

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「素材・デバイス・システム融合による
革新的ナノエレクトロニクスの創成」
研究課題「デジタルデータの長期保管を実現する
高信頼メモリシステム」

研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者:竹内 健
(東京大学大学院工学系研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

ReRAM やフラッシュメモリの信頼性を向上させるための ECC (誤り訂正符号) などメモリシステムの研究を実施した。長期保存 ReRAM に関してはメガビットアレイを評価し、書き換え後に 0.1 秒程度の緩和時間を設ける事で、セット不良 (高抵抗への張り付き現象) を回復できることを発見。メモリコントローラではラウンドロビンの順番によってメモリを選択するウェアレベリングにおいてこの緩和現象を実現できることを示した。データセンタのコールドストレージ向けフラッシュメモリの高信頼化に対しては、大容量で低コストな 3D TLC NAND フラッシュメモリにおける、不良現象 (電荷の移動やデトラップ) を明確化し、メモリコントローラにおいて書き込みデータを変調することで、不良現象を抑制する手法を提案。ニューラルネットワークによる制御も導入することで、フラッシュメモリのデータ保持の寿命を 10 倍以上延ばすことに成功した。以上の研究成果を半導体のトップ学会 VLSI シンポジウムで 4 度、IEDM で 2 度、論文発表した。

また、次世代メモリとして注目されている抵抗変化型不揮発メモリ (ReRAM) の保管性能を従来の 10 年から 100 年へと大幅に向上させることを目指し、ReRAM の長期保管時における保管劣化のモデル構築と、その理論に基づいた動作アルゴリズム・材料の両観点でのデバイス開発を行った。まず、長期保管に特化した新たな動作アルゴリズムを開発し、一定の書き換え回数の制限下で 100 年の保管性能を実現した。次に、保管劣化のカギを握る物性として酸素拡散に着目し、第一原理計算により酸素拡散を抑制する材料候補を予測し、コロナ延長期間中に、有望な構成についてその酸素拡散係数を実測にて評価した。そこで新たに構築した単体 ReRAM 用の微細構造プラットフォームおよび外部ファブに構築済みの大規模メモリアレイプラットフォームを用いて新材料を適用した ReRAM を試作・評価し、通常書き換え回数の確保と 100 年の保管性能の両立を達成した。さらに、保管劣化要因そのものを排した超微細 ReRAM にも取り組み、30nm ϕ のサイズの ReRAM を実現した。これらにより、長期保管メモリシステム実現に不可欠な重要技術を確立した。また、コロナ延長期間中において、今後重要になる AI 向け ReRAM に適した、学習を高効率に行う手法を確立した。

ナノギャップメモリは、金属電極が数ナノメートルで向かい合った構造の時に、通電によってそのトンネル抵抗を制御し、ReRAM 同様に抵抗で情報を記録する不揮発性メモリである。その構造は、絶縁体上の金属という簡単な構成であり、ここで高融点金属を電極材料に選択することで、メモリ素子としての動作温度を飛躍的に高めることに成功した。動作については 600°C まで達成し、さらに絶縁体基板への金属原子の拡散を防止することで 800°C を超える環境でも情報を保持できることが明らかになった。また ReRAM とナノギャップの融合研究にも取り組み、ナノギャップ構造を活用し ReRAM を基板に対して平面に作製することで、電子顕微鏡などを使った導電性フィラメント構造の高空間分解能での形態観察・組成分析およびその抵抗変化に伴う組成変換の様子を明らかにした。さらに電界集中効果を取り入れた異形電極構造を導入することで、ReRAM に伴うフォーミング電圧の軽減、および導電性フィラメントの形成箇所をナノスケールで誘導することに成功した。

