

京都大学	博士（工学）	氏名	西 佑介
論文題目	Nonpolar Resistive Switching Based on Quantized Conductance in Transition Metal Oxides (遷移金属酸化物における量子化コンダクタンスに基づくノンポーラ型抵抗スイッチング現象)		
(論文内容の要旨) <p>本論文は、次世代不揮発性メモリとして期待される抵抗変化型メモリの動作機構解明を目指して、その中核を担う遷移金属酸化物の抵抗変化(スイッチング)現象および量子化コンダクタンスの発現に関する研究をまとめたもので、7章からなる。</p> <p>第1章では、Si集積回路の進展と代表的な半導体メモリの特徴を整理した後、次世代の高密度・高速の不揮発性メモリとして有望な抵抗変化型メモリ(ReRAM)の特徴および課題について概説している。特に、電圧印加により高抵抗状態(HRS)と低抵抗状態(LRS)を遷移する抵抗スイッチング現象を述べ、この現象を説明するために当該分野で一般的に受け入れられている「フィラメントモデル」の概要を紹介している。次に、抵抗スイッチング現象に関する物理的理解の欠如、量子ポイントコンタクトを含む導電性フィラメントの形成を述べ、当該分野における本研究の位置付けと目的を明らかにしている。</p> <p>第2章では、本研究で遷移金属酸化膜として酸化ニッケル(NiO)と酸化チタン(TiO₂)を選択した理由を説明した後、これら薄膜の堆積法や基本的な抵抗変化素子の構造や作製プロセスについて述べている。次に、反応性スパッタリングにおける遷移金属酸化物薄膜の堆積速度および酸素組成の堆積条件依存性に関する実験結果を、堆積モード遷移を説明するBergモデルを用いて説明できることを明らかにしている。また、量子化コンダクタンスに基づく抵抗変化が発現する条件を調べて、酸化膜の酸素組成との関係を議論している。</p> <p>第3章では、金属不足型の化学量論組成を有するNiOのp型半導体としての性質に着目し、NiO中に存在する欠陥の酸素組成依存性を調べた結果について述べている。具体的には、異なる酸素組成を有するNiOをn型シリコン基板上に堆積してpn接合を作製し、このPt/NiO/n-Si構造にアドミッタンス法を適用することで、キャリア（正孔）を捕獲する欠陥準位の深さや密度を明らかにしている。良好な抵抗スイッチング特性を示す酸素組成1.07のNiOでは、価電子帯端より約170 meV高いエネルギーに欠陥準位が存在することを示している。この結果を基に、NiO薄膜における電気伝導機構や抵抗スイッチング特性について考察している。</p> <p>第4章では、NiOおよびTiO₂薄膜の結晶性が抵抗スイッチング特性に与える影響について述べている。堆積後の各種熱処理による抵抗変化材料の結晶構造および抵抗スイッチング特性の変化を評価することにより、フィラメントの起源および初期抵抗の支配的要因について検討している。また、下部電極となるPt電極の堆積法の違いが、堆積される抵抗変化材料の結晶性のみならず、抵抗スイッチング特性にも有意な差をもたらすことを見出している。特に、NiOおよびTiO₂薄膜の結晶構造と組成分布を詳細に分析し、柱状粒界の三重点に多数の酸素空孔が存在することを解明した成果は特筆される。また、多数の抵抗変</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西 佑介
<p>化素子についてフォーミング特性を計測し、そのデータを統計解析することによって、フォーミングによるNiO中の導電性フィラメントの形成が最弱リンク理論に従うこと、最弱破壊点がNiO中にポアソン分布に基づき分布していることを明らかにしている。以上の結果は、抵抗変化材料内の粒界が導電性フィラメントの形成個所であること、抵抗変化材料の結晶構造や酸素組成がフォーミングに重要な役割を果たすことを裏付けるものである。</p> <p>第5章では、NiOを用いた抵抗変化素子における量子ポイントコンタクトを含む導電性フィラメントの形成に関して述べている。最初のフォーミングをセミフォーミング、次なる急激な低抵抗化をセカンドフォーミングと呼ぶが、セミフォーミング直後からセカンドフォーミングが起こるまでの間において、量子ポイントコンタクトを含む導電性フィラメントの形成、すなわち量子化コンダクタンス現象が観測されることを見出している。素子サイズの縮小とともに、フォーミング特性は堆積時の酸素流量を増加した場合の特性に近づく傾向にあることを明らかにしている。