

京都大学	博士（工学）	氏名	宮谷 俊輝
論文題目	Study on Forming and Resistive Switching Phenomena in Tantalum Oxide for Analog Memory Devices (アナログメモリ素子応用に向けたタンタル酸化物におけるフォーミングおよび抵抗変化現象に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、最先端のフラッシュメモリを越える不揮発かつ高速のメモリ、および脳型コンピューティングに有用な多値のアナログメモリ応用を目指して金属酸化物薄膜の抵抗変化現象の機構解明と抵抗変化特性の制御に関する基礎研究をまとめたものであり、6章からなる。</p> <p>第1章では、まず研究背景として、現在最も普及している半導体不揮発性メモリであるフラッシュメモリの特徴と課題、新しい動作原理を有する様々な不揮発性メモリの研究開発および実用化の状況を紹介している。次に、高速動作可能な不揮発性メモリおよび脳型コンピュータに適用できるアナログメモリ応用が期待される抵抗変化型メモリを取り上げて、その特徴と研究課題について概説し、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、抵抗変化材料としてタンタル酸化物(TaO_x)を取り上げ、高周波スパッタ法によるTaO_x薄膜の堆積とTaO_x膜の酸素組成制御について述べている。ここで、酸化物における酸素組成の決定の難しさを議論し、高分解能ラザフォード後方散乱法により酸素組成を精密に求めることに成功している。次に、堆積時の酸素供給量と酸素組成の関係をBergモデルに基づいて定量的に解析し、酸素供給量の少ない金属モードの堆積では基板上の酸化反応により酸素組成が決まるために、TaO_x膜の酸素組成が酸素供給量に比例すること、一方で酸素供給量の多い酸化物モードの堆積では、TaO_x膜の酸素組成はほぼ化学量論比(Ta_2O_5)になることを示している。また、Bergモデルを用いることにより、TaO_x膜の堆積速度および密度の酸素流量依存性の実験結果を定量的に説明できることを示し、TaO_x膜堆積技術の基礎を確立している。</p> <p>第3章では、まずTaO_x膜をPt電極で挟んだPt/TaO_x/Pt構造において、酸素組成の異なる二層のTaO_x積層構造を用いることにより、素子の抵抗変化特性の均一性を大幅に改善できる結果について述べている。具体的には、Pt/Ta_2O_5/Pt素子では、Ta_2O_5膜の堆積条件によらず、初期抵抗の値や最初の低抵抗化を引き起こす電圧（フォーミング電圧）に大きなばらつきが発生するという問題を提起した後、酸素組成の異なる二層のTaO_x積層構造、つまりPt/$TaO_{1.5}$/Ta_2O_5/Pt素子を作製することにより、初期抵抗やフォーミング電圧だけでなく、抵抗変化特性についても優れた均一性と再現性が得られることを見出している。次に、この素子の電流－電圧特性の温度依存性を解析することによって、200K以下の低温では局在準位を介したホッピング伝導、200K以上の温度ではバンド伝導とホッピング伝導の両方が寄与していることを明らかにしている。さらに、酸素の同位体(^{18}O)を用いて堆積したPt/$TaO_{1.5}$/Ta_2O_5/Pt試料を分析することにより、酸素組成の低い$TaO_{1.5}$膜から酸素組成の高いTa_2O_5膜に向かって酸素空孔が供給されることを見出し、この現象と抵抗変化特性との関連を議論している。酸素組成の低いTaO_x膜の酸素組成と膜厚を変えることによって、隣</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	宮谷 俊輝
<p>接するTa₂O₅膜に供給される酸素空孔の量が変化し、結果としてPt/TaO_{1.5}/Ta₂O₅/Pt素子の抵抗変化特性を制御できることは工学応用の観点で特筆される。</p> <p>第4章では、従来の抵抗変化素子で観測される急峻な低抵抗化の特性がアナログメモリ応用として望ましくないこと、およびこの急峻な低抵抗化は主に酸素空孔からなる導電性フィラメントの成長と電流の局所的増加に起因するジュール熱の増大という正帰還現象によることを議論している。この議論を基に、同一試料内で導電性フィラメントの成長と断裂を競合させることができれば、アナログ抵抗変化を実現可能であるという着想を得ている。これを具現化するために、前章で述べた酸素組成の異なる二層のTaO_x積層構造を有するPt/TaO_x/Ta₂O₅/Pt素子を作製し、極性とスイープ方向を変化させながら印加電圧を変化させたときの抵抗変化特性を詳細に解析している。まず、電圧印加による低抵抗化には、十分低い抵抗値に遷移する場合と比較的高い抵抗値に遷移する場合の二種類のタイプが存在することを見出した結果について述べ、後者の比較的高い抵抗値に遷移する低抵抗化（セミフォーミング）が生じた後に適切なバイアス電圧を設定すれば、同一の電圧極性（正あるいは負）で低抵抗化と高抵抗化を生じる相補型抵抗変化特性が発現することを初めて見出している。この現象は、正電圧印加時には酸素空孔が下向き（TaO_x → Ta₂O₅ の方向）にドリフトするために、Pt/TaO_x/Ta₂O₅/Pt素子におけるTa₂O₅膜の上部で導電性フィラメントの断裂、下部で導電性フィラメントの成長が生じることで定性的に説明できることを示している。従来、二個の抵抗変化素子を直列に接続することにより相補型の抵抗変化特性を得た報告はあったが、単一の素子で相補型抵抗変化特性を得たのは本研究が初めてである。