

氏名（本籍） ^{かわ}^{むら}^{きん}^や 川 村 欣 也（東京都）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 甲第 1212 号
学位授与の日付 2020 年 3 月 17 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目 **Pulse-Induced Volatile or Non-Volatile
Resistive Modulation of Pt/Ti_{0.99}Sc_{0.01}O_{2.δ}/
Pt Cross Point Structure**
(Pt/Ti_{0.99}Sc_{0.01}O_{2.δ}/Pt クロスポイント構造にお
けるパルス誘起の揮発・不揮発性の抵抗変調)

論文審査委員 (主査) 教授 宮川 宜明
教授 齋藤 智彦 教授 荒木 修
准教授 樋口 透
物質・材料研究機構 客員教授 小林 清

論文内容の要旨

本論文は、Sc³⁺をドーピングした TiO₂(Ti_{0.99}Sc_{0.01}O_{2.δ})薄膜の電子-プロトン混合伝導性および Pt/Ti_{0.99}Sc_{0.01}O_{2.δ}/Pt クロスポイント構造へのパルス電圧誘起による揮発・不揮発性の抵抗変調に関する研究成果である。

第 1 章では、揮発性及び不揮発性メモリー素子の動作原理・性能比較・研究状況、微細化の制約を受けない新規メモリー素子について報告例を説明し、本研究の目的を記述している。

情報記憶素子であるメモリー素子は、電源を切ると共にデータを失う揮発性メモリーと電源を切ってもデータが保持される不揮発性メモリーに分類される。揮発性メモリー素子である Dynamic Random Access Memory(DRAM)の基本構造は、電界効果トランジスタ(MOS-FET)と誘電体コンデンサーの組み合わせで構成される。不揮発性メモリーである強誘電体メモリーは DRAM のコンデンサーの誘電体を強誘電体に置き換えたもの、フラッシュメモリーは MOS-FET の MOS 層に浮遊ゲートの電極を配置した構造をとる。近年、新た

な不揮発性メモリーとして注目されている抵抗変化メモリー素子は、金属酸化物を Pt 電極で挟んだ構造を持ち、電圧印加による高抵抗・低抵抗状態を 1 と 0 に置き換え、読み書きしている。これらの素子は、微細加工技術を用いて限られた面積に多数の素子を配置することで、メモリーの高容量化が実現されてきた。しかしながら、近い将来、微細加工技術が原子レベルに達するため、微細化の制約を受けない新規なメモリー素子が必要である。

Terabe らは、微細加工の制約を受けない新規メモリー素子として、電子-銀イオンの混合伝導体 Ag_2S 薄膜を Pt 電極で挟んだデバイス構造を作製した。この素子に正負の電圧を印加すると、Pt- Ag_2S 間に銀原子の析出による伝導性フィラメントが形成され、かつ、パルス電圧の印加により、パルス間隔の長さに応じた揮発・不揮発的な抵抗変調を観測した。この抵抗変調が人の長期・短期記憶に類似すると提言した。類似する抵抗変調は、電子-イオン混合伝導性を有する Pt/Amorphous- WO_{3-x} /Pt クロスポイント構造でも報告されている。Pt/ Ag_2S /Pt デバイスとの違いは、酸化・還元反応により WO_{3-x} 電解質膜内に伝導性フィラメントを形成する点である。これらの報告は、脳の記憶機能を模倣する革新的なメモリー素子であるが、 Ag_2S は環境に有害な物質を含み、かつ WO_{3-x} はアモルファス膜のため膜厚の再現性が得られにくく、実用的ではない。そこで、本論文の著者は、化学的安定性が高く、人体に影響のない Pt/ $\text{TiO}_{2-\delta}$ /Pt クロスポイント構造においてパルス電圧印加による抵抗変調を報告したが、その抵抗変化や動作電圧は実用的な水準に達していない。

本研究では、最初に、 Sc^{3+} を置換した $\text{TiO}_2(\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2-\delta})$ 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法により作製し、格子・酸素欠陥制御による電子-イオン混合伝導性の発現を試みた。次に、ショットキー障壁を有する Pt/ $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ /Pt クロスポイント構造を作製し、パルス電圧印加による揮発性・不揮発的な抵抗変調の観測とその動作機構について詳細に検証した。

2 章では、成膜方法である RF マグネトロンスパッタ法、構造評価に用いた X 線回折・光電子分光・X 線吸収分光、電気特性の評価法である交流インピーダンス法と Hall 効果、混合伝導性を評価するための欠陥化学的な解析法の原理について説明し、クロスポイント構造での I-V 特性とパルス電圧に対する電流応答の時間依存性について記述している。

RF マグネトロンスパッタ法は、真空中に Ar ガスを導入後、交流電場を用いてイオン化した Ar^+ によりターゲット表面の粒子を弾き出し、基板に堆積させる実用的な成膜法である。この成膜法を用いて、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ の単層膜及び Pt/ $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ /Pt クロスポイント構造膜を作製した。

