

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23571

研究課題名（和文）液中成膜酸化セリウム膜の抵抗変化型メモリへの応用と膜構造制御による低電圧動作化

研究課題名（英文）Application of Liquid-Phase-Deposited Cerium Oxide Films to Resistive Switching Memory and Low-Voltage Operation by Controlling Film Structure

研究代表者

久保田 雄太（Kubota, Yuta）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80851279

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：酸化セリウム膜を60℃程度の低温で作製可能なガスアシスト液中成膜プロセスにより、抵抗変化型メモリ材料に向けた酸化セリウム膜を作製した。低電圧動作化に向けた膜構造制御として成膜溶液への界面活性剤やアニオンの添加を検討した結果、アニオン添加により基板への成膜性は維持されつつ、膜構造が変化した。しかし作製膜でリークが発生したため、抵抗変化の低電圧化は確認できなかった。膜構造制御は可能であることが示されたため、添加剤の更なる検討は必要であるものの膜構造制御による低電圧動作化への可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固液界面全域で機能性酸化セリウム膜を60℃程度の低温で作製可能なガスアシスト液中成膜プロセスにおいて、機能性をより高めるために重要な膜構造の変化がアニオン添加により可能であることが示された。固液界面全域や60℃程度の低温で機能性をより高めた酸化セリウム膜が作製可能なことは、今後、多孔質体等の三次元構造体やフレキシブルな低耐熱性樹脂基板等に新たな機能を比較的簡便に付与できることを示しており、本研究成果はそれら研究への足掛かりとなる学術的意義を有する。

研究成果の概要（英文）：Cerium oxide films for resistive switching memory materials were prepared using a Gas-assisted Liquid Phase Deposition process that can fabricate oxide films at temperatures as low as 60°C. The films were fabricated by adding surfactants or anions to the starting materials solution to control the film structure for low-voltage operation. As a result, the anion addition changed the film structure while maintaining the film's deposition property on the substrate. However, leakage occurred in the fabricated film, and the low voltage of resistance change could not be confirmed. These results indicated that it is possible to control the film structure for low-voltage operation although there is a need for further investigation of additives.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化セリウム膜 ガスアシスト液中成膜プロセス 抵抗変化特性 膜構造制御 アニオン添加

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属間に酸化セリウム(CeO_2)や酸化亜鉛(ZnO)等の酸化物を挟み込んで電圧を印加すると、酸化物の抵抗がある一定以上の電圧で急激に減少する。この減少した抵抗値は反対方向に同程度の電圧を印加しない限り維持される。抵抗変化型メモリとは、このような抵抗変化を利用した不揮発性のメモリである。現行の電荷蓄積型フラッシュメモリよりも省エネ、書き込みが速い等の理由で次世代不揮発性メモリとして期待されている。

上記のような高抵抗状態(HRS, High Resistance State)から低抵抗状態(LRS, Low Resistance State)への抵抗変化は、電圧印加により酸化物層内に形成される酸素空孔が金属間を繋ぐフィラメント状の電流経路となるためと一般的に言われている。また、LRSからHRSへの抵抗変化は酸素空孔が埋められ、フィラメントが消失するためと言われている。 CeO_2 は高い酸素吸蔵放出能を有するため、低電圧動作を実現するメモリ材料として研究が進められている。

研究代表者は、図1に示すガスアシスト液中成膜(G-LPD, Gas-assisted Liquid Phase Deposition)プロセス^①を独自に開拓した。本プロセスでは、硝酸塩等の一般的な金属塩を用いた原料溶液とヘキサメチレンテトラミン等の加水分解により緩やかに NH_3 を放出するアミン化合物等を用いた NH_3 ガス発生溶液の2種の溶液を別々に保持したビーカーを1つの密閉容器に設置する。緩やかに反応を進めることにより固液界面全域で60°C程度の低温で機能性酸化物膜を形成できることが特徴である。緩やかに酸化物膜を形成することから、析出した粒子の結晶面に界面活性剤やアニオン種等が吸着することで、安定化された特定の結晶面をもつ粒子で構成された膜が形成されることが考えられた。そこで本研究では、G-LPDプロセスに水熱合成プロセス等の粒子形態制御技術を組み合わせることで、立方晶系である CeO_2 において最も酸素の吸蔵放出能が高い結晶面である{001}を表面に析出させることで従来よりも抵抗スイッチング電圧を下げられると考えた。

