

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360144  
 研究課題名（和文） 抵抗変化型不揮発性メモリー材料薄膜のその場分光診断制御MOCVD  
 技術の開発  
 研究課題名（英文） Electric-pulse-induced resistance switching in manganite films grown by  
 metalorganic chemical vapor deposition with *in situ* spectroscopic diagnostics  
 研究代表者  
 中村 敏浩（NAKAMURA TOSHIHIRO）  
 京都大学・大学院工学研究科・講師  
 研究者番号：90293886

研究成果の概要（和文）： $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO)に代表される多元系酸化物材料の電気パルス誘起抵抗変化が、不揮発性メモリーへの応用の観点から注目されている。本研究では、その場分光計測によるプロセス診断結果を用いて PCMO 薄膜の MOCVD プロセスを制御することにより、素子の抵抗スイッチング特性の再現性を高める技術を開発した。また、交流インピーダンス法により、素子の抵抗スイッチングに対する薄膜と電極界面の抵抗変化の寄与割合の評価に成功した。

研究成果の概要（英文）：Recently, a large resistance change by the application of an electric pulse was observed at room temperature in metal oxides such as  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO). This effect provides a possibility of a next-generation nonvolatile memory, called resistance random access memory (ReRAM). In this work, the composition control based on the *in situ* spectroscopic monitoring was developed to improve the reproducibility of the resistance switching in the deposited PCMO films. The frequency response of complex impedance of the PCMO-based devices was measured to study the resistance switching mechanism. The electric-pulse-induced change of the impedance spectra suggested that the resistance switching in the PCMO-based devices was due to the resistance change in both the grain bulk and the interface between the film and the electrode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2008年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：不揮発性メモリー、ReRAM、ペロブスカイト型酸化物、マンガン酸化物、MOCVD、その場プロセス診断、抵抗スイッチング、交流インピーダンス法

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物材料に電気パルスを印加すると、そのパルス電圧の極性に依存して巨大かつ安定な抵抗変化が生じることが見出され、この効果を応用した抵抗変化型不揮発性メモリー（Resistance Random Access Memory: ReRAM）が、FeRAM や MRAM を追い越して次世代のコア・メモリーとなりうるものと注目されている。有機金属化学気相成長(MOCVD)法は大面積均一成膜が可能であるとともに段差被覆性にも優れており、ReRAM の将来的な高集積化のためには CVD 成膜技術の確立が重要である。本研究は、ReRAM 実用化の観点から  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO) に代表される巨大抵抗変化材料の MOCVD 技術の確立を、その場分光診断に基づくプロセス制御技術を用いて、いち早く実現し、メモリーデバイスの特性を実用化レベルにまで高めることを目標とするものである。

PCMO の電気特性は Ca 添加によるキャリアドーパ量に著しく依存しているため、プロセスの実用化のためには高精度な元素組成制御による再現性の確保が必要不可欠である。これまでに、我々は PCMO の MOCVD プロセスにおいて *in situ* 赤外吸収分光法による気相反応解析を行い、その知見を用いたプロセス制御を試みた。その結果、所望の Pr/Ca 組成比を有する PCMO 薄膜の作製に成功した。さらに、PCMO 薄膜を用いて二端子メモリーデバイスを試作して、電気パルス印加による高抵抗状態と低抵抗状態との間の抵抗スイッチングを確認したところ、MRAM の現状と遜色ない抵抗変化率 90% という値が得られた。この値は、パルスレーザー堆積法により得られたデバイスの抵抗変化率に比べれば大きいとは言えないが、薄膜のみならず電極を含めてデバイス構造を最適化すれば、改善できる余地が残されている。また、ReRAM 材料の MOCVD プロセスを実用化するためには、プロセスの信頼性・再現性、薄膜の組成制御の向上、高品質多結晶膜成長の低温化など根源的課題が立ちふさがることも想定される。これら諸問題の解決に向けて、MOCVD 原料分子が成膜に至るまでのプロセス中での化学反応をその場でモニターし、それに基づいてプロセスを *in situ* (その場) 制御することが有効であると考え、本研究テーマを提案した。