作製された薄膜は、X 線回折により結晶性・構造評価を行い、ピーク位置から格子定数

を算出した。Ti の価数状態と Fermi 準位近傍の電子状態は、光電子分光法・X 線吸収分光により評価した。電気伝導度の評価には、交流インピーダンス法を用い、RC 等価回路を想定した Cole-Cole プロットから抵抗値を算出した。キャリア密度と移動度は Hall 効果、電子-イオン混合伝導性は欠陥化学に基づく伝導度の酸素分圧依存性により評価した。次に、2 端子法による I-V 特性評価により、ショットキー障壁と電圧スイープによる抵抗変化を確認した上で、任意の時間間隔を持つパルス電圧に対する電流応答の時間依存性を測定した。また、パルス休止時の電流の減衰曲線の Fitting 解析から算出したキャリアの緩和時間、光電子分光・ラザフォード後方散乱による表面・内部の組成分析の結果から、パルス電圧による抵抗変調の機構を考察した。

第 3 章は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に成膜した任意の膜厚を持つ $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜の構造・電気特性の結果を示し、電子-プロトン混合伝導性が発現することを論じている。

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上の $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜は、基板表面に対して垂直に a 軸方位を向いた Rutile 構造に結晶化し、100nm 以下の膜厚では、格子定数は TiO_2 単結晶の値よりも小さい。これは、膜厚増加に伴い単結晶に近づくことから、基板との格子不整合による格子歪みが要因である。また、Ti の価数状態は、 Ti^{4+} に加え、酸素欠陥により生成された Ti^{3+} の価数も確認された。この Ti^{3+} の価数比は、膜厚が小さい方が多くなった。

電気伝導度 σ は、熱活性化型の振る舞いを示し、伝導度のアレニウスプロットから算出された活性化エネルギーは $\Delta E \sim 100$ meV であった。この値は、Fermi 準位付近に観測される Ti^{3+} の不純物準位の立ち上がり位置と一致する。Hall 係数は負の値を持つことから、キャリアは電子、キャリア密度 $n \sim 10^{14}$ cm^{-3} 、移動度 $\mu \sim 10^3$ cm^2/Vs であった。この n は、既報の元素置換型 TiO_2 薄膜よりも低いが、 μ は高くなった。一方、常温での電気伝導度は、酸素分圧の増加と共に減少し、その傾きは -0.18 となることから、電子-イオン混合伝導性が示唆された。伝導度の ΔE は、既報の酸素イオン伝導体よりも小さく、かつ膜表面に O-H 結合が存在することから、イオン伝導種は表面から吸着されたプロトンである。以上の結果から、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜は、高い電子-プロトン混合伝導性を有すると判断した。

第 4 章では、 $\text{Pt}/\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}/\text{Pt}$ クロスポイント構造の I-V 特性とパルス電圧に対する電流応答の時間依存性の結果を示し、パルス電圧誘起の揮発性・不揮発性の抵抗変調の機構について論じている。

$\text{Pt}/\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}(115 \text{ nm})/\text{Pt}$ クロスポイント構造は、非線形の I-V 特性を示し、電圧をスイープさせることで抵抗変化を示した。これに対して、0.4 mm の長い伝導パスを持つ面内方向の I-V 特性では、界面抵抗の寄与が小さいため、線形になった。この結果は、クロス

ポイント構造の非線形の I-V 特性は、Pt- $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 間のショットキー障壁による界面抵抗に起因している。

60 s の時間間隔を持つパルス電圧の印加では、パルス休止時の電流値は、パルス印加回数に依存せず一定であることから、揮発性の抵抗変調であった。一方、10 s の時間間隔を持つパルス電圧の印加では、パルス休止時の電流値は、パルス印加回数と共に増加し、かつ、200s 以上では電流値が維持されることから、不揮発性の抵抗変調であった。これらの結果は、パルス電圧の時間間隔を変える事で、揮発性と不揮発性の抵抗変調が可能であることを示している。ここで、パルス休止中の電流の減衰曲線について、RC 等価回路を仮定した式で Fitting すると、 $\tau \sim 2\text{s}$ の緩和時間が算出された。この τ は、電子よりも非常に長い時間のため、パルス誘起による抵抗変調は、界面付近で生じるイオンの寄与を強く示唆している。また、膜表面での O-H 結合に加え、膜内部の組成分析で約 10% 程度のプロトンが観測されたことから、抵抗変調に起因するイオン種は、プロトンである。この結果は、 Ag_2S や WO_{3-x} で報告されている伝導性フィラメントに基づく抵抗変調とは全く異なり、電極界面における電子-プロトンの振舞いにより生じていることを強く示唆している。

