

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05096

研究課題名(和文)酸素空孔を含むアルミ酸化膜を用いた不揮発メモリの新しい動作モデルの検証

研究課題名(英文)Study of non-volatile memory in amorphous alumina

研究代表者

久保田 正人 (Kubota, Masato)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10370074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、現在利用されているコンピュータの主記憶メモリの消費電力が大きいという問題を抱えていることを考慮し、次世代不揮発メモリとして期待されているアモルファスアルミ酸化膜における酸素空孔の物性を研究した。放射光による酸素吸収端近傍の吸収スペクトル測定・解析を行い、薄膜の深さ方向のメモリ状態に関する知見を得ることができた。表面から約10nmまでの深さに位置する酸素サイトの電子状態が主に変化することにより、アモルファスアルミ酸化膜のメモリ状態が変化することを明らかにした。その領域では、アモルファスアルミ酸化膜作製時の原材料の加熱温度が高いほど、平均陽電子消滅寿命値が長くなることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で、不揮発メモリ機能を発現する薄膜の酸素空孔に関する物性を捉えることができた。アルミ酸化物は、稀少元素・有害元素を含まない低環境負荷材料である。化学変化により副生成物が生じないアルミ酸化物は、耐久性の高い不揮発メモリの材料として有望であると考えられ、今後、消費電力問題を解決できる電子材料になると期待される。

研究成果の概要(英文)：To create the next-generation of memory, a high-performance and non-volatile memory system is required, which is characterized by high speed, low power consumption, and high endurance etc. Unfortunately, current memory devices such as DRAM, flash memory, FRAM and HDD do not satisfy these requirements. Resistance random access memory (ReRAM) which employs a resistance switching induced by voltage, is a promising candidate for the next-generation of memory. The ReRAM function in amorphous alumina with oxygen vacancy is hopeful because amorphous alumina does not include transition metal elements. Moreover, AlO<sub>x</sub> does not contain any rare or noxious elements. It is clarified that the low resistance state is located in an area a few-10 nm from the surface of the thin film. It is also revealed that heating power during sample growth makes positron annihilation lifetime longer.

研究分野：物性物理

キーワード：アルミ酸化物 不揮発メモリ

### 1. 研究開始当初の背景

将来、情報データ処理の増大に伴い、コンピュータ、ネットワークサーバー、個人端末といった IT 機器等の消費電力が急激に増大すると予想される。現在数多く利用されているコンピュータの主記憶メモリとしては、DRAM が利用されている。しかし、DRAM は、電源供給がないと記憶の保持ができない。従って、一定時間ごとに記憶を保持する動作(リフレッシュ動作)が必要なために電力消費が大きいという問題を抱えている。主記憶メモリ素子を不揮発メモリ素子で置き換えることができれば、消費電力を劇的に少なくできる。

消費電力課題を克服できる次世代不揮発メモリには、1) 低消費電力、2) 高速応答性、3) 大規模集積化、4) 高耐久性(繰り返し書き換え回数)などといった特性が求められる。そうした次世代メモリの中で、抵抗変化型不揮発メモリ(ReRAM)は有力な候補である。抵抗変化型不揮発メモリとしては、電圧印加による抵抗変化型不揮発メモリ動作が、各種の遷移金属酸化物を用いて広く研究されている。しかし、これらの材料が示す抵抗変化は何れも価数変化や酸素イオンの移動を伴い、化学反応に付随する不可逆反応を回避できないために、材料自体が劣化して耐久性が低いという問題点を抱えている。(例えば、唯一実用化されている Ta-ReRAM のメモリ動作は、酸素イオンの移動によるモデルで説明されている。)この様に、遷移金属酸化物材料を用いた抵抗変化型不揮発メモリでは、メモリ動作時に化学変化により副生成物が生じるために、繰り返し書き換え回数に限界がある。従って、消費電力が大きいにもかかわらず、現在普及している DRAM を遷移金属酸化物材料抵抗変化型不揮発メモリで置き換えることは、難しい状況にある。

本研究では、このような状況を鑑みて遷移元素を用いること自体が耐久性が低い要因であると考えた。そこで、価数変化が生じないアモルファスアルミ酸化物に着目した。アモルファスアルミ酸化物の特徴として、酸素空孔が材料内に点在していることがあげられる。