さらに、この素子に印加するバイアス電圧を徐々に増加させることによって約10種に及ぶ多値の抵抗変化特性を得ることに成功し、これをTaO_x膜内の酸素空孔の挙動と関連付けて論じている。このアナログ抵抗変化特性は当該分野で先駆的かつ独創的な成果と言える。</p> <p>第5章では、まず抵抗変化素子内の導電性フィラメントの可視化について述べている。一般に導電性フィラメントの直径は数nm程度と予想され、かつ発生場所がランダムであるため、通常の構造分析、不純物分析により導電性フィラメントの位置やミクロな構造を評価することはほぼ不可能であることを論じている。次に、独自の赤外線発熱解析法を用いてPt/TaO_x/Ta₂O₅/Pt素子の動作時における温度分布の時間変化をPt電極の上面から観測し、素子の低抵抗化、高抵抗化が素子内の極微小（1 μm以下）かつ同一領域で生じていることを明らかにしている。また、印加する電圧の極性によらず、低抵抗化と高抵抗化を支配するポイントが同一であることも明らかにし、TaO_x膜内を膜厚方向に貫通する酸素空孔欠陥からなる導電性フィラメントの可視化に成功している。また、この形成された導電性フィラメント部の温度は局所的に60~90℃に上昇すること、導電性フィラメントの局所温度の時間変化が、素子で消費される電力の時間変化とほぼ一致することを示し、抵抗変化特性における導電性フィラメントの重要性を論じている。当該分野では、抵抗変化素子に電圧を印加すると酸化物薄膜中の酸素空孔が移動して導電性フィラメントの生成に寄与することが定性的には論じられている。しかしながら、導電性フィラメントの生成に直結する酸素空孔の移動が、電界によるドリフトによるものなのか、酸素空孔密度の空間分布や温度分布に起因する拡散現象なのかについては未知の状況であった。そこ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏 名	宮谷 俊輝
<p>で、申請者は、TaO_x膜内の酸素空孔密度、電位、熱伝導の空間分布の時間発展を連成シミュレーションにより計算し、実験により観測されたスポット状の温度上昇値の印加電圧依存性や時間依存性を計算により再現できること、および酸素空孔輸送の支配的な駆動力は電界起因のドリフトであることを明らかにしている。</p> <p>第7章は結論であり、本研究を通じて得られたTaO_x膜の酸素組成、抵抗変化特性、TaO_x膜中における酸素空孔の挙動と導電性フィラメントの成長と断裂に関する実験結果、および連成シミュレーションによる酸素空孔の挙動解析に関する新しい知見をまとめている。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、多値のアナログメモリ応用を目指してタンタル酸化物(TaO_x)薄膜の抵抗変化現象の機構解明と特性制御に関する基礎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. 高周波スパッタ法による TaO_x 薄膜の堆積と TaO_x 膜の酸素組成制御に関する実験を行い、堆積時の酸素供給量と酸素組成の関係をBergモデルに基づいて定量的に記述できることを見出した。
2. TaO_x 膜をPt電極で挟んだPt/ TaO_x /Pt構造において、酸素組成の異なる二層の TaO_x 積層構造を用いることにより、素子の抵抗変化特性の均一性を大幅に改善できることを示した。また、酸素の同位体を用いた実験により、酸素組成の低い TaO_x 膜から酸素組成の高い TaO_x 膜に向かって酸素空孔が供給されることを見出し、この現象と抵抗変化特性との関連を明らかにした。
3. 前章で述べたPt/ TaO_x /Pt素子において、電圧印加による低抵抗化には、十分低い抵抗値に遷移する場合と比較的高い抵抗値に遷移する場合の二種類のタイプが存在することを示した。後者の低抵抗化が生じた後に適切なバイアス電圧を設定すれば、同一の電圧極性（正あるいは負）で低抵抗化と高抵抗化を生じる相補型抵抗変化特性が発現することを初めて見出した。この現象を TaO_x 膜内の酸素空孔の移動による導電性フィラメントの成長と断裂の競合過程により説明した。さらに、正バイアス、負バイアス共に、印加電圧を徐々に増加させることによって約10種に及ぶ多値の抵抗変化特性を得ることに成功し、この多値制御を可能とする機構に関する有用な知見を獲得した。
4. 赤外線発熱解析法を用いてPt/ TaO_x /Pt素子の動作時における温度分布の時間変化を観測し、素子の低抵抗化、高抵抗化が素子内の極微小（1 μm 以下）かつ同一領域で生じていることを明らかにした。また、印加する電圧の極性によらず、低抵抗化と高抵抗化を支配するポイントが同一であることも明らかにし、 TaO_x 膜内を膜厚方向に貫通する酸素空孔欠陥からなる導電性フィラメントの可視化に成功した。さらに、 TaO_x 膜内の酸素空孔密度、電位、熱伝導の空間分布の時間発展を連成シミュレーションにより計算し、実験により観測されたスポット状の温度上昇値（約90℃）を計算により再現できること、および酸素空孔輸送の支配的な駆動力は電界起因のドリフトであることを明らかにした。

以上、要するに、本論文は多値のアナログメモリ応用を目指して TaO_x 薄膜の抵抗変化現象の機構を解明し、その特性制御を達成したもので、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、令和5年1月23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。