

# 透過型電子顕微鏡を用いた抵抗変化型メモリの動作機構解明に関する研究

## 学位論文内容の要旨

パーソナルコンピューターやデジタル機器の普及、家電製品や自動車などへの電子制御部品の搭載などにより、半導体メモリの需要は膨らんでいる。これらの需要に合わせ、大容量かつ高速動作が可能な半導体メモリの開発が行われてきた。しかし、従来型半導体メモリの限界が見え始め、高速、高集積化、低消費電力の機能を有した、新しい不揮発性メモリの研究・開発が進められている。本論文では、その有力な候補の一つである抵抗変化型メモリ (Resistance Random Access Memory, ReRAM) に注目した。

ReRAM は金属酸化物薄膜やカチオン系薄膜を金属電極ではさみこんだキャパシタ構造を有し、電圧を印加する操作で、抵抗値が可逆的に大きく変化する現象を利用したメモリである。その利点として、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗値が2桁~3桁の範囲で変化すること、ナノ秒のパルス電圧で高速に動作すること、セル構造が非常に単純であり集積化に期待できることが挙げられる。また、ランダムアクセスが可能なため将来的には全ての記憶素子に置き換わるユニバーサルメモリとしても期待されている。

ReRAM の研究・開発の最大の問題点は、その動作の原理である「薄膜の抵抗変化」の物理的なメカニズムが明らかになっていないことである。ReRAM の実用化に向けて、その信頼性保障のため、抵抗変化の物理的なメカニズムを解明は不可欠である。現在、ReRAM の抵抗変化原理については様々なモデルが提案されている。例えば、酸化物内に伝導パスが形成されるモデルや、電極と酸化物の界面の電子状態の変化が抵抗変化をもたらすモデルなどが挙げられる。酸化膜中の構造と抵抗変化には密接なかわりがあると考えられるが、実際にこの対応を評価した例はほとんどない。また、酸化物だけではなく、固体電解質材料など、抵抗変化が確認されている材料が多岐にわたっており、材料ごとに抵抗変化の動作方法が異なっている可能性もあり、メカニズム解明をさらに難しくしている。数種類の材料を比較しながら、抵抗変化の本質を見極めていくことも必要とされる。

そこで、本論文では、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて抵抗変化材料の構造観察と伝導特性評価を同時に行う『TEM 内同時観察』を行い、抵抗変化材料の内部構造・ナノ構造に着目して抵抗変化の物理的な原理解明に迫る。

以下に本論文の各章の概要を述べる。

第1章は、本研究の序論である。ReRAM に関する基本的な特性とこれまでの研究経緯を述べ、現行のメモリデバイスに対する利点と応用についてまとめた。また、ReRAM の実用に向けた現時点で挙げられている課題の整理と、本研究で用いる TEM 内同時観察が ReRAM の原理解明に有効性についてまとめた。

第2章では、本研究の TEM 内同時観察に用いる装置系の機能についてまとめた。TEM 内で伝

導特性を評価可能なサンプルホルダーを使用し、ナノメートルの精度で電極を動かし、擬似的に金属/酸化物/金属の構造を作り出し、伝導特性を取得する手法について述べる。また、このシステムで用いるために開発した、先端が極小径の特殊な電極探針の作製方法について述べる。

第3章では、ペロブスカイト型酸化物の  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (PCMO) の抵抗変化機構について議論する。抵抗変化特性の得られる PCMO 薄膜を反応性スパッタによって作製した。XRD や SEM、TEM 観察から多結晶膜ができていることを確認し、この薄膜に TEM 内で電圧を印加すると抵抗変化特性が出ることを示した。また、TEM 内同時観察を行い、TEM 内で I-V ヒステリシス特性を取得した。この際、PCMO 薄膜内に大きな構造の変化は見られないことを確認した。ペロブスカイト型酸化物では、薄膜内部で伝導パス形成するなどのモデルが当てはまらないことを証明する結果を得ることができた。

第4章では、二元系遷移金属酸化物の NiO の抵抗変化機構について議論する。NiO 膜はスパッタ法により成膜した Ni を、大気中で酸化させることによって作製した。Pt/NiO/Pt 構造において、典型的なノンポーラタイプの抵抗変化特性を取得した。また、NiO 薄膜に対して TEM 内同時観察を行い、NiO 膜の局所的な伝導特性の評価や抵抗変化特性を評価した。電圧の掃引によって、フォーミングと思われる抵抗変化特性を取得し、この時に NiO 薄膜には構造変化が見られた。変化した領域を“ブリッジ”と呼び、その領域の伝導特性を調べると周辺よりも抵抗が低くなっており、EDX 分析したところ周囲よりも酸素量が少ないことが分かった。ブリッジ領域がフィラメントとして機能し、酸素のやり取りが抵抗変化に寄与しているということが示唆された。

第5章では固体電解質材料の抵抗変化機構について議論する。ひとつ目のサンプルとして、単層固体電解質薄膜の Cu-GeS を用いて、TEM 内同時観察を行った。その結果、I-V ヒステリシス特性を取得することに成功した。この時に Cu-GeS 薄膜内にフィラメントの形成と消失する様子を観察することができた。フィラメントを SAD や EDX による分析をしたところ、Cu がフィラメントの主成分であることが分かった。二つ目は、絶縁膜/固体電解質 2 層構造のサンプルについて TEM 内同時観察を行った。電圧印加の際に、固体電解質層内に析出物ができ抵抗が変化する様子が観察された。析出物の主成分は Cu であり、固体電解質層内の Cu が電界によって動いていることが実験的に捉えることに成功した。

第6章では、本論文の総括について述べる。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 庸 夫  
副 査 教 授 末 岡 和 久  
副 査 教 授 山 本 眞 史  
副 査 准教授 有 田 正 志

