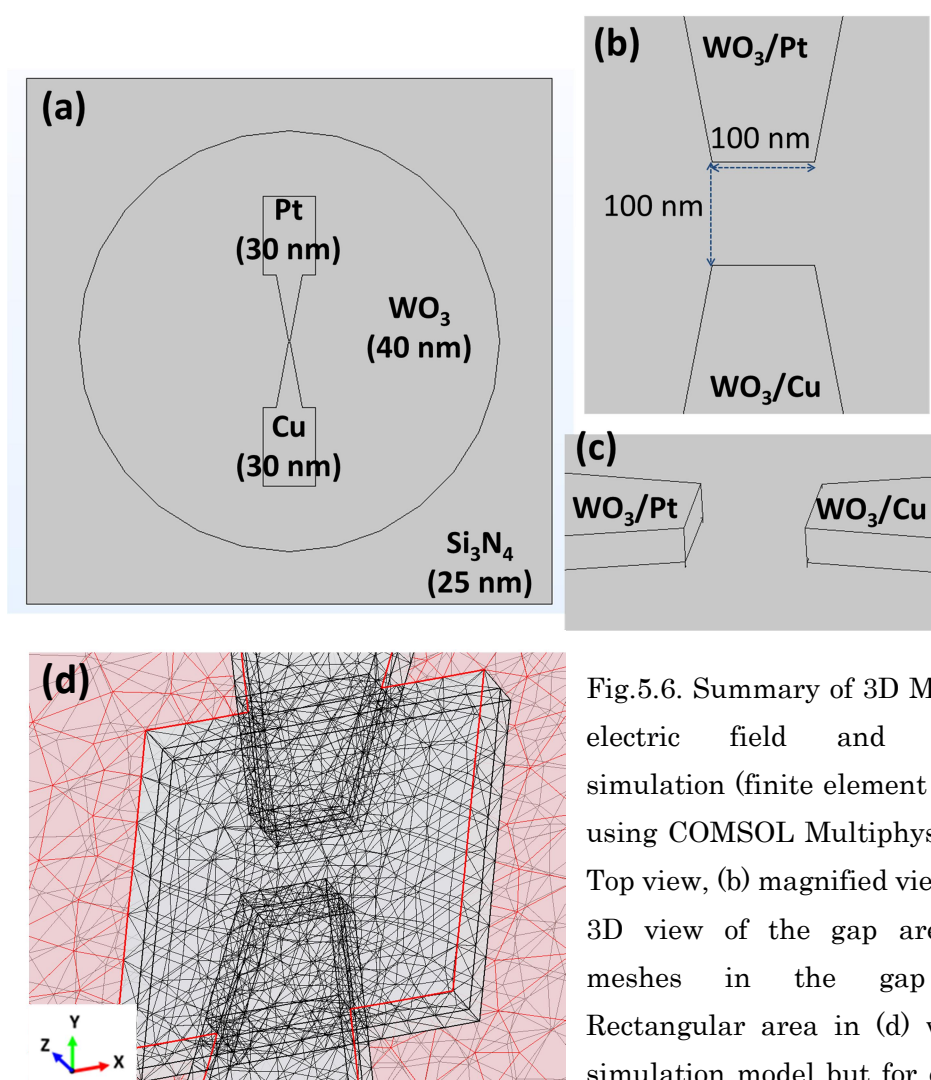


Fig.5.6. Summary of 3D Model for electric field and heating simulation (finite element method using COMSOL Multiphysics). (a) Top view, (b) magnified view of (a), 3D view of the gap area, and meshes in the gap area. Rectangular area in (d) was not simulation model but for efficient mesh division.

Table 5.2 Material parameters using simulation

Material	Electrical conductivity [S/m]	Heat capacity at constant pressure [J/(kg·K)]	Density [kg/m <sup>3</sup> ]	Thermal conductivity [W/(m·K)]	Relative permittivity
Cu	$5.81 \times 10^7$	384	8960	401	1
Pt	$8.9 \times 10^6$	133	21450	71.6	1
WO <sub>3</sub>	$9.5 \times 10^{-5}$	315	7160	1.63	90
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	700	3440	30	-