## 2. 研究の目的

高集積化 ReRAM 実現のための PCMO 薄膜の MOCVD 技術を開発・確立することが目標である。また、そのために必要な MOCVD プロセスのその場診断技術の開発と、それに基づく元素組成制御技術の確立を推進する。具

体的には、次の 5 つの目的に沿って研究を進める。

### (1) *in situ* 赤外分光法に基づくインプロセス制御技術によるプロセス再現性の確保

図 1 に示す通り、MOCVD 反応容器内で起こる物理化学反応過程は複雑である。そこで、反応容器内での物理化学現象をその場観察することが可能な赤外分光法による *in situ* モニタリング技術を、種々の成膜条件に拡張して、PCMO の MOCVD に適用できるように整備する。得られた実験データに基づいた「その場プロセス制御法」を開発し、素子の抵抗スイッチング特性の再現性を確保する。

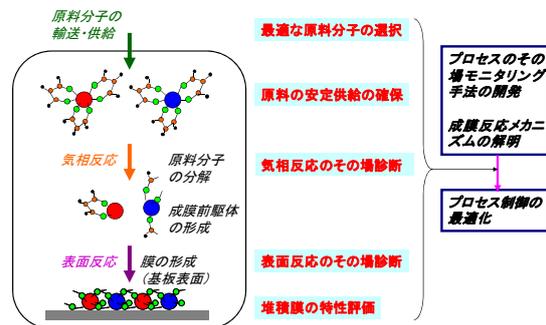


図1 MOCVD 反応容器内での物理化学現象とその研究手法

### (2) 交流インピーダンス法による抵抗スイッチングのメカニズムの解明

ReRAM素子の抵抗スイッチングのメカニズムは、未だ解明されておらず、実用化に向けての素子構造の最適化の指針が無いのが現状である。そこで、近年、電気化学の分野で固体電解質の分析に用いられている交流インピーダンス法により、素子の抵抗変化に対するバルク成分、グレインバウンダリー成分、電極界面成分のそれぞれの寄与の評価を試みる。この作業により、素子の抵抗スイッチングが、薄膜部分の抵抗変化に因るものなのか、それとも、薄膜と電極との界面における抵抗変化に因るものなのかを突き止めることにより、素子のメモリー動作のメカニズムを解明する。

### (3) ReRAM実用化に向けての薄膜の元素組成の最適化

PCMOの電気特性はCa添加によるキャリアドーパ量に著しく依存していることから、その抵抗スイッチング特性もPr/Ca組成比に依存することが予想される。Pr/Ca組成比を変えて堆積した薄膜を用いて素子を作製し、その抵抗スイッチング特性ならびに交流インピーダンス特性を調べ、メモリー応用にとって最適な元素組成を見出す。

#### (4) ReRAM実用化に向けての薄膜の結晶性の最適化

これまで、PCMO薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法が用いられた研究が多く、エピタキシャル成長した薄膜の抵抗スイッチングに対する評価は進められつつあるものの、アモルファス～多結晶膜の評価は十分なされていない。そこで、基板温度あるいは基板材料を変えることにより、アモルファス～多結晶膜を中心に、結晶性を系統的に変化させて薄膜を作製する。これらの薄膜を用いて素子を作製し、その抵抗スイッチング特性ならびに交流インピーダンス特性を調べ、メモリー応用にとって最適な結晶性を見出す。

#### (5) ReRAM実用化に向けての電極材料の最適化

一般に、ReRAM素子は、薄膜試料に2つの電極を配置した二端子素子として作製される。そのため、素子の抵抗スイッチング特性は、薄膜試料の物性のみならず、電極材料にも大きく依存することが予想される。本研究では、電極材料の仕事関数ならびに酸化しやすさに注目して、種々の電極材料を選択、採用して素子を作製する。その抵抗スイッチング特性ならびに交流インピーダンス特性を調べ、メモリー応用にとって最適な電極材料を見出す。

