

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12798 号
------	---------------

氏 名 山口 慶太

### 論 文 題 目

シリコン窒化膜を用いた高性能不揮発性メモリに向けた第一原理  
計算による設計指針の提案

(Design guidelines based on first principle calculations for high  
performance nonvolatile memories using silicon nitride film)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	白石 賢二
委員	名古屋大学	教授	中塚 理
委員	名古屋大学	教授	宮崎 誠一
委員	名古屋大学	准教授	芳松 克則

## 論文審査の結果の要旨

山口慶太君提出の論文「シリコン窒化膜を用いた高性能不揮発性メモリに向けた第一原理計算による設計指針の提案」は、第一原理計算によってシリコン窒化膜を用いた半導体不揮発性メモリの動作機構・劣化機構そして高性能化への指針を理論的に明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、MOSFETの動作原理、MONOS型メモリの原理と問題点、そしてシリコン窒化膜を用いた抵抗変化型メモリの現状について詳しく述べている。

第2章では、本博士論文で用いる計算手法について詳細に説明している。ボルン・オッペンハイマー近似に始まって密度汎関数法の基本原理からKohn-Sham方程式の導出、さらに本研究で用いる擬ポテンシャル法から結晶に用いる平面波基底の第一原理計算手法について述べている。

第3章では、MONOS型メモリにおけるSiNへのO原子混入の影響について議論している。一般的なMONOS型メモリの製造プロセスにおいて、SiN/SiO<sub>2</sub>界面付近では、多くのO原子がSiN層に混入し、O原子混入欠陥を形成し、その分布は電子トラップの分布と一致するという実験結果が報告されている。そのため本章では、MONOS型メモリの高性能化を現実のものとするため、SiN電荷蓄積層における書き込み/消去動作中のO原子混入欠陥の構造変化とその変化がメモリ特性への影響を検討している。その結果、O原子混入欠陥はSiが4配位、Oが2配位の構造を取っていて安定な構造を有している。しかし、この構造にホール注入（書き込み）を行うと、ネットワークの組み換えが起こってOが3配位の構造に変化する。この構造にホール除去（消去）行っても構造は初期構造に戻らない。このようにSiN中のO原子混入欠陥は基本的なメモリ動作である書き込み/消去によって不可逆的な構造変化を示すことがわかった。つまり、O原子混入欠陥はMONOS型メモリ用の欠陥として望ましい欠陥ではないことを明らかにし、O原子混入欠陥を低減することがMONOS型メモリの高性能化に不可欠であることを示した。

第4章では、MONOS型メモリにおけるSiN層中N原子空孔のメモリ特性について議論している。まず、SiN中のN原子空孔は正の電荷状態ではN原子空孔の周囲のSi原子が正三角形の構造をしていることを明らかにした。このとき、バンドギャップ中に現れる非占有の欠陥状態のエネルギー準位が二重縮退している。この縮退は正三角形の対称性に起因する縮退である。この正の荷電状態に電子を1個注入して中性の電荷状態になると対称性が崩れて二等辺三角形になる。この対称性の破れによって二重縮退していた欠陥準位が分裂し、低エネルギー側の準位に電子が占有する。これはJahn-Teller効果である。さらに電子を注入して負の荷電状態にすると二等辺三角形の対称性がさらに大きく破れ、欠陥準位の分裂はさらに大きくなる。このようにJahn-Teller効果に支配された構造変化は電荷注入と電荷除去、つまり書き込み/消去を行うと構造は可逆的に変化し、元の構造に戻る。このように、SiN中のN原子空孔はMONOS型メモリ用の欠陥として理想的なものであり、SiN中のN原子空孔欠陥の数を増やすことがMONOS型メモリの高性能化に必要であることを明らかにした。

第5章では、SiNベースReRAM中のH原子の効果について議論している。最近SiNを用いたReRAMが報告されているがH原子の振る舞いがそのキーになっていると考えられている。第一原理計算によってN原子空孔とHの複合欠陥についてその荷電状態を変えて議論した。その結果、中性状態ではN原子空孔中の1つのSiダングリングボンドをH原子が終端する構造が最安定であることがわかった。ところがこの構造に電子やホールを注入して負の荷電状態や正の荷電状態にすると、H原子はSiダングリングボンドを終端せずにH<sub>2</sub>原子としてSiN中に存在した方が安定となった。また同時にHが脱離したSiダングリングボンドはSiNのギャップ中に準位を形成し、その位置はSiのバンドギャップ内に対応することがわかった。このことは、電荷注入する前のN原子空孔とHの複合欠陥は高抵抗状態であるが、電荷注入すると低抵抗状態になることに対応する。またそのスイッチングがN原子空孔へのH原子の脱着であることを原子レベルで明らかにした。

第6章では、不揮発性メモリ高性能化に向けた提案をしている。MONOS型メモリの高性能化のためには、O原子混入欠陥を減らし、N原子空孔欠陥を増やすことが肝要となる。O原子混入欠陥を減らすにはOの化学ポテンシャルを下げるのが有効であるが、そのためにSiN膜の近くに薄いSi層を挟むことを提案したこの提案は実際に東芝が報告しているSiN膜付近へのSiナノドットの挿入と定性的に一致している。また、MONOS型メモリに望ましいN原子空孔欠陥を増やすにはSiリッチSiNを成膜することがひとつの指針になる。このように、本第一原理計算の結果によってMONOS型メモリの高性能化の指針が得られ、本指針はMONOS型メモリを現実に車載応用する際に大きな役割を果たした。

第7章では残された課題と今後の展望について述べ、第8章では本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では第一原理計算を用いてSiNベースの不揮発性メモリの動作機構を原子レベルで明らかにするとともにこれらの性能を向上させるための指針も示している。これらの第一原理計算によって得られた結果

## 論文審査の結果の要旨

は、SiNベースの不揮発性メモリの動作機構・劣化機構に対して新たな視点を与え、特にMONOS型メモリの車載応用に大きな役割を果たした。現在の世界中の車にMONOS型メモリが使用されるようになっている現状を鑑みると山口慶太君がこの車載メモリ技術に果たした役割は極めて大きい。よって、本論文の提出者である山口慶太君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。