Fig.5.7 に電界シミュレーションの結果を示す。Cu 電極に 3 V を印加した際のシミュレーションである。Fig.5.7(b)を見るとギャップ内において電極間を垂直に結ぶ電界が一番強いものの、電極端からも回り込むような方向の電界も存在していることが分かる。これはギャップ部以外にも WO<sub>3</sub> が存在する構造のためである。この電界の回り込み現象はシミュレーションモデルが平面型構造のため特に強調されているが、通常のスタック構造の CBRAM でも起こり得る。フォーミング後の CBRAM ではフィラメントの先端部のみが形成/破断して動作すると考えられており (Fig.5.2)、また複数回スイッチングをさせた後の CBRAM では電極/絶縁体界面に Cu の残留物の存在が示唆されている<sup>[4]</sup>。このような状態であると、部分的に Fig.5.7 と同様の状態になっていると考えられる。Fig.5.8 にスタック構造 CBRAM における電界回り込みの概念図を示す。Fig.5.7 では Cu 電極に正電圧印加(セット)時の様子を描いているが、スタック構造の CBRAM では特にリセット時における電界回り込みが予想される。これによりフィラメント周辺の絶縁膜に Cu が拡散し、高抵抗状態の劣化が生じることも考えられる。

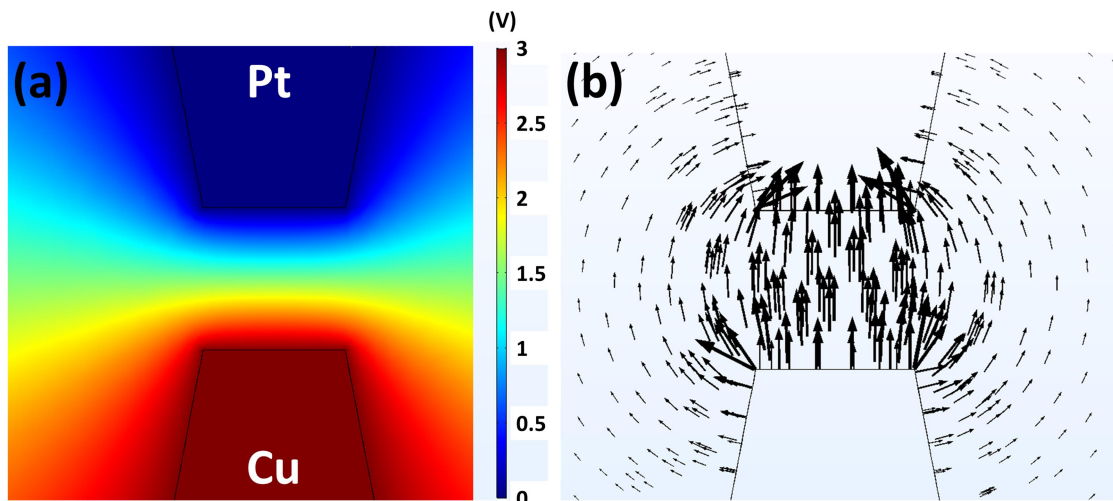


Fig.5.7 Results of electric field simulation. (a) Color map of distribution of electric field and (b) electric field vector from mesh points. Those images were cut in xy plane ( $z = +15$  nm, middle point of electrodes).



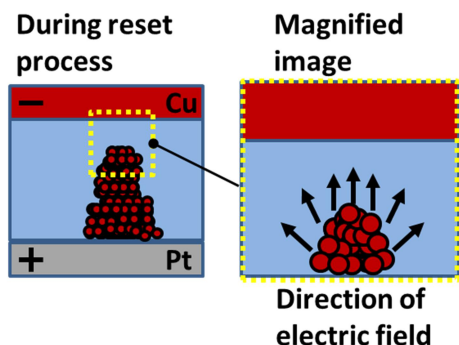


Fig.5.8 Schematics of leakage electric field in RESET of stacked CBRAM. Electric field distortion near the tip of the filament is expected like planer-type CBRAM.