### 3. 研究の方法

PCMO薄膜の作製は、MOCVD法を中心にを行った。そのうえで比較のため、RFマグネトロンスパッタ法、パルスレーザー堆積(PLD)法を併用し、各手法の特長を活かしつつ、結晶性や元素組成の異なる種々のPCMO薄膜を作製した。用いたMOCVD装置の概略図を図2に示す。図中に示す通り、MOCVDプロセスでは、*in situ*赤外分光法による気相反応解析を行った。その場合分光診断により得られたデータを用いたプロセス制御により、所望のPr/Ca組成比を有するPCMO薄膜を作製した。

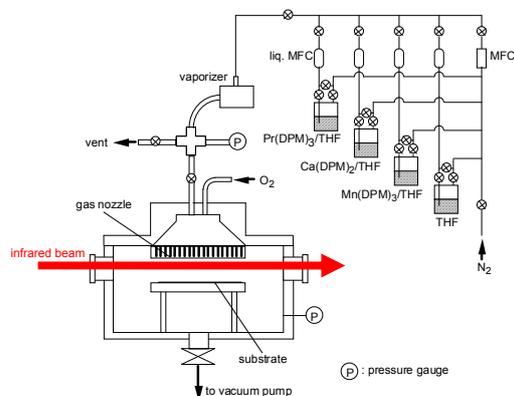


図2 MOCVD装置の概略図

ReRAM素子の作製にあたっては、PCMO薄膜を絶縁性基板材料あるいは導電性基板材料の上に作製することにより、図3に示すプレーナー型とサンドイッチ型の2種類の構造を作製した。

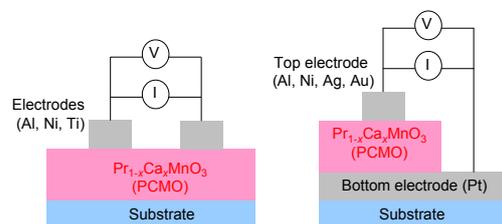


図3 ReRAM素子構造：(a)プレーナー型、(b)サンドイッチ型

素子の電気特性については、電流-電圧特性ならびに電気パルス誘起抵抗変化特性を中心に評価した。さらに、交流インピーダンス測定を行い、素子の抵抗変化に対するバルク成分、グレインバウンダリー成分、電極界面成分のそれぞれの寄与を評価した。

### 4. 研究成果

(1) *in situ*赤外分光法に基づくインプロセス制御技術によるプロセス再現性の確保

*in situ*赤外分光法による反応解析を行い、その知見を用いたプロセス制御を、種々の成膜条件に拡張して適用した。その結果、 $x = 0.1 \sim 0.5$ のPr/Ca組成比を有する $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜を再現性よく作製するための指針を得た。

(2) 交流インピーダンス法による抵抗スイッチング素子の抵抗成分の分析

プレーナー型とサンドイッチ型の2種類の構造のReRAM素子に対して交流インピーダンス測定を行い、素子の抵抗変化に対するバルク成分、グレインバウンダリー成分、電極界面成分のそれぞれの寄与を評価した。高抵抗状態と低抵抗状態との間のスイッチング過程について解析を進めた結果、図4に示す通り、バルク由来ならびに電極界面由来の抵抗成分の変化の計測に成功した。

