

(様式 2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 森山 拓洋 印題 目 多結晶金属酸化物薄膜を用いた抵抗変化メモリの動作機構に関する研究

学位論文の概要及び要旨

今日、デジタルデータの情報量は爆発的に増加しており、デジタルデータを記憶するメモリの重要性が益々高まっている。不揮発性メモリ(電源を切ってもデータが保持されるメモリ)であるフラッシュメモリは物理的な微細化限界に直面しており、新規不揮発メモリの開発が急務である。抵抗変化メモリ(ReRAM)は金属酸化物(MO)を電極で挟んだ単純構造故に微細化に適しており、動作が高速であるため、ポストフラッシュメモリ候補の一つとして研究が盛んに行われている。ReRAMは2種類の抵抗状態(高抵抗状態RHと低抵抗状態RL)によってデータが保存され、電圧印加によりRHからRL(セット)あるいはRLからRH(リセット)へ変化させることで、データの書き込み、消去を行う。

ReRAMの課題として、動作機構が未解明である点が挙げられる。広く支持されているモデルとして、フィラメントモデルがある。これは、MO内部に酸素欠陥の連なりで構成されたナノメートルスケールの導電性パスが存在し、酸素欠陥の拡散による酸化・還元反応に伴い導電性パスが断裂/形成されることで抵抗変化が生じるモデルである。しかし、導電性パスはMO内部の上部電極下局所に形成され、直接的な物性評価が困難であるため、動作機構や動作箇所等、不透明な点が多い。実験的および理論計算に基づいたシミュレーションも行われているが、大きく次の3つの問題点が存在する。1) 直接測定が困難なパラメータがシミュレーションに用いられる、2) 理論計算結果と実験結果が整合しない、3) 実際に作製されるMO膜は多結晶であるにも関わらず、抵抗変化モデルでは粒界の影響が考慮されていない。

本研究ではこれらの問題点を解決するために、実験および理論計算を相補的に用いることで、より実際の素子に近い状況(すなわち、多結晶MO膜)における抵抗変化機構を提案する。また、ReRAMの性能向上に向けた設計指針を示すために、実験あるは理論によって妥当性の検証が可能なパラメータを用いた抵抗変化特性の予測方法を提案する。

まず、MO膜として多結晶NiO薄膜を用いたReRAMにおいて、抵抗変化箇所を実験的に検証した。サンプル表面に物理的或いは化学的なダメージを与えること無く電氣的接触が得られるソフトプローブを上部電極として用いた素子と、スパッタリング法によって上部電極を堆積させた素子の抵抗変化モードの分類と抵抗値および動作電圧の累積分布関数を比較することで、多結晶NiO薄膜の粒界お

よび最表面が電気伝導に支配的に寄与し、主にここで抵抗変化が生じるとする結果を得た。

次に、実際に作製した多結晶NiO薄膜の形状および結晶性から構築した結晶粒モデルを出発点として、第一原理計算を用いて様々な表面の安定性、電子状態の解析および有限温度における第一原理分子動力学 (MD)シミュレーションを行い、粒界を構成する表面における微視的な抵抗変化機構を予測した。様々なNiO表面の安定性と電子状態を解析した結果、表面の電気伝導率は面方位に依存し、高い導電性を示す面方位が存在することを見出した。また、MDシミュレーションから、表面原子の微小な移動により導電性の異なる微小表面が新たに形成され、急激な導電性の変化が起こり得ることを見出した。

以上の実験および理論計算結果を基に、新たな抵抗変化モデルである“Grain surface tiling model”を提案した。このモデルでは、粒界を構成する結晶粒表面が様々な導電性を持つ微小表面のタイリングによって構成され、それらの組み合わせによって粒界全体の導電性が決定される。この提案モデルにより、実験的に得られた抵抗変化モードのNiO膜厚依存性などの傾向が説明された。提案モデルにおいてRHとRLを推移するために必要な活性化エネルギーは表面原子あたり0.04 ~ 0.09 eVと見積もられた。この値はNiO内の欠陥生成エネルギー(4.42 eV)および拡散エネルギー(1.56 ~ 2.65 eV)と比べて1桁以上小さく、抵抗変化時における導電性パス温度の実験的な見積もり値(430 ~ 1400 K)と整合するエネルギー値であった。以上より、提案モデルが実際の多結晶MO薄膜における抵抗変化機構として適することが示された。

提案モデルの一般性を検証するために、第一原理計算を用いて酸化コバルト(CoO)と酸化マグネシウム(MgO)の表面の安定性と電子状態解析および有限温度におけるMDシミュレーションを行った。その結果、CoOとMgO共に、表面の導電性が面方位に依存し、高い導電性を示す面方位が存在することを予測した。更に、MgOのMDシミュレーションの結果、表面再構成によって導電性が急激に変化し得ることが分かり、提案モデルがNiO以外のMO材料にも適用可能であることが示された。NiOとMgOの計算結果を比較することで、ReRAMの抵抗変化を決定するパラメータとして活性化エネルギー、微小表面の局所状態密度、微小表面の大きさ、結晶粒の大きさを見出した。また、粒界表面をメッシュ状に分割し、上記パラメータを用いて抵抗変化特性を予測する新たな素子設計の手法を提案した。

本研究で提案されたGrain surface tiling modelは、粒界の導電性が様々なバンドギャップを持つ微小表面の組み合わせで決定され、オングストロームオーダーの原子移動により劇的な抵抗変化が実現されることを特徴とする。これは酸素欠陥が電極間をナノメートルオーダーに亘って移動することで導電性パスが形成される従来モデルとは一線を画し、実験および理論計算を相補的に用いることで得られた全く新しいモデルである。また、提案モデルは多結晶MO薄膜の粒界における抵抗変化機構を説明するモデルに留まらず、多結晶MO薄膜の導電性を与えることからその汎用性は極めて広い。本モデルを用いることでReRAMの性能向上に向けた設計指針が確立されると共に、多結晶MO薄膜の粒界を利用した新たな電子デバイスの開発が期待される。