つまり、量子ポイントコンタクトを含む導電性フィラメントの形成に適した酸素空孔偏析量を有する粒界三重点の密度と、素子サイズとの間には、同等のフォーミング特性を得るための大小関係が一致することを示している。量子ポイントコンタクトの発現条件と特性を体系的に解析した結果、量子ポイントコンタクトの発現に関わる欠陥分布がポアソン分布に従うことを示し、量子ポイントコンタクトの発現と通常の導電性フィラメントの形成メカニズムとの類似性を提示している。</p> <p>第6章では、NiOを用いた抵抗変化素子における量子化コンダクタンスとそれに付随するコンダクタンス変動の発現について調べた結果を述べている。抵抗変化素子における量子化コンダクタンスの報告の大半がバイポーラ型であるが、本研究では電圧印加の極性によらないノンポーラ型の抵抗変化特性を調べた点に高い独自性が認められる。まず、抵抗変化素子を370 K程度に加熱すると量子化コンダクタンスが消失しうることを見出し、かつコンダクタンス変動も470～570 Kの加熱によって消失しうることを実験的に明らかにしている。次に、NiO堆積時の酸素流量を変化させた様々なサイズを有する素子を準備し、セカンドフォーミング後のリセット特性を調べ、素子サイズの減少とともにリセット後の抵抗値は初期抵抗値に戻る確率が増大し、素子サイズの増大とともにリセット後の抵抗値はセカンドフォーミング直後の抵抗値に留まる確率が増大することを明らかにしている。以上の結果を踏まえて、リセットの駆動力が素子内で発生するジュール熱であることを定性的に説明するとともに、量子化コンダクタンスに基づく抵抗スイッチング現象のメカニズムに関して議論している。</p> <p>第7章は結論であり、本研究を通じて得られたNiOおよびTiO₂薄膜の抵抗スイッチング特性、抵抗変化材料中の欠陥準位や結晶性、酸素空孔密度とフィラメント形成の相関、量子化コンダクタンスに基づく抵抗スイッチング現象のメカニズムなどの成果を整理している。また、当該分野における今後の研究課題を提示し、これらの課題解決に向けた研究指針を提案している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、次世代不揮発性メモリとして期待される抵抗変化型メモリの動作機構解明を目指して、その中核を担う遷移金属酸化物の抵抗変化(スイッチング)現象および量子化コンダクタンスの発現に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. NiO薄膜 (p型) とn型Siの接合近傍に形成される空乏層を利用してアドミッタンス測定を行い、NiO薄膜中の欠陥準位を評価して、主要な欠陥のエネルギー位置と密度を明らかにした。また、これらの欠陥とNiO薄膜の電気伝導や抵抗スイッチング特性との相関に関する重要な学術的知見を獲得した。
2. NiOおよびTiO₂薄膜の結晶性 (特に多結晶の粒径や構造) と酸素組成が抵抗スイッチング特性に与える影響を明らかにした。また、初期フォーミング特性を統計的に解析し、酸化物薄膜中の点欠陥の空間分布に起因する最弱破壊モデルによりフォーミング特性を説明できることを示した。
3. NiO薄膜を用いたノンポーラ型抵抗変化素子において、初めて量子ポイントコンタクトを含む導電性フィラメントの形成を見出した。やや酸素不足のNiO薄膜に電圧を印加することにより、量子化コンダクタンスの整数倍の抵抗変化が観測されることを見出し、かつ薄膜の構造分析結果と照合することにより、このような導電性フィラメントがNiO薄膜の粒界の三重点に形成されることを示唆する結果を提示した。
4. 抵抗変化素子に電氣的ストレスや熱処理を加えたときの特性変化を詳細に調べ、量子化コンダクタンスの発現および消失条件を明らかにした。具体的には、量子化コンダクタンスの発現は主に電圧駆動であり、消失は主に熱起因であることを提示した。さらに、量子ポイントコンタクトと通常のフィラメントの類似性と相違点を体系的に明らかにした。

以上、要するに、次世代不揮発性メモリ用抵抗変化材料であるNiOおよびTiO₂を用いて抵抗変化素子を作製し、その材料物性と抵抗変化特性を多角的に評価して、抵抗スイッチング機構、および量子化コンダクタンスの発現に関する重要な知見を得たもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成34年3月23日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。