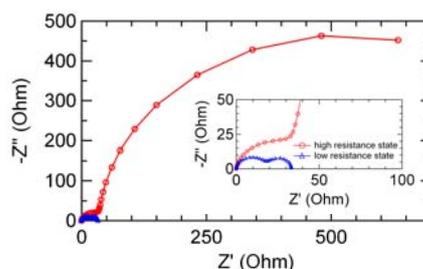


図4 Al/PCMO/Pt素子の交流インピーダンス特性

### (3) 抵抗スイッチング特性の薄膜の元素組成依存性の評価

*in situ*赤外分光法による反応解析による知見に基づき、Pr, Ca, Mnの各MOCVD原料溶液の供給流量を適切に制御することにより、Pr/Ca組成比を $x = 0.1 \sim 0.5$ の範囲で変化させた $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜を系統的に作製した。これらの薄膜を用いて作製した素子の抵抗スイッチング特性を調べた結果、 $x = 0.1 \sim 0.5$ の範囲では、Ca置換量が多いほど、スイッチング電圧が減少し、抵抗変化比が増大する傾向があることがわかった。これらの素子の特性を交流インピーダンス法により評価したところ、Ca置換量が多いほど、高抵抗状態において電極界面の抵抗成分が増大していることが分かった。この高抵抗状態における電極界面の抵抗成分の増大が、抵抗スイッチング特性の向上に寄与しているものと考えられる。

### (4) 抵抗スイッチング特性の薄膜の結晶性依存性の評価

MOCVD法、RFマグネトロンスパッタ法を用いて、アモルファス状態の薄膜から多結晶状態の薄膜まで様々な結晶状態のPCMO薄膜を作製した。図5に、Pt上に作製したPCMO薄膜の結晶性の成膜温度依存性を、さらに、図6に素子のスイッチング特性の成膜温度依存性を示す。成膜温度の上昇により、薄膜の結晶化が進むとともに、抵抗変化比が増大し、抵抗スイッチングに必要なパルス電圧は減少した。これらの素子の特性を交流インピーダンス法により評価したところ、薄膜材料の抵抗変化に加えて、電極界面の抵抗変化も、薄膜材料の結晶状態に大きく依存していることがわかった。

### (5) 抵抗スイッチング特性の電極材料依存性の評価

上部電極に用いた金属の「仕事関数」と「酸化しやすさ」に着目して、様々な金属材料を上部電極に用いてサンドイッチ型構造のメモリー素子を作製し、その抵抗スイッチング特性ならびに交流インピーダンス特性の解析を系統的に進めた。その結果、上部電極の酸化しやすさがより重要であるとの結果を得た。

また、プレーナー型の素子についても、金属の「仕事関数」と「酸化しやすさ」を考慮して、種々の金属の組み合わせを電極に採用し、抵抗変化比増大のための指針を得た。

さらに、ReRAM素子の新しい電極材料として、透明導電膜さらには強磁性透明導電膜の適用の可能性を探った。それと同時にフレキシブルデバイスへの展開の可能性も検討した。