第 5 章では、第 3 章と第 4 章で得られた主要な知見をまとめて、本論文の結論としている。

論文審査の結果の要旨

現在、実用化されている情報記憶素子（揮発性メモリー、不揮発性メモリー）は、金属/酸化物/金属から成るクロスポイントのデバイス構造であり、微細加工による高集積化により、メモリー容量を稼いでいる。しかし、この微細化は、近い将来、原子レベルに達し、今以上のメモリー容量の増加は見込めないとされている。そこで、近年、微細化の制約を受けない素子として、揮発・不揮発性の両機能を持つメモリー素子が提案されたが、物質の有害性や高い動作電圧が実用化への課題となっている。

この様な背景の下、本論文は、金属酸化物薄膜の電子-イオン混合伝導性及び金属/酸化物界面の概念を基礎とした揮発・不揮発性の両機能を持つメモリー素子について行った研究成果を報告している。本論文は、英文で全 5 章から構成されている。

第 1 章では、「序論」として、揮発性・不揮発性メモリー素子の動作原理、メモリー素子の高集積化と問題点、電子-イオン混合伝導性を用いた揮発・不揮発の両機能を有する新規メモリー素子、研究コンセプトについて述べられている。

第 2 章では、実験方法として、成膜法である RF マグネトロンスパッタ法、クロスポイント構造デバイスの作成法、構造評価法である X 線回折・光電子分光・X 線吸収分光・

ラザフォード後方散乱、電気特性の評価法である交流インピーダンス法・Hall 効果・パルス電圧印加による電流-電圧(I-V)測定の測定原理と実験条件について述べられている。また、酸化物における欠陥化学を基礎としたキャリアの同定法についても、詳細に述べられている。

第3章では、格子歪と酸素欠陥を有する $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜における表面電子-イオン混合伝導性について述べられている。RF マグネトロンスパッタにて成膜された $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上的 $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜は、 a 軸に配向し、その格子定数は膜厚の減少と共に小さくなっている。これは、基板と膜との格子不整合に起因しており、薄い膜ほど酸素が抜けやすいことを示唆している。Ti は、 Ti^{4+} に加え、酸素欠陥に起因する Ti^{3+} の混合原子価状態をとっている。電気伝導度は、熱活性化型の振る舞いを示し、常温での Hall 係数は負、キャリア密度は $\sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 、移動度は $\sim 10^4\text{cm}^2/\text{Vs}$ となっている。伝導度のアレニウスプロットから算出された活性化エネルギーは $\sim 100\text{meV}$ であり、Fermi 準位とドナーバンドのエネルギー差に一致する。さらに、電気伝導度は酸素分圧の増加と共に減少し、その減少率は、欠陥化学に基づく電子-イオン混合伝導性の値と一致する。常温で TiO_2 系材料が酸素イオン伝導性を持たないこと、OH⁻ ピークが光電子スペクトルで観測されたことを踏まえると、イオンキャリアーはプロトンであると考えられることができる。以上の結果は、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜が、常温で電子-プロトン混合伝導性を有する間接的な証拠となっている。

第4章では、Pt/ $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ /Pt クロスポイント構造膜におけるパルス電圧印加による揮発・不揮発性の抵抗変化について述べられている。Pt/ $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ /Pt クロスポイント構造素子では、ショットキー界面形成を示唆する非線形の I-V 特性を示している。60s の時間間隔を持つパルス電圧の印加では、揮発性の抵抗変調を表し、一方、10s の時間間隔を持つパルス電圧の印加では、パルス休止時の電流値が印加回数と共に増加し、8 回目以上で電流値が減衰しないことから、不揮発性の抵抗変調を表すことを見出している。これらの結果は、パルス電圧の時間間隔による揮発・不揮発性の抵抗変調が可能であることを示している。

パルス休止時の電流の減衰曲線は、RC 等価回路を仮定した Fitting により再現でき、その緩和時間(τ)は $\sim 2\text{s}$ となっている。この τ 値は、電子よりも長く、膜表面から内部にかけ 10% のプロトンの存在することから、抵抗変調に起因するキャリアーは、プロトンと考えるのが妥当であり、不揮発性の抵抗変調が従来の素子に比べ緩やかであること、OH⁻ が観測されたことを踏まえると、揮発・不揮発性の抵抗変調は、OH⁻ の挙動によるショットキー界面の変調に起因すると主張している。これらの結果は、伝導性フィラメントの概念に基づく従来のメモリー素子とは異なり、ショットキー界面での電子・イオンキャリアーの振る舞いに起因する新しいタイプのメモリー素子であることを示すものである。

第5章では、本論文のまとめが述べられている。

以上のように、本論文は、 $\text{Ti}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{2.8}$ 薄膜が電子-プロトン混合伝導性を検証し、揮発・不揮発性の両機能を有するクロスポイント構造型メモリー素子の開発及び機構説明

を行った報告であり、デバイス物理的な見地から高く評価されるべきである。よって、審査委員会は、本論文が博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。