### 2. 研究の目的

アモルファスアルミ酸化物抵抗変化型不揮発メモリでは、化学変化を伴わないため書き換え時に劣化しにくいので、DRAM と同等の繰り返し書き換え回数を持つ次世代不揮発メモリの実現の可能性を持つと期待されている。我々は、アモルファスアルミ酸化物抵抗変化型不揮発メモリに対して、メモリ動作に酸素空孔が重要な役割を果たすと考え、本研究課題では、特に不揮発メモリアモルファスアルミ酸化膜における酸素空孔の状態を明らかにするための研究を実施することとした。

### 3. 研究の方法

陽電子消滅法は、物質内に存在する酸素空孔の状態を定量的に評価できる実験手法である。陽電子は電子と衝突すると消滅しガンマ線を放出する。この放出されたガンマ線を計測することにより陽電子の寿命を知ることができる。酸素空孔を持つ物質に陽電子が入射されると、電子の無い酸素空孔に捕獲されやすく寿命が延びる。また、大きな酸素空孔に捕獲された陽電子は小さな酸素空孔に捕獲されたものと比較して、周囲の電子と衝突する確率が低くなるため寿命が更に長くなる。この測定原理により、陽電子の寿命から酸素空孔のサイズを見積もることができる。

物質材料を構成する元素は、元素ごとに特有の吸収エネルギーを持っている。放射光 X 線は、X 線などの電磁波の一種であり、放射光 X 線はエネルギーを連続的に変化させて材料研究に活用することが可能である。従って、物質材料に放射光 X 線を照射し、吸収されたエネルギースペクトルの特徴を明らかにすることにより、物質材料を構成する元素の物質材料内部における電子状態を明らかにすることができる。本研究課題においても、陽電子消滅測定を行う前に、表面からどの範囲が不揮発メモリの効果が顕著に生じるかを明らかにするために、放射光吸収スペクトル解析を実施した。

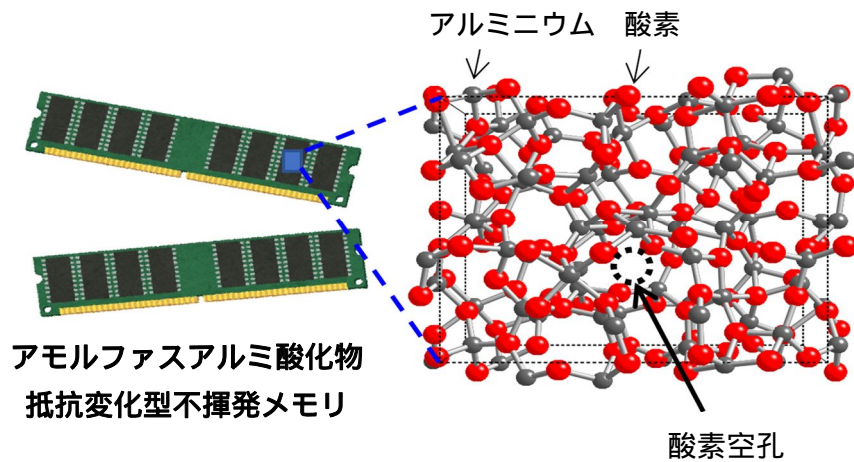
#### 4. 研究成果

不揮発メモリ効果を示すアモルファスアルミ酸化膜を用いて、放射光X線による酸素吸収端近傍の吸収スペクトル測定データの解析を行った。その結果、薄膜の深さ方向のメモリ状態に関する知見を得ることができた。表面から約10nmまでの深さに位置する酸素サイトの電子状態が主に変化することにより、アモルファスアルミ酸化膜のメモリ状態が変化することを明らかにした。メモリ機能の性能向上のためには、この領域内の成膜条件の制御・管理がより重要であるという重要な指針を示すことができた。

これらの知見を基に、アモルファスアルミ酸化膜メモリの酸素空孔の状態を明らかにするために、陽電子消滅法測定を行うために適したモデル試料の作製を行った。最終的に、アモルファスアルミ酸化膜試料の酸素空孔の状態を明らかにする観点で、適性な成膜条件や基板の種類・膜厚の大きさの検討を行い、基板はSi基板を採用し、膜厚は75nmとすることに決定した。続いて、不揮発メモリ機能が発現するアモルファスアルミ酸化膜に対して、局所的な酸素空孔の違いがメモリ性能に与える影響を明らかにすることを目指した。不揮発メモリの性能は、成膜条件により大きく変わる。今回は、不揮発メモリ性能を変えたアモルファスアルミナ薄膜を成膜し、酸素空孔の様子を比較することにした。陽電子入射エネルギーを制御し、平均打ち込み深さが約10nmになる測定条件下で陽電子消滅測定を実施した。得られた陽電子消滅寿命スペクトルの解析を行った結果、アモルファスアルミ酸化膜作製時の原材料の加熱温度が高いほど、平均陽電子消滅寿命値が長くなることを明らかにした。加熱温度は、低すぎても高すぎても不揮発メモリの性能が悪くなるが、不揮発メモリ性能が良いアモルファスアルミ酸化膜を安定的に大量作製するためには、酸素空孔サイズのばらつきを数パーセント以下に保つ必要があることを明らかにした。

