

Title	アルミ酸化膜の酸素空孔を利用した抵抗変化型メモリに関する研究
Author(s)	兒子, 精祐
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50511
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (児 子 精 祐)

論文題名

アルミ酸化膜の酸素空孔を利用した抵抗変化型メモリに関する研究

本論文は、アルミ陽極酸化膜が電圧によって抵抗変化する現象の動作原理を解明し、低消費電力で高速応答する抵抗変化型メモリ (ReRAM) を実用化するために行った研究成果をまとめたもので、以下の 7 章で構成される。

- 第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。
- 第 2 章では、アルミ陽極酸化膜 (AlO_x膜) の作製、酸素空孔 (Oxygen Vacancy : V_o) の測定、及び電流経路の観察と AlO_x膜のナノ空孔の測定結果などを考察し、以下のことを明らかにした。
 - (1) 電子エネルギー損失分光 (EELS) によって、AlO_x膜のセル境界に高密度の V_o が存在することがわかった。
 - (2) EELS の O-K 殻吸収端にサテライトピークのできる理由は、V_o 電子が V_o 近傍の O 原子に浸み出し、O 原子の K 殻電子の束縛エネルギーが減少するために EELS の吸収端が低エネルギー側にシフトすると考えられる。
 - (3) 原子間力顕微鏡を用いた電流経路の可視化により、セル境界にナノサイズの電流経路が形成・消滅することが明らかになった。
 - (4) 陽電子消滅法によって、空位の V_o は 0.3nm³ 程度の大きさであることがわかり、量子サイズ効果によって電子準位が形成されると考えられる。
 - (5) 電子線回折の動径分布関数によって、AlO_x膜は 1nm 程度の短距離規則性を有することがわかり、スーパーセルの原子数を 120 個にすれば AlO_x膜の原子構造モデルとして十分な大きさであることを示した。
- 第 3 章では、ナノサイズの電流経路に V_o が存在することを根拠に、120 原子の構造モデルの V_o に電子が注入・抽出されると V_o 電子が非局在化・局在化し、伝導バンドが形成・消滅して金属絶縁体転移することを第 1 原理計算によって導き、動作原理の V_o バンドモデルを提示し、以下のことを明らかにした。
 - (1) V_o が 2×10²¹ 程度の高密度に存在すると、V_o 電子の増減によって V_o 電子が非局在化・局在化する。
 - (2) オン・オフ状態における抵抗の温度変化を測定し、オン状態では金属伝導であり、オフ状態ではホッピング伝導することがわかり、V_o バンドモデルの金属絶縁体転移による抵抗変化の裏付けを得た。
 - (3) 用いる AlO_x膜は、アルミ陽極酸化膜に限定されず、V_o を有するアモルファス・アルミナであれば良い。
 - (4) AlO_x-ReRAM は、V_o 電子の増減によって V_o 近傍の Al イオンが構造緩和して起きる Negative-U 特性を有するため、オン動作時の過大なオン電流を制限する必要のある一方、5 ns で高速応答する利点がある。
 - (5) Al₂O₃ 結晶は抵抗変化膜として不適であり、アモルファス AlO_x が適している理由を明らかにした。
- 第 4 章では、熱刺激電流測定によって V_o バンドモデルを検証し、電荷保持性能が高い理由を明らかにした。
- 第 5 章では、V_o バンドモデルに基づき、AlO_x-ReRAM 素子の基本構造を見直し、以下のことを明らかにした。
 - (1) 電界によって電子を抽出するオフ機構にすれば、オフ電流を 1 μA 程度に低下できることがわかった。
 - (2) スパッタ成膜した AlO_x膜を用いた 3 電極構造にすれば、オン電流が抵抗変化膜の界面を流れる効果によって、メモリ書換え可能回数の大幅増加が期待できることを示した。
- 第 6 章では、V_o が電子によって還元・酸化される本技術は、遷移金属酸化物の ReRAM と同じ還元・酸化モデルに属するが、遷移金属酸化物の ReRAM では、酸素と遷移金属の結合状態が変化する化学変化であるために不可逆変化が発生するのに対し、電子による物理変化である本技術は耐久性に優れていることを示した。

従来の電子デバイスでは、V_o のような欠陥は無くすることが重要であるが、本技術では、V_o は“価数変化する原子核のない電子的機能元素”として電子の可逆的保持サイトに利用できることを示した。
- 第 7 章では、本研究の成果である AlO_x-ReRAM の低駆動電流と高速応答性は、他の次世代メモリに比べて優れていることを示し、本研究で得た主な知見を整理した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (児 子 精 祐)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教 授	藤原 康文
	副 査	教 授	藤本 慎司
	副 査	教 授	荒木 秀樹
	副 査	准教授	土谷 博昭
論文審査の結果の要旨			
<p>フラッシュメモリに代わる次世代メモリとして、既存メモリとは動作原理が異なる不揮発性メモリの実用化が進んでいる。中でも、抵抗変化型メモリは既存のスタティック・ランダム・アクセス・メモリ (SRAM) とダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ (DRAM) 及びフラッシュメモリの全ての機能を一つで代替する“夢のメモリ”になる可能性を有している。本論文は、アルミ陽極酸化膜が電圧によって抵抗変化する現象の動作原理を解明し、低消費電力で高速応答する抵抗変化型メモリの実用化に展開するために行った研究の成果をまとめたものであり、以下の知見を得ている。</p> <p>(1) アルミ陽極酸化膜は短距離規則性を有するアモルファス構造をしており、セル境界に高密度の酸素空孔 (V_o) が存在することを明らかにしている。V_o が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高密度に存在するアモルファス構造のアルミナに第一原理計算を適用した電子状態のシミュレーションに基づき、V_o に捕捉される電子 (V_o 電子) の増減によってバンドギャップ内に準位が形成・消滅することにより金属絶縁体転移が生じる V_o バンドモデルを提唱している。</p> <p>(2) V_o バンドモデルに基づき、アルミ陽極酸化膜で観測される特異なスイッチング現象に関して、オフ状態の伝導機構は局在電子によるホッピング伝導であり、オン状態は非局在電子による金属伝導であることを抵抗の温度依存性を用いて明らかにしている。</p> <p>(3) アルミ陽極酸化膜は V_o 電子の増減によって V_o 近傍の Al イオンが構造緩和して起きる Negative-U 特性を有することから、オン動作時の過大なオン電流を制限する必要がある一方、高速応答する利点を明らかにしている。</p> <p>(4) 電極を微細化することによって 10^5 個程度の電子の増減によりメモリ動作することを試算し、省電力型不揮発性メモリになり得ることを明らかにしている。また、リテンションタイムの加速テストにより、記憶電荷保持性が高いことを明らかにしており、V_o に起因する深い準位に電子が保持される原理的優位性を確認している。</p> <p>(5) アルミ陽極酸化膜を、スパッタ成膜した V_o を有するアモルファス・アルミナに代替可能であることを明らかにし、製法上の弱点とされたウエットプロセスをドライプロセスに変更することに成功している。その結果、ゲート電圧で V_o 電子を電界抽出してオフ動作させる 3 電極型の抵抗変化型メモリの設計および基本動作の検証に成功している。</p> <p>以上のように、本論文はアルミ陽極酸化膜で観測される特異なスイッチング現象を V_o の電子的機能によるメモリ動作であることを明らかにするに留まらず、低消費電力と高速性を兼ね備えた次世代メモリへの応用可能性を実証しており、材料工学分野に寄与するところが大きい。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			