学位論文題名

## 透過型電子顕微鏡を用いた抵抗変化型メモリの動作機構解明に関する研究

近年の高度な電子機器である、パーソナルコンピューター、デジタル家電の普及や自動車などへの電子制御部品の搭載などにより、半導体メモリの需要が急速に膨らみ、これに合わせ、大容量で高速動作が可能な半導体メモリの開発が行われてきた。しかし、従来型半導体メモリの限界が見え始め、高速、高集積化、低消費電力の機能を有した、新しい不揮発性メモリの研究・開発が進められている。本論文では、その有力な候補の一つである抵抗変化型メモリ (Resistance Random Access Memory, ReRAM) に注目したものである。

ReRAM は金属酸化物薄膜やカチオン系薄膜を金属電極ではさみこんだキャパシタ構造を有し、電圧を印加する操作で、抵抗値が可逆的に大きく変化する現象を利用したメモリで、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗値が2桁~3桁の範囲で変化すること、ナノ秒のパルス電圧で高速に動作すること、セル構造が非常に単純であり集積化に期待できることが挙げられる。また、ランダムアクセスが可能のため将来的には全ての記憶素子に置き換わるユニバーサルメモリとしても期待されているものである。

ReRAM の研究・開発の最大の問題点は、抵抗変化の物理的なメカニズムが明らかになっていないことであり、ReRAM の実用化に向けて、その信頼性保障の大きな障壁になっている。現在、ReRAM の抵抗変化原理については様々なモデルが提案されているが、実際にこのモデルを評価した例はほとんどない。また、抵抗変化が確認されている材料が多岐にわたっており、材料ごとに抵抗変化の動作方法が異なっている可能性もあることが、メカニズム解明をさらに難しくしている。数種類の材料を比較しながら、抵抗変化の本質を見極めていくことも必要とされている。

そこで、本論文では、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて抵抗変化材料の構造観察と伝導特性評価を同時に行う『TEM 内同時観察』と言う手法を提案し、実際に何種類かの ReRAM 最良を取り上げて、抵抗変化材料の内部構造・ナノ構造に着目して抵抗変化の物理的な原理解明に向けて、提案した新たな手法を実証して見せたものである。

以下に本論文の各章の概要を述べる。

第1章は、本研究の序論である。ReRAM に関する基本的な特性とこれまでの研究経緯を述べ、現行のメモリデバイスに対する利点と応用についてまとめた。また、ReRAM の実用に向けた現時点で挙げられている課題の整理と、本研究で用いる TEM 内同時観察が ReRAM の原理解明に有効

性についてまとめている。

第2章では、本研究のTEM内同時観察に用いる装置系の機能についてまとめている。TEM内で伝導特性を評価可能なサンプルホルダーを使用し、ナノメートルの精度で電極を動かし、擬似的に金属/酸化物/金属の構造を作り出し、伝導特性を取得する手法について述べている。また、このシステムで用いるために開発した、先端が極小径の特殊な電極探針の作製方法について述べている。

第3章では、ペロブスカイト型酸化物の $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)の抵抗変化機構について議論する。抵抗変化特性の得られるPCMO薄膜を反応性スパッタによって作製し、XRDやSEM、TEM観察から多結晶膜ができていることを確認し、さらにこの薄膜にTEM内で電圧を印加すると抵抗変化特性が出ることを示している。また、TEM内同時観察を行い、TEM内でI-Vヒステリシス特性を取得し、その間PCMO薄膜内に大きな構造の変化は見られないことを確認している。ペロブスカイト型酸化物では、薄膜内部で伝導パス形成するなどのモデルが当てはまらないことを証明する結果を得たことになる。

第4章では、二元系遷移金属酸化物のNiOの抵抗変化機構について議論している。NiO膜はスパッタ法により成膜したNiを、大気中で酸化させることによって作製し、Pt/NiO/Pt構造において、典型的なノンポーラタイプの抵抗変化特性を取得している。また、NiO薄膜に対してTEM内同時観察を行い、NiO膜の局所的な伝導特性の評価や抵抗変化特性を評価し、電圧の掃引によるフォーミングと思われる抵抗変化特性を取得し、この時にNiO薄膜には構造変化を評価している。変化した領域“ブリッジ”の伝導特性を調べ、周辺よりも抵抗が低くなっていること、EDX分析したところ周囲よりも酸素量が少ないことを明らかにしている。ブリッジ領域がフィラメントとして機能し、酸素のやり取りが抵抗変化に寄与していることを示す結果を得たものである。

第5章では固体電解質材料の抵抗変化機構について議論している。一つ目のサンプルとして、単層固体電解質薄膜のCu-GeSを用いて、TEM内同時観察を行い、I-Vヒステリシス特性を取得することに成功している。この時にCu-GeS薄膜内にフィラメントの形成と消失する様子を観察に成功し、I-V特性との対応を示している。フィラメントをSADやEDXによる分析し、Cuがフィラメントの主成分であることを明らかにしている。二つ目のサンプルとして、絶縁膜/固体電解質2層構造のサンプルについてTEM内同時観察を行い、電圧印加により、固体電解質層内に析出物ができ抵抗が変化する様子を観察している。同様に、析出物の主成分がCuで、固体電解質層内のCuが電界によって動いていることが実験的に捉えることに成功したものである。

第6章では、本論文の総括について述べている。

これを要するに、著者は、抵抗変化型メモリ(ReRAM)の動作原理を確認する手法として、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて抵抗変化材料の構造観察と伝導特性評価を同時に行う新たな手法を提案すると共に、実際にこの手法を用いて各種のReRAMのメカニズムの解明に資する結果を示し、提案した手法の有効性を実証した。近未来の高集積・高速・低消費電力な半導体メモリの開発への貢献が大きいと考えられる。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。