

氏 名	迫坪行広
学 位 の 種 類	博 士 ( 理 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 8021 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 29 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
審 査 研 究 科	数 理 物 質 科 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Resistance change phenomenon in Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> stacked structure and its application to non-volatile memory (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> 積層構造における抵抗変化現象とその不揮発メモリへの応用)

主 査	筑波大学教授	理学博士	大塚洋一
副 査	筑波大学教授	博士(工学)	西堀英治
副 査	筑波大学教授	博士(理学)	岡田 晋
副 査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫
副 査	筑波大学准教授	博士(理学)	神田晶申

## 論 文 の 要 旨

抵抗変化現象とはある一定以上の電流あるいは電圧を加えると電気抵抗が変化し電流・電圧を小さくしても変化した抵抗を維持し続ける一方、逆の極性あるいは別の大きさ以上の電流・電圧を加えると以前の抵抗に戻るといった現象である。不揮発メモリー現象であり、しかも集積度や高速性にも優れる可能性が高いことから近年応用に向けた研究が活発になっているとともに、そのメカニズムはまだ不明なところが多く基礎物理の観点からも興味深い研究対象である。迫坪行広氏の研究は、酸化タンタル/酸化チタン (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>) 積層薄膜における抵抗変化現象に関する問題、特に抵抗スイッチングが生じる位置及び高抵抗状態の電気伝導について実験的に検討を行い、さらにこの構造の不揮発メモリー素子としての高サイクル耐性の実証を行ったものである。

論文は 6 章からなっており、第 1 章では、現在のメモリーデバイスにおける高速性、高集積性のギャップを埋めるデバイスとしての抵抗変化型デバイスの開発の重要性が指摘され、抵抗変化現象、特に遷移金属酸化物における同現象に関する主な知見がまとめられている。抵抗変化にはバイポーラ型とユニポーラ型の 2 種があり、それぞれにおける伝導及びスイッチングのモデルが概説されている。本論文の対象物質が属する後者における伝導はフィラメント状の伝導経路で行われ、スイッチングにおける局所温度の重要性が述べられている。さらに、不揮発メモリーへの応用にあたっての本素子の利点と技術的な難点が述べられており、この難点を解決する方策の 1 つとして Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層構造が考案された事が記さ

れ、本研究の目的がまとめられている。

第2章では、試料である  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜と  $\text{TiO}_2$  薄膜の成膜方法、デバイス構造、実験方法が示され、用いた試料が表にまとめられている。抵抗変化現象には膜の化学量論組成が重要であり、酸化チタンについては本研究で用いられた金属チタンのプラズマ酸化という方法が、膜の組成分析結果と共に述べられている。金属酸化膜における抵抗変化はいわば絶縁破壊であり、急激な低抵抗化時に急増する電流に適切な制限を加えないと不可逆な変化が生じてデバイスとして機能しない。デバイス構造では、この制御を行う1T1R構造の概略と制御FETの特性がまとめられている。

第3章から第5章が論文の中心である。第3章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  積層構造における FORMING および SET/RESET における伝導特性が調べられている。まずこの系がユニポーラ型の抵抗変化を示すこと、低抵抗状態の抵抗値が積層の面積にほとんど依存しないことが確認されており、この物質の抵抗変化現象がフィラメント型である事を確認したとしている。また、電流・電圧特性から、FORMING 前の伝導はトラップ準位を介した Poole-Frenkel 型の伝導である事を明らかにした。抵抗変化現象については、特に低抵抗状態から高抵抗状態への遷移である RESET に着目し、SET 時の制限電流を変えて低抵抗状態の抵抗値を意図的に分布させた実験により、RESET が生じる電圧と電流の間にはほぼ線形な関係があることを見いだした。さらに構造の異なるデバイスにおけるこの関係を比較することによって、RESET が  $\text{TiO}_2$  部分で生じること、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  内のフィラメントは RESET せず一定の抵抗を持つ安定なフィラメントである事を結論している。

第4章では、室温以下4Kまでの電気伝導測定の結果が議論されており、SET後の低抵抗状態の抵抗は低温でわずかに減少し、金属的と考えて良いことが示されている。一方 RESET 後の高抵抗状態の抵抗は、熱活性型の変化を示し増大すること、ただし約 50K 以下の極低温ではほぼ一定となること、また低温での電流・電圧特性には強い非線形性があることが示された。さらに、極低温での微分コンダクタンス特性は単調ではなく顕著な構造を持つ場合がある事を示した。これらの結果が2重トンネル接合系で見られるクーロンブロッケイド現象と類似していることに着目し、2重トンネル接合の理論が実験結果をよく再現することを示した。この結果から RESET において伝導フィラメントは必ずしも1箇所では断裂するのではなく、断裂が複数箇所できうること、実験で得られたもっとも小さな島部分のサイズは酸素空孔状態のサイズと同程度である事を結論している。

第5章では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  積層構造を用いた 1k ビット不揮発メモリー素子の性能が調べられている。集積回路構造が説明された後、第3章での実験結果に基づき安定な SET-RESET 繰り返し動作を行うための操作方法が検討されている。得られた最適操作パラメータで実験した結果、全ビットについて  $10^5$  回の SET/RESET 書き換えがエラー無く行われたこと、また不揮発性については摂氏 100 度、120 時間のテストで安定性が確認されたことが示されている。1k ビット級でのフィラメント型抵抗変化メモリーの実証は発表時点で初めての報告であったとしている。

最終第6章では、以上の研究内容が要約されている。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

本論文において著者は、1T1R 型の  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  積層デバイスを作り、この積層における抵抗変化現象及び各状態の電気伝導を総合的に調べるとともに、不揮発メモリー素子として高サイクル耐性の実証を行った。この研究の主な成果は、(1)この積層構造の伝導がフィラメント型であり、抵抗変化は  $\text{TiO}_2$  層で生じ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  は安定した伝導フィラメントを維持することを示したこと、(2)低温での伝導特性から高抵抗状態が単純な破断状態とは限らないことを明らかにしたこと、(3)  $10^3$  ビットの集積回路において  $10^5$  回の書き換え動作及び記憶安定性を初めて実証したことなどにある。(1)は  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層内に安定なフィラメントを作ることによってスイッチングの繰り返しによる新たな伝導パスの形成を抑制するという当初のアイデアを支持するものであり、フィラメント型抵抗変化メモリーの耐久性向上の 1 つの方策を与えたと考えられる。フィラメント型の高抵抗状態は伝導フィラメントが破断したものであることは間違いないが、(2)は破断箇所が単純なポテンシャル障壁となるだけではなく、そのミクロな構造が伝導に影響することを示している。**RESET** が局所的かつ短時間で起きることを考えると、破断部近傍にフィラメントの断片やトラップ準位が残るであろうことはむしろ当然にも思えるが、その影響を初めて確認したことは意義がある。本論文の主要な結果は既に2編の原著論文及び 5 編の参考論文として公表済みである。上述のように、抵抗変化現象を利用した ReRAM(抵抗型ランダムアクセスメモリー)は高集積、高速の不揮発メモリーとして開発が急速に進んでいる素子である。本論文で得られた結果はその伝導特性の基礎を明らかにし、また先駆けて動作実証に成功した研究として、当該研究分野に対して大きく寄与するものと判断される。

### 〔最終試験結果〕

平成29年2月20日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。