ReRAM などの不揮発メモリには、パッド電極や配線として銅 (Cu) 配線が用いられており、記憶素子の長期信頼性ととも、電極・配線の長期信頼性確保が必須である。長期保管中の配線においては、パッケージ不良等で生じる水分の侵入による銅の酸化や腐食が問題であり、特にパッドなど表面を保護されていない電極表面が現れる箇所の酸化・腐食防止が必要になる。そこで本研究では、銅表面の耐湿信頼性を向上するため、炭素原子の緻密な 2 次元結晶であり、物理的に酸素や水の侵入をブロックできると期待されるグラフェンで銅の表面を覆うことを検討した。原理検証実験では、結晶子サイズの大きいグラフェンを用いて、単層のグラフェンが水分の侵入を防止することがわかったが、結晶間のつなぎ目 (粒界) から水分が侵入し、その下にある銅を酸化させる問題が明らかになった。その対策として、粒界を覆うようにグラフェンを積み重ねることで、水分の侵入を防止できることを実証した。さらに、従来の製造工程と整合するように、低温で耐湿バリア膜を形成する方法としてアモルファスカーボン膜の耐湿性改善方法を検討し、窒素を適量添加することで積層グラフェンと同様に水分の侵入を防止できることを明らかにした。コロナ延長期間中において、この膜を適用した Cu パッドチェーンの耐湿信頼性試験を行い、ワイヤボンドとの電気的接続の耐湿

信頼性向上を確認した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. データセンタのコールドストレージ向けフラッシュメモリの高信頼化に対しては、大容量で低コストとなる 3D TLC NAND フラッシュメモリにおける、不良現象(電荷の移動やデトラップ)を明確化した上で、メモリコントローラにおいて書き込みデータを変調することにより、不良現象を抑制する手法を提案。ニューラルネットワークによる制御も導入することで、フラッシュメモリのデータ保持の寿命を 10 倍以上延ばすことに成功した。以上の研究成果を半導体のトップ学会 VLSI シンポジウムで 4 度、IEDM で 2 度、論文発表した。
2. 耐熱性不揮発性メモリは、混載フラッシュメモリにより 170°C の動作温度を実現しているが、我々はそれをはるかに上回る 600°C を超える耐熱性を白金ナノギャップメモリにより実現した。通常メモリ素子では、シリコンチャンネルの温度依存性に大きく特性が左右されるが、主に材料の融点に依存する新原理のメモリを提示したことが飛躍を実現した鍵であった。本結果については Scientific Reports 誌にて報告し、JST フェア 2018 にて展示会に出展した。
3. 理想的な大粒径のグラフェン結晶を用いたグラフェンの耐湿バリア性の原理検証は、積層グラフェンによる粒界からの水分防止方法を示した論文と合わせて 10 件の引用がある。また、グラフェンで覆った銅表面では、真空中と同様の電子状態が保たれ、酸化によって損なわれる伝導度の低下が見られず、グラフェンキャップ Cu の利点を理論的に示し、18 件の引用がある。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. フラッシュメモリを使った SSD に対して、メモリコントローラでのデータ変調により高信頼化できることを示した。今後の 3D フラッシュメモリを大容量化するにはメモリセルの微細化が必要になり、メモリの信頼性が一層悪化することが見込まれる。本研究の成果であるデータ変調技術により、メモリの信頼性が悪化しても、システム的にエラーを抑制することが可能であり、今後の SSD・ストレージ分野への産業上の寄与が大きい。
2. ReRAM の保管劣化モデルに基づき、劣化原因である酸素拡散に着目し第一原理計算を用いたシミュレーションにより長期保管特性に優れたドープ材料を予測した。さらに、計算予測で良好な特性が期待される材料を用いたデバイスの試作・特性評価を行い、第一原理計算による予測結果をデバイス実証した(特許出願済み)。この取り組みは、計算を活用した効率的な材料開発手法の例として非常に重要な成果である。
3. 窒素添加のアモルファスカーボンによる耐湿バリアは、室温でのスパッタ法で形成でき、従来のプロセスとの整合性も良いことから、LSI の電極・配線のみでなく、RF 素子やウェアラブルデバイスなど、耐湿性が求められる、様々な応用展開が期待される。さらにスパッタ法だけでなく、CVD 法など他の方法に展開することで、さらに応用の可能性が期待される。