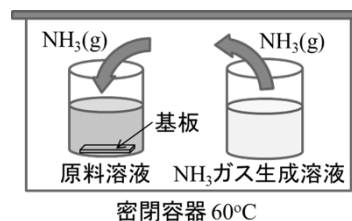


図1 G-LPDプロセスの模式図

2. 研究の目的

上記G-LPDプロセスでNi基板上に作製された CeO_2 膜は抵抗スイッチング特性を示す。その抵抗スイッチング電圧は約0.5 Vと他の気相プロセスで作製された CeO_2 膜と同程度の値を有するものの、耐久性に乏しい。また、従来の気相プロセス製 CeO_2 膜で1度だけスイッチング電圧の10倍程度の電圧をかけ、酸素空孔由来の導電経路を形成させる”Forming Step”が本プロセスで作製した CeO_2 膜では不要であった。

以上のことから、耐久性向上や抵抗スイッチング電圧の低電圧化、Forming Step 不要の要因調査という観点から、以下3点を本研究の目的とした。

- (1) CeO_2 膜と酸素授受が容易な基板の選定により耐久性の向上を図る
- (2) CeO_2 {001}を表面に析出させて抵抗スイッチング電圧を従来の0.5 Vよりも低電圧化する
- (3) 酸素空孔量を変化させた試料により酸素空孔量とForming Step 要否の関係を探る

3. 研究の方法

金属基板への CeO_2 膜の作製は上記G-LPDプロセスにより行った。この際、 CeO_2 膜と金属基板の酸素授受の容易さをそれぞれの酸化還元ギブズエネルギーから予測して使用基板の候補とした。 CeO_2 膜の構造制御は、{001}安定化に効果的であり水熱合成プロセスで CeO_2 ナノキューブの合成等を使用されるオレイン酸ナトリウム他、クエン酸等の有機化合物、リン酸ナトリウムや硝酸ナトリウム等のアニオンによる形態への影響が見込める無機化合物の添加を成膜溶液に行った。 CeO_2 膜の酸素空孔量変化は、成膜溶液への過酸化水素やL-アスコルビン酸等の酸化還元剤の添加や、試料乾燥温度・雰囲気調整により行った。

4. 研究成果

(1) CeO_2 膜を作製する金属基板の候補として、入手の容易さを考慮してTi, Zr, Fe, Ni, Cu, Al, Snを挙げた。これら金属基板の室温25°Cでの酸化還元ギブズエネルギーを熱化学平衡計算ソフトウェア“HSC Chemistry”(Outotec, Finland)により計算した結果、従来使用していたNiに対して、Cuがより容易に酸化還元反応が進行して抵抗スイッチングサイクルに対する耐久性の向上、抵抗スイッチング電圧の低電圧化が見込まれた。また、Fe, Snでも比較的容易に酸化還元反応が進行することが見込まれた。これらに対して、Ti, Zn, Alでは酸化状態がより安定的であり還元反応が難しく低電圧化が困難であると見込まれたが、酸化状態の安定さによる使用時間に対する耐久性の向上を見込んでこれらに対しても実験を行うこととした。

G-LPDプロセスによる成膜実験の結果、最も有望であったCu基板では成膜溶液中で基板の溶解を伴うことが明らかとなり、均一な CeO_2 膜の作製が困難であった。これはG-LPDプロセスがpH 4.6-5.1程度の酸性条件下で CeO_2 膜を作製するためであると考えられる。その他のFe, Sn,