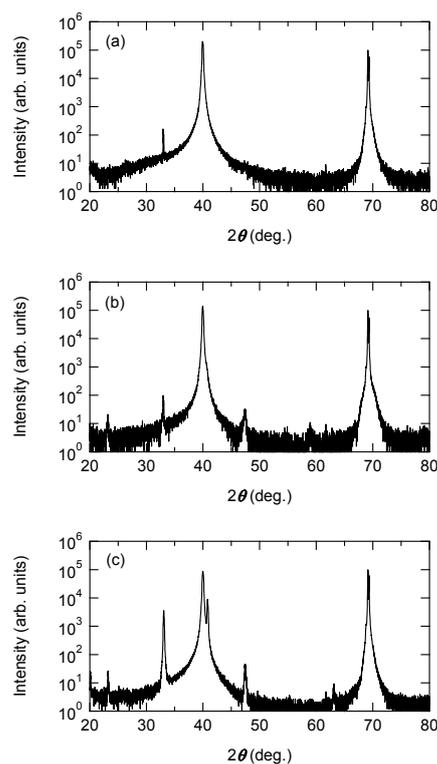


図5 PCMO 薄膜の XRD パターンの成膜温度依存性 : (a)450°C, (b)550°C, (c)650°C

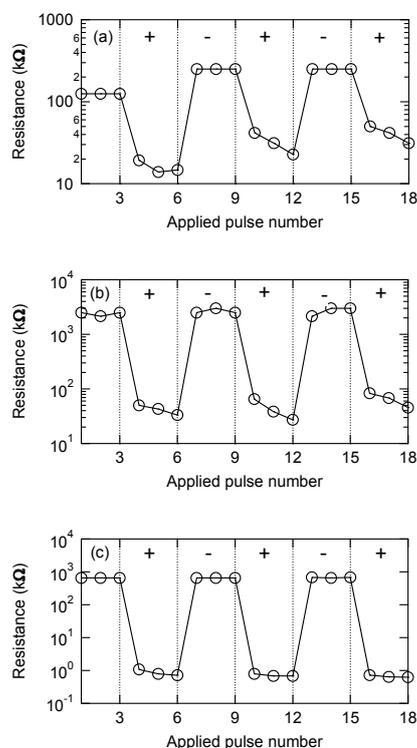


図6 Al/PCMO/Pt 素子の抵抗スイッチング特性の成膜温度依存性 : (a)450°C, (b)550°C, (c)650°C

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① T. Nakamura, K. Onogi, K. Homma, and K. Tachibana, Resistive switching in metal oxide films deposited by metalorganic chemical vapor deposition, ECS Transactions, 査読有, Vol.25, 2009, pp.865-869.
- ② T. Nakamura, S. Isozaki, K. Tanabe, and K. Tachibana, Ferromagnetism of manganese-doped indium tin oxide films deposited on polyethylene naphthalate substrates, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.105, 2009, 07C511-1-3.
- ③ T. Nakamura, K. Homma, T. Yakushiji, R. Tai, A. Nishio, and K. Tachibana, Metalorganic chemical vapor deposition of metal oxide films exhibiting electric-pulse-induced resistance switching, Surface & Coatings Technology, 査読有, Vol.201, 2007, pp.9275-9278.
- ④ T. Nakamura, K. Homma, R. Tai, A. Nishio, and K. Tachibana, Electric-Pulse-Induced Resistance Switching in Magnetoresistive Manganite Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, IEEE Transactions on Magnetics, 査読有, Vol.43, 2007, pp.3070-3072.
- ⑤ T. Nakamura, K. Tanabe, K. Tsureishi, and K. Tachibana, Ferromagnetism in sputtered manganese-doped indium tin oxide films with high conductivity and transparency, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.101, 2007, 09H105-1-3.

[学会発表] (計 18 件)

- ① T. Nakamura, K. Onogi, K. Homma, and K. Tachibana, Resistive switching in metal oxide films deposited by metalorganic chemical vapor deposition, The 17th International Symposium on Chemical Vapor Deposition (CVD-XVII) and the 17th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVD-17), 2009年10月7日, Vienna, Austria.
- ② 大野木圭太, 中村敏浩, 交流インピーダンス法による( $\text{Pr,Ca}$ ) $\text{MnO}_3$  薄膜の電気特性解析 (III), 2009年(平成21年)秋季第70回応用物理学会学術講演会, 2009年9月8日, 富山大学.
- ③ T. Nakamura, Y. Ueda, S. Isozaki, K. Tanabe, and K. Tachibana, Sputter deposition of ferromagnetic transparent conducting film, International Conference

on Magnetism 2009 (ICM2009), 2009年7月30日, Karlsruhe, Germany.