<代表的な論文>

1. Yoshiaki Deguchi, Shun Suzuki and Ken Takeuchi, "Write and Read Frequency-Based Word-Line Batch VTH Modulation for 2D and 3D-TLC NAND Flash Memories," IEEE J. of Solid-State Circuits, vol. 53, no. 10, pp. 2917-2926, October 2018.
概要:コールドストレージ向け TLC (3ビット記憶)フラッシュメモリのリードディスタ urb 不良およびデータ保持不良が生じる物理メカニズムを明らかにしたうえで、エラーを削減し安定したコールドストレージを実現する技術を発表した。
2. H. Suga, H. Suzuki, Y. Shinomura, S. Kashiwaba, K. Tsukagoshi, T. Shimizu, and Y. Naitoh,

“Highly stable, extremely high-temperature, nonvolatile memory based on resistance switching in polycrystalline Pt nanogaps” *Sci. Rep.* 6, 34961, 2016.

概要: 本論文では、半導体フリーで高温耐性を持った材料のみで構成された Pt ナノギャップメモリが 600°C 環境下でも不揮発性メモリとしてスイッチングが可能であることを示した。論文では、Au のナノギャップや電極の結晶性についても比較しており、それぞれ高温に耐えうる要素についても議論を行った。従来の不揮発性メモリの耐熱性が 170°C であったことから、電子素子の実用範囲を大幅に広げること成功した。

3. P. Gomasang, K. Kawahara, K. Yasuraoka, M. Maruyama, H. Ago, S. Okada, and K. Ueno, “A novel graphene barrier against moisture by multiple stacking large-grain graphene”, *Scientific Rep.* 9 (2019) 3777.

概要: グラフェンで銅表面を覆うことで、水や酸素の侵入を防ぎ、銅配線の耐湿信頼性を向上できることを、実験とシミュレーションにより明らかにした。また粒界を覆うようにグラフェンを積層することで粒界からの水分の侵入を防止できることを示した

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 竹内グループ

研究代表者: 竹内 健(東京大学大学院工学系研究科 教授)

研究項目: 高信頼メモリスステム

② 安原グループ

主たる共同研究者: 安原 隆太郎(スヴオトンテクノロジージャパン(株) 半導体ビジネスユニット 主幹技師)

研究項目: 長期保管 ReRAM の設計とデバイス実証

③ 内藤グループ

主たる共同研究者: 内藤 泰久(産業技術総合研究所デバイス技術研究部門 主任研究員)

研究項目: 長期保管メモリの材料設計および評価

④ 上野グループ

主たる共同研究者: 上野 和良(芝浦工業大学工学部 教授)

研究項目: 高信頼配線技術

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

【研究 1】メモリスシステム(分担者: 竹内)

研究期間を通じて、大手半導体メーカーや IT ベンダ・メモリスシステムを手掛けるベンチャー企業と連携について相談しており、今後、本研究の成果の実用化に関しても協議を続ける。

【研究 2】長期保管 ReRAM(分担者: 安原・内藤)

スヴオトンテクノロジージャパンは、ベルギーの半導体コンソーシアム imec と密接に連携して ReRAM のメモリアレイ試作が可能なプロセスを imec 内に構築した。本研究の長期保管向け ReRAM 材料設計においては、この世界的にも例のほとんど無い材料検討と大規模アレイ試作の両立が可能なプロセスを活用することにより、高信頼材料のデバイス実証を行った。

【研究 3】長期保管ナノギャップメモリ(分担者: 内藤)

産総研は、ナノギャップメモリの研究に関して、千葉工業大学のグループと連携して実施した。グループより学生を技術研修生もしくはリサーチアシスタントとして産総研で受け入れ、産総研の設備を活用し学生の指導も行った。

【研究 4】高信頼配線技術(分担者: 上野)

グラフェンの配線応用に関して、ベルギーの IMEC に滞在し共同研究を行った。また、カリフォルニア大学サンタバーバラ校の Kaustav Banerjee 教授のグループとグラフェンインダクターに関する共同研究を行った。さらに、タイのキングモンクット工科大学トンブリ校と相互訪問し、研究交流を行い 2 名の学生を博士課程に受け入れた。そのうちの 1 名が本プロジェクトに参画し、博士の学位を取得してタイの大学の教員に採用された。