

審査の結果の要旨

氏名 安原隆太郎

本論文は、放射光電子分光法による抵抗変化型不揮発性メモリ (ReRAM) の電子状態解析に関して述べられたものである。ReRAMはその動作機構が未解明であり、そのことが実用化を進めるうえで最大の障壁となっている。これまで多くなされてきた電気特性による評価では素子の電子状態の直接観測が不可能であり、素子の化学的な情報が得られないという問題があった。さらに、抵抗変化現象はさまざまな酸化物で観測され、また物質によって多様な抵抗変化特性を示すことが知られており、このことが ReRAM の抵抗変化機構解明を阻む一因になっている。本論文では、放射光電子分光法を用いて ReRAM 素子の電子状態解析を行い、ReRAM 素子の電子状態と抵抗変化の相関関係を多様な酸化物について横断的に調べることにより、一見異なる振る舞いを示すこれらの抵抗変化現象の背後にある統一的な機構について論じている。

第1章では、本研究の背景について述べられている。ReRAMは高速動作、大容量、低消費電力といった高いポテンシャルを有しているにもかかわらず、他の新規不揮発性メモリに比べ集積回路の開発が進んでいない。その最大の理由は、メモリの動作機構が解明されていないため、素子の設計・最適化ができない点にある。これまでの研究から、抵抗変化現象が素子内部における酸化還元反応に起因している可能性が指摘されているが、抵抗変化機構の理解のためには、素子の化学状態を直接観測が必要不可欠である。また、素子によって多様な抵抗変化特性を示すため、素子の材料 (2 元系酸化物またはペロブスカイト型酸化物) および電圧極性 (ノンポーラ型またはバイポーラ型) の 2 つの観点から抵抗変化材料を分類している。

第2章では、実験方法について述べている。

第3章では、PEEMによるPt/CuO/Pt構造ReRAM素子の抵抗変化に伴う相分離現象の解析に関して述べられている。CuOはノンポーラ型、2元系酸化物の抵抗変化材料であり、最初の電圧印加によって電極で挟まれたCuO中に低抵抗“ブリッジ”構造が形成されることが分かっているが、その実態については明らかになっていなかった。PEEMによって取得したCu L_3 局所XASスペクトルにおいて、“ブリッジ”構造以外ではCuOが主な成分であるのに対し、“ブリッジ”構造内ではその他にCu₂OもしくはCu金属が多く含まれていることが明らかになっ

た。以上の結果は、電圧印加に伴って CuO の還元により“ブリッジ”構造が生成したことを強く示唆している。さらに、CuO の還元反応は電気化学反応ではなくジュール熱を介した反応が支配的であることを見出している。

第4章では、硬 X 線 PES による Pt/TaO_x/Pt 構造 ReRAM の界面電子状態解析について述べられている。TaO_x はバイポーラ型、2 元系酸化物の抵抗変化材料であり、低電圧動作や高い繰り返し回数などの優れた素子特性を示しているものの、抵抗変化機構が未解明であった。ReRAM 素子の電圧印加前 (IRS)、高抵抗 (HRS)、低抵抗 (LRS) の各抵抗状態において硬 X 線 PES 測定を行い、Ta 4d 内殻光電子スペクトルにおいて、主成分である Ta⁵⁺由来ピークの低結合エネルギー側に位置する還元成分のピーク強度が、抵抗の減少に伴って増大していく様子を観測した。このことは、硬 X 線 PES の大きな検出深さを利用することにより、電極下に埋もれた界面における、素子の抵抗スイッチングに伴う化学状態変化の直接観測に成功したことを意味する。これらの結果から、Ta 酸化物中における電界誘起の酸素イオンの移動が Pt/Ta₂O₅./TaO₂./Pt 構造における抵抗変化現象を引き起こしていることが明らかになった。

第5章では、軟 X 線 PES、XAS による電極/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MO₃ (PCMO) 界面電子状態解析について述べられている。“*in situ* PES-LaserMBE-Sputtering 複合装置”を用いて電極/PCMO 界面の電子状態観測を行い、抵抗変化を示す Al/PCMO 構造においては、Al 堆積初期段階で Al 酸化物が形成されることがわかった。一方、Mn 2p 内殻準位においては、電極堆積前には見られなかった Mn²⁺の存在を示唆するサテライトピークが観測された。これらのことは、Al/PCMO 界面においては Al 金属と Mn イオンとの間に酸化還元反応が起こっていることを示している。これまで、電極/PCMO 界面の抵抗変化は、i) 界面準位誘起の電極/PCMO 界面ショットキー接合の変調および ii) 電極/PCMO 界面に生成した界面反応層の抵抗変化の 2 つの機構が提案されてきた。本研究により、Al/PCMO 界面を i) の“単純なショットキー接合+界面準位”と考えることは出来ず、ii) 電極/PCMO 界面に生成した界面反応層の導電性が変化することが電極/PCMO 構造の抵抗変化の起源であると考えられる。

第6章では、本論文のまとめ及び今後の展開が述べられている。

以上のように、本論文は、放射光電子分光法を用いることで ReRAM の抵抗変化機構に統一的な理解を与えるものであり、同時に ReRAM 素子の抵抗変化の振る舞いと電子状態が密接に関わっていることを実験的に示したものである。本研究で得られた知見は、今後 ReRAM の実用化に向けた素子の設計・最適化に対して重要な指針を与えるものと考えられる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。