Fig.5.9 にジュール熱シミュレーションの結果を示す。ジュール熱シミュレーションは、低抵抗化時を念頭に置いて、 $150 \mu\text{W}$  ( $3\text{V}$  で  $50 \mu\text{A}$ ) の電力が試料に注入される条件で行った。Fig.5.9(a) は温度分布の全体像である。これを見るとギャップ中心部分で特に温度が高いことが分かる。全体像を見ると Cu 電極側のほうが温度が高いが、Cu と Pt の熱伝導率に違いがあるからである。比熱と密度から導出した熱容量は Pt より Cu のほうが 1.2 倍大きい(温まりにくい)が、熱伝導率は Cu のほうがはるかに高い(5.6 倍)ため(Table5.2)このような結果になったと考えられる。Fig.5.9(b) にギャップ部分の拡大図を示す。中心が  $70^\circ\text{C}$  程度まで温まっているがギャップ外でも  $50^\circ\text{C}$  程度の温度になっていることが分かる。シミュレーションはいくつか簡略化した点があり温度分布の詳細は重要ではない。以降ではギャップ外でも温度が大きく上昇し得る点に注目して議論する。Fig.5.9(c) ではギャップ部深さ方向の温度分布を示す。シミュレーション条件により、大気への熱拡散がほぼないため  $\text{WO}_3$  表面が最も高温になっている。Fig.5.9(b)(c)からはジュール熱によって Cu が絶縁膜の面内および深さ方向に広く拡散し、平面型構造の場合はギャップ外に広がることを示唆される。

電界による拡散とジュール熱による拡散の異なる点は可逆性にある。Fig.5.7(b)に示した電界の方向は印加電圧の極性を反転すると逆になる。そのため、電界によって拡散した Cu は逆極性の電圧印加によってある程度は元に戻る(つまり低抵抗から高抵抗になる)ことが予想される。一方でジュール熱は印加電圧の極性によらず常に Fig.5.9 のようになるため、Cu は絶縁膜中に広がる一方になる。これらの電界による拡散とジュール熱による拡散の二つの組み合わせが、CBRAM における広い範囲での Cu 移動現象となる。平面型 CBRAM では電極全面を絶縁膜で覆っており積層構造に比べて Cu が移動する領域が広い。そのため、Cu 拡散現象が生じやすく高抵抗状態へのスイッチングが起こりにくかったと考えられる。ただし、程度の差はあるものの、Fig.5.8 に示すように一般的な積層構造の CBRAM であっても生じる現象であり、絶縁膜中の広い領域における Cu 拡散も素子の抵抗変化に大きく影響を与える。