今後、メモリ動作モデルの有効性を実験的に更に詳細に明らかにしていくことは、アモルファスアルミ酸化物抵抗変化型不揮発メモリの実用化のための研究開発を促進する上で重要である。室温以上の高温での不揮発メモリ効果の消失過程における構造変化については、第一原理計算も行われていない。高温下で量子ビームを活用して、不揮発メモリ効果の温度特性と構造の温度依存性との相関について明らかにしていく予定である。アルミ酸化物は、希少元素・有害元素を含まない

低環境負荷材料である。化学変化により副生成物が生じないアモルファスアルミ酸化物抵抗変化型不揮発メモリは、耐久性の高い不揮発メモリの材料として有望であると考えられ、消費電力問題を解決できる電子材料になると期待される。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 久保田 正人	4. 巻 10
2. 論文標題 アルミ酸化膜のメモリ動作と電子状態の相関	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Isotope News	6. 最初と最後の頁 40-42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Kubota	4. 巻 1
2. 論文標題 Towards development for next-generation of memory with low electric power consumption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JAEA R&D Review 2020-21	6. 最初と最後の頁 62
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 久保田 正人, 兒子 精祐, 加藤 誠一, 雨宮 健太
2. 発表標題 アルミ酸化膜を用いた不揮発メモリの電子状態の観測
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会(物性)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤 誠一, 兒子 精祐, 久保田 正人, 雨宮 健太
2. 発表標題 放射光を用いたアモルファスアルミナReRAMの電子構造の直接観察
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新井 陽介, 黒田 健太, 筒井 智嗣, 平井 大悟郎, 片山 和郷, 野本 拓也, 辛 埴, 久保田 正人, 芳賀 芳範, 鈴木 博之, 宮坂 茂樹, 田島 節子, 有田 亮太郎, 近藤 猛
2. 発表標題 ARPES・非弾性 X 線散乱・レーザーラマン分光で研究する少数キャリア半金属 CeAs の結晶 場-フォノン結合
3. 学会等名 日本物理学会 2021 年秋季大会 (物性)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内 宏樹, 金子 耕士, 長壁 豊隆, 久保田 正人, 萩原 雅人
2. 発表標題 JAEA の三軸分光器の現状と計画
3. 学会等名 第 21 回日本中性子科学学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seiichi Kato, Masato Kubota, Kenta Amemiya
2. 発表標題 Direct observation of electronic structure of amorphous alumina ReRAM by X-ray absorption spectroscopy
3. 学会等名 MANA INTERNATIONAL SYMPOSIUM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新井 陽介, 黒田 健太, 野本 拓也, 黒川 輝風, 辛 埴, 久保田 正人, 芳賀 芳範, 鈴木 博之, 岩佐 和晃, 有田 亮太郎, 近藤 猛
2. 発表標題 レーザー角度分解光電子分光によるCeモノプニクタイトの電子状態の観測
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 誠一, 児子清祐, 目黒 奨
2. 発表標題 Development of Metal-based Thermal Power Generation Device
3. 学会等名 MANA symposium 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新井 陽介, 黒田 健太, 筒井 智嗣, 平井 大悟郎, 片山 和郷, 野本 拓也, 辛 埴, 久保田 正人, 芳賀 芳範, 鈴木 博之, 宮坂 茂樹, 田島 節子, 有田 亮太郎, 近藤 猛
2. 発表標題 非弾性 X 線散乱を用いた少数キャリア半金属 CeAs における結晶場-フォノン結合の研究
3. 学会等名 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新井 陽介, 黒田 健太, 筒井 智嗣, 平井 大悟郎, 片山 和郷, 野本 拓也, 辛 埴, 久保田 正人, 芳賀 芳範, 鈴木 博之, 宮坂 茂樹, 田島 節子, 有田 亮太郎, 近藤 猛
2. 発表標題 ARPES で解明する少数キャリア半金属 CeAs の電子状態の温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会第 77 回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	加藤 誠一  (Kato Seiichi)  (60354362)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員    (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------