- ④ 大野木圭太, 横山拓也, 本間紘平, 中村敏浩, 橘邦英, 交流インピーダンス法による( $\text{Pr,Ca}$ ) $\text{MnO}_3$  薄膜の電気特性解析 (II), 2009年(平成21年)春季第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月2日, 筑波大学.
- ⑤ 上田芳彦, 磯崎真一, 中村敏浩, 橘邦英, Mn ドープ ITO 薄膜における磁気・電気・光学特性の Sn 組成依存性, 2009年(平成21年)春季第56回応用物理学関係連合講演会, 2009年4月2日, 筑波大学.
- ⑥ T. Nakamura, S. Isozaki, K. Tanabe, and K. Tachibana, Ferromagnetism of manganese-doped indium tin oxide films deposited on polyethylene naphthalate substrates, The 53rd Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2008), 2008年11月13日, Austin, USA.
- ⑦ T. Nakamura, T. Yokoyama, K. Homma, and K. Tachibana, Frequency response analysis of magnetoresistive manganite films deposited by metalorganic chemical vapor deposition, The 53rd Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2008), 2008年11月12日, Austin, USA.
- ⑧ T. Nakamura, S. Isozaki, K. Tanabe, and K. Tachibana, Magnetic properties of manganese-doped indium tin oxide films deposited on polyethylene naphthalate substrates, Joint European Magnetic Symposia 2008 (JEMS08), 2008年9月16日, Dublin, Ireland.
- ⑨ 横山拓也, 中村敏浩, 橘邦英, 交流インピーダンス法による( $\text{Pr,Ca}$ ) $\text{MnO}_3$  薄膜の電気特性解析, 2008年(平成20年)秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 中部大学.
- ⑩ 磯崎真一, 田邊浩平, 中村敏浩, 橘邦英, Mn ドープ ITO 薄膜のフレキシブルポリマー基板上への作製 (II), 2008年(平成20年)秋季第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月4日, 中部大学.
- ⑪ T. Nakamura, K. Tanabe, S. Isozaki, and K. Tachibana, Ferromagnetism of manganese-doped indium tin oxide films deposited on flexible polymer substrates, IEEE International Magnetics Conference (Intermag2008), 2008年5月7日, Madrid, Spain.
- ⑫ T. Nakamura, K. Homma, T. Yakushiji, and K. Tachibana, Impedance spectroscopy of magnetoresistive manganite films exhibiting

electric-pulse-induced resistance switching, IEEE International Magnetism Conference (Intermag2008), 2008年5月6日, Madrid, Spain.

- ⑬ 磯崎真一, 田邊浩平, 中村敏浩, 橘邦英, Mn ドープ ITO 薄膜のフレキシブルポリマー基板上への作製, 2008年(平成20年)春季 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月27日, 日本大学.
- ⑭ T. Nakamura, K. Homma, T. Yakushiji, and K. Tachibana, Impedance spectroscopy on magnetoresistive manganite films deposited by metalorganic chemical vapor deposition, 52nd Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2007), 2007年11月7日, Tampa, USA.
- ⑮ T. Nakamura, K. Homma, T. Yakushiji, and K. Tachibana, Metalorganic chemical vapor deposition of metal oxide films exhibiting electric-pulse-induced resistance switching, 16th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVT-16), 2007年9月20日, Den Haag (Scheveningen), The Netherlands.
- ⑯ 本間紘平, 中村敏浩, 橘邦英, MOCVDにより作製した $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$  薄膜の電気特性評価, 2007年(平成19年)秋季 第68回応用物理学会学術講演会, 2007年9月5日, 立命館大学.
- ⑰ 田邊浩平, 中村敏浩, 橘邦英, RF マグネトロンスパッタリングによる Mn ドープ ITO の作製, 2007年(平成19年)秋季 第68回応用物理学会学術講演会, 2007年9月4日, 立命館大学.
- ⑱ K. Tanabe, T. Nakamura, and K. Tachibana, Sputter deposition of transparent conducting films exhibiting high-temperature ferromagnetism, The 18th International Symposium on Plasma Chemistry, 2007年8月27日, Kyoto, Japan.

[その他]

シーズ提供

中村敏浩, 多元系酸化物薄膜の作製と抵抗スイッチング特性, (財)京都高度技術研究所 第9期技術経営人材養成講座, 2009年10月～2010年2月.

依頼展示

中村敏浩, 橘 邦英, PCMO 薄膜の作製と抵抗スイッチング特性, VACUUM2008 第30回真空展, 2008年9月10日～12日, 東京ビッグサイト.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村 敏浩 (NAKAMURA TOSHIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90293886