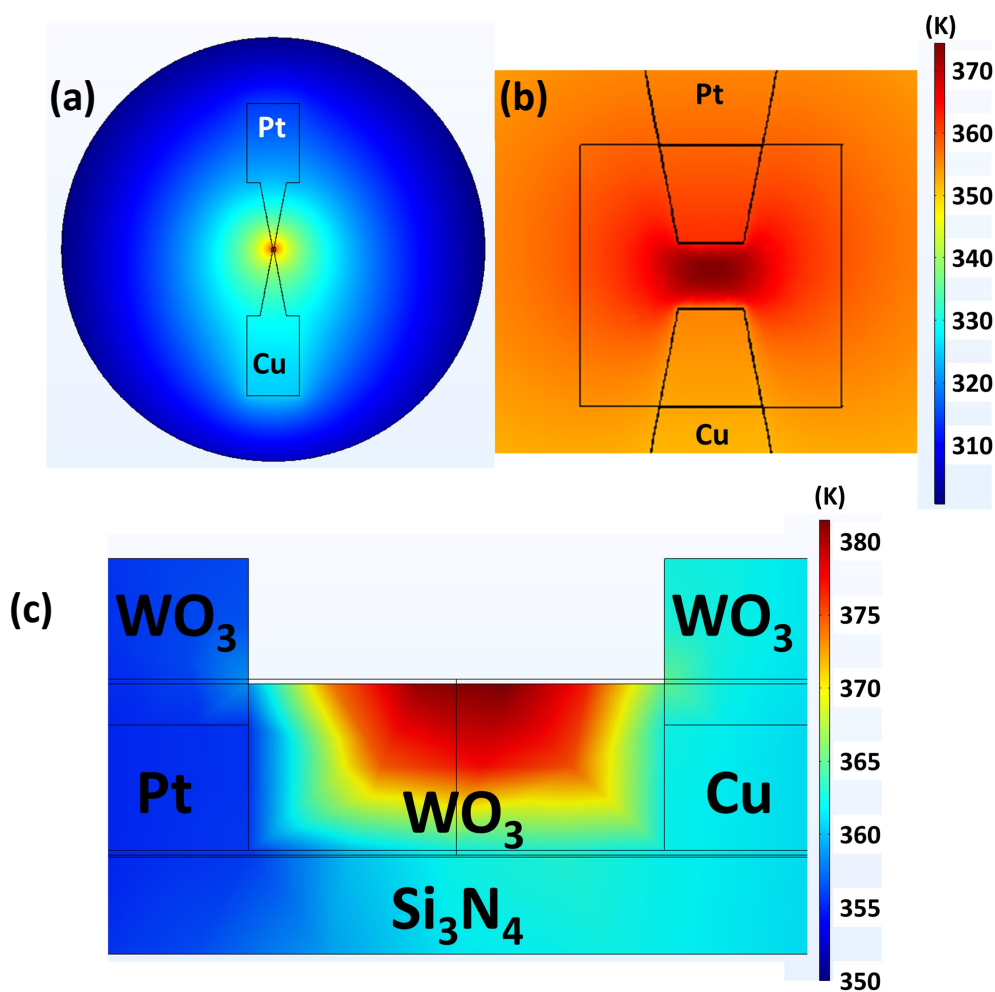


Fig.5.9 Results of Joule heating simulation. Color maps of temperature distribution (a) over the entire sample, (b) near the gap, and (c) along the Cu to Pt cutting direction. (a) and (b) were cut in xy plane ( $z = +15$  nm, middle point of electrodes) and (c) was cut in the center of the electrodes. Note that legend of (c) is different from that of (a) and (b).

## 5.4. まとめ

5章では絶縁膜中でのCu移動について、3,4章の結果をもとに議論を行った。明確なフィラメント形成前にCBRAMが低抵抗化している観察結果(4章)を踏まえると、TEM観察されたフィラメント形成過程は、[1]高速成長する微小伝導パスによる低抵抗化後、[2]大電流によるCuの大量供給でフィラメントがゆっくりと太くなったと解釈できる。その一方で、CBRAM内では広い領域でのCu移動現象が生じることが、電界およびジュール熱シミュレーションにより予想された。特に熱によるCu拡散はCBRAMを低抵抗化する方向にのみ進むため、CBRAMの劣化に与え影響は大きいと考えられる。以上より、CBRAMの抵抗制御にはフィラメント形成などの局所領域で生じる現象だけでなく、[3]絶縁膜全体におけ

る広い領域での Cu 拡散の制御も必要であることが示された。

## 参考文献

1. G. Molas, et al., "Controlling oxygen vacancies in doped oxide based CBRAM for improved memory performances", *Technical Digest of International Electron Devices Meeting 2014 (IEDM2014)*, pp. 136 (2014)"
2. G. Sassine, et al., "Hybrid-RRAM toward Next Generation of Nonvolatile Memory: Coupling of Oxygen Vacancies and Metal Ions", *Advanced Electronic Materials*, **5**, 1800658 (2019)"
3. T. Liu, et al., "Coexistence of Bipolar and Unipolar Switching in Cu/TaO<sub>x</sub>/Pt Resistive Devices for Cu and Oxygen Vacancy Nanofilaments", *ECS Transactions*, **45**(3), pp. 279 (2012)
4. M. Arita, et al., "Switching operation and degradation of resistive random access memory composed of tungsten oxide and copper investigated using in-situ TEM", *Scientific Reports*, **5**, 17103 (2015)

## 6. まとめ

本研究では  $\text{WO}_x$  および  $\text{MoO}_x$  を例にとり、金属フィラメント型抵抗変化メモリ (CBRAM) の抵抗変化現象を、ナノレベルでの Cu 移動という観点から議論した。金属フィラメントの形成/破断による抵抗変化という広く知られた動作機構に対し本研究では、フィラメント形成の前駆現象、デバイス内での Cu の広がりやフィラメント形成、電気化学反応以外の要因、という視点から抵抗変化動作の詳細を調査した。本章では 3-5 章で得られた結果を簡単にまとめ、その意義および TEM を用いた抵抗変化メモリ研究の展望について述べる。

### 初期化過程

- (1) 電圧印加により絶縁膜へ Cu が導入されて抵抗が減少し、初期化が進行するとともに微小な Cu 析出物が生じる。初期化の必要性及び析出物の形成状況は  $\text{WO}_x$  と  $\text{MoO}_x$  とでは異なり、Cu の溶けやすさや移動度の大小が関係していると考えられる。
- (2) その後のフィラメント形成には 2 つの場合が存在する。
  - (a) 電極に電界集中箇所が存在する(局所的な電流密度が大きい)場合には、微小析出物を導電パスとする電流が電極間をつなぐ太いフィラメントの形成を誘発する。
  - (b) 電極に電界集中箇所が存在しない(電流密度が均一で小さい)場合には、明瞭な構造変化が見られないまま低抵抗化が進む。抵抗値は不安定であり、CBRAM では一般的に見られないユニポーラ動作も発現する。析出物間を架橋するサブナノレベルの微小フィラメントの形成/消失がこの現象に寄与していると考えられる。

### デジタル/アナログ動作時の微細構造変化

- (3) Cu 電極に正電圧を印加すると試料は低抵抗化し Cu が絶縁膜へ溶出する。逆電圧印加により Cu が電極に戻る。この電気化学的描像を実験的に確認した。その動作モードには、材料や測定条件により 2 種類ある。
  - (a) Cu を一度に大量に移動させる場合はデジタル動作が得られやすい。低抵抗化に伴い陽極の TEM コントラストが薄くなり大量の Cu 移動と、対向電極からのフィラメント形成が確認できる。形成されたフィラメントは電極間を架橋する必要はない。本研究の実験条件では  $\text{WO}_x$  試料において生じやすい。
  - (b) Cu を少量ずつ移動させる場合はアナログ動作が得られやすい。量的変化が少ないため、Cu 電極の形状変化や Cu 移動は認識し難い。低抵抗化時には、電流経路に沿う Cu の薄い析出や、陰極付近における Cu の堆積が観察された。この結果は、アナログ動作時に生じる絶縁膜内での Cu 分布の変化を示唆する。本研究の実験条件では  $\text{MoO}_x$  試料において生じやすい。

### 電圧印加時の Cu 移動と抵抗変化

- (4) TEM 像で認識できるフィラメント形成と低抵抗化のタイミングとを比べると、低抵抗化の瞬間にはフィラメントは確認されない。低抵抗化時の通電によりフィラメントが

成長・粗大化し、その成長速度は電流値に依存する。メモリ保持特性向上のためにはある程度の動作電流(例えば 40  $\mu\text{A}$  以上<sup>[1]</sup>)が必要との報告がある。本研究の結果を踏まえると、これは動作電流の増加によりフィラメントが太くなることに起因していると考えられる。

- (5) 本研究では高抵抗化(リセット)過程においてフィラメントの収縮が見られるものの、それほど大きな高抵抗化が生じないケースが存在した。本研究で用いた試料形状や通電条件に合わせた電界・ジュール熱シミュレーションによると、電界の広がりや広範囲での昇温が生じており、Cu は広い領域で移動し得ることが分かった。電界によって移動する Cu は逆電圧印加で回収され得る(高抵抗化)が、熱拡散した Cu の回収は困難である。これは平面型試料の特殊事情ではあるが、程度の違いはあるものの、通常の積層型 CBRAM においても同様の現象が生じ得る。

以上のように、フィラメントの形成/破断が CBRAM の抵抗変化動作の基本であることは間違いない。しかしその一方で、フィラメントを形成を伴わない抵抗変化現象や、抵抗変化を伴わないフィラメント消失などの例も観察された。この結果は、CBRAM の絶縁膜内における局所領域での Cu 移動(フィラメント)と、広範囲での Cu 移動(拡散)との双方が、素子の抵抗値を決めることを示唆する。通電による発熱が大きく影響する後者は、CBRAM の繰り返し動作による劣化を促進すると考えられ、電界や熱を狭い領域に閉じ込める設計や材料選択、電力投入法の工夫が重要である。

本論文を締めくくるにあたり、抵抗変化メモリの TEM 評価についての展望を述べる。本研究では個々の試料の内部構造変化に注目して、抵抗変化動作とそれに付随する現象の評価を行った。採用した平面型構造はナノレベルの実時間評価が可能であると共に、複数個の CBRAM を搭載した回路の評価が可能であるところに特長がある。例えば、回路内に過電流抑制のための抵抗を組み込むことにより、急峻な抵抗変化時に生じる試料破壊を防いだ動的観察が可能となる。上記の工夫により、パルス動作時における CBRAM 回路の動的観察が可能となる。これらを通して、最近特に注目されている、抵抗変化メモリのニューラルネットワーク応用に関する知見が得られるなど、より実用につながる研究への展開が期待できる。

## 参考文献

1. M. Kudo, *et al.*, "Visualization of Conductive Filament during Write and Erase Cycles on Nanometer-scale ReRAM Achieved by in-situ TEM", *Proceedings of 7<sup>th</sup> International Memory Workshop (IMW2015)*, doi: 10.1109/IMW.2015.7150312 (2015)

## 謝辞

研究を進めるにあたり指導教官の有田先生を始め、福地先生、高橋先生には非常にお世話になりました。日々の議論を筆頭に、予稿の添削や発表練習などを含めあらゆることの面倒を見ていただき大変感謝しております。3年間の博士課程を、つつがなく修了できたのも、先生方のご尽力の賜物であると実感しております。ありがとうございます。観察試料作成には後輩たちの力が必要でした。酒井さん、藤田さん、中島さんのサポートがなければ私の研究は進まなかったと思います。ありがとうございます。また、所属するナノ物性工学研究室の学生の皆さんにもお世話になりました。愉快的な学生生活を送れたのも皆さんのおかげです。ありがとうございます。最後に、9年間も大学に通わせてくれた武藤家にお礼を言います。ここ最近まで私が何者になるかさっぱり見当がつかない状況であったと思います。そんな中でも信頼し、支援してくれた両親にはいくら感謝しても足りないくらいです。ありがとうございました。

# 研究業績目録

氏名 武藤 恵

## 1. 論文（学位論文関係）

### I 査読付学会誌等

- (1) S. Muto, R. Yonesaka, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, Observation of Conductive Filament in CBRAM at Switching Moment, *ECS Transactions*, **80**(10) pp. 895-902 (2017)
- (2) S. Muto, S. Sakai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, Initialization process of Cu-based WO<sub>x</sub> conductive bridge RAM investigated via *in situ* transmission electron microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics*, **59**, S11E01 (2020)

### II 査読付国際会議プロシーディング

- (1) R. Yonesaka, S. Muto, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, Study on lateral ReRAM by the use of *in-situ* TEM, Proceedings of the 16<sup>th</sup> IEEE International Conference on Nanotechnology(IEEE Nano 2016), pp. 790-791 (2016)
- (2) S. Muto, S. Sakai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, *In-situ* TEM of CBRAM at Initial Decrease in Resistance, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6), pp. 96-97 (2019)
- (3) S. Muto, S. Sakai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, *In-situ* TEM observation of Cu-WO<sub>x</sub> CBRAM during gradual resistance decrease for initialization, Proceedings of the 32<sup>nd</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), #31C-10-1, pp. 1-2 (2019)
- (4) S. Muto, T. Nakajima, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, *In situ* TEM Observation of CBRAMs during Digital and Analog Switching, Extended Abstract of 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020), pp. 113-114 (2020)

## 2. 論文（その他）

なし



3. 講演 (学位論文関係)

- (1) S. Sakai, S. Muto, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, ReRAM Switching in Planar-Type Structures of Ag/WO<sub>x</sub>/Pt Studied by *in-situ* TEM, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017), #7A-3-1 (oral) (2017.11.07, JeJu, Korea)
- (2) S. Muto, S. Sakai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, *In-situ* TEM investigation on instability of ReRAM switching, European Materials Research Society 2018 Spring Meeting, #R.P.1.33 (poster) (2018.6.18, Strasbourg, France)
- (3) 武藤 恵, 米坂 瞭太, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, Cu/WO<sub>x</sub> 平面型抵抗変化メモリの TEM その場観察, 第 63 回応用物理学会春季講演会, 21p-H111-1 (口頭) (2016.3.21)
- (4) 武藤 恵, 米坂 瞭太, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, Cu/WO<sub>x</sub> 平面型抵抗変化メモリの TEM その場観察, 日本顕微鏡学会 第 72 回学術講演会, P-M-41 (ポスター) (2016.6.15)
- (5) 武藤 恵, 酒井 慎弥, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, ナノギャップ型抵抗変化メモリにおけるギャップ間金属移動の動的観察, 日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会 (口頭) (2017.12.16)
- (6) 武藤 恵, 酒井 慎弥, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, CBRAM の動作不安定性に関する TEM その場観察, 第 65 回応用物理学会春季講演会, 18p-G203-11 (口頭) (2018.3.18)
- (7) 武藤 恵, 酒井 慎弥, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, CBRAM のフォーミング過程における TEM その場観察, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-W641-16 (口頭) (2019.3.10)
- (8) 武藤 恵, 中島 励, 藤田 順, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, 絶縁層への Cu 導入が CBRAM に与える影響の TEM 内評価, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-PA3-1 (DVD 発表) (2020.3.12)
- (9) 武藤 恵, 中島 励, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, デジタル型/アナログ型抵抗変化特性を示す CBRAM のその場構造解析, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 11p-Z07-5 (オンライン, 口頭) (2020.9.11)

4. 特許

なし

以 上