Zn, Al においては、Cu 同様に基板の一部に溶解が確認されるか、基板全体に CeO_2 膜が作製されずに抵抗スイッチング特性評価の際にリークの原因となった。従って、従来の Ni 同様に基板全域に均一に CeO_2 膜が作製された Ti 基板と従来の Ni 基板を成膜基板に選定した。Ni 基板と Ti 基板上に G-LPD プロセスで作製した CeO_2 膜の表面 SEM 像を図 2 に示す。SEM 像から Ti 基板上に作製された CeO_2 膜において膜構成粒子の結晶面がより明確に観察された。成膜条件や乾燥条件を検討することで Ti 基板上 CeO_2 膜においても Ni 基板同様に Forming Step なしで抵抗スイッチング挙動が示された。しかしその抵抗スイッチング電圧は約 0.8 V と Ni 基板状 CeO_2 膜の 0.5 V よりも高電圧であった。この結果は、計算した酸化還元ギブズエネルギーの大小と同様の関係にあり、抵抗スイッチング電圧の低電圧化には基板の酸化還元の容易さが関係することが示唆された。また、抵抗スイッチングサイクルに対する耐久性の低下も認められ、基板の酸化還元の容易さが耐久性にも影響を与えることが示唆された。

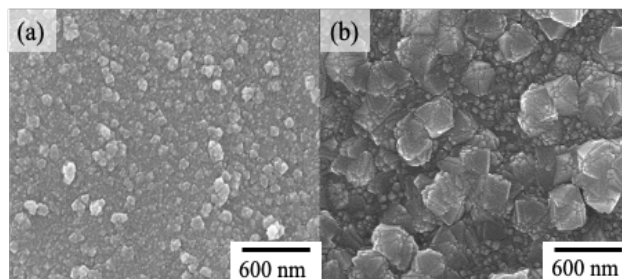


図 2 G-LPD プロセスにより (a) Ni 基板 (b) Ti 基板上に作製された CeO_2 膜の表面 SEM 像

(2) 膜構成粒子の結晶面制御による膜構造制御に向けて、 CeO_2 の {001} 安定化に効果的であり水熱合成プロセスで CeO_2 ナノキューブの合成等に使用されるオレイン酸ナトリウム他、クエン酸等の有機化合物を添加する濃度を変化させながら成膜に用いた。しかし、添加により CeO_2 粒子の分散性が向上したと思われ、膜は形成されずに粉末化した。そこで、同じく CeO_2 の形態への影響が見込まれるリン酸ナトリウムや硝酸ナトリウム等の無機化合物を添加する濃度を変化させながら成膜に用いた。これら無機化合物の添加は G-LPD プロセスにおける CeO_2 膜の成膜を妨げることはなかったが、リン酸ナトリウム添加においては CePO_4 の生成が僅かに認められたため、硝酸ナトリウムを用いた硝酸イオンの添加を詳細に検討した。測定した XRD パターンから、硝酸イオンの添加濃度上昇に伴い目的の {001} のピーク強度比が増加しており、{001} が析出していることが期待された。図 3 に Ce 源：硝酸ナトリウム = 1 : 13 (仕込みモル比) として作製した CeO_2 膜の高倍率表面 SEM 像を示す。しかし SEM 観察では、硝酸イオンの添加濃度の上昇に伴い CeO_2 の {111} と思われる三角形状の面が基板と平行の状態から、立ち上がった状態へと変化しているのみであり、{001} が表面に析出した立方体形状は有していなかった。 CeO_2 {111} を表面に析出させた際、 CeO_2 は八面体形状となる。この八面体が基板に対して立ち上がると、{001} が基板と平行となる。これが XRD パターンにおいてピーク強度比が変化した理由と考えられる。目的となる {001} の析出には至らなかったものの、G-LPD プロセスにおいて添加剤の付与により膜構成粒子の形態に変化が生じることが明らかとなった。今後さらに添加剤を検討することにより {001} を表面に析出させた粒子により構成された CeO_2 膜が本プロセスにより作製されるものと期待される。

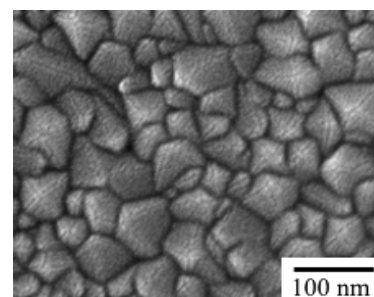


図 3 Ce 源：硝酸ナトリウム = 1 : 13 (仕込みモル比) で Ti 基板上に作製された CeO_2 膜の高倍率表面 SEM 像

(3) 作製される CeO_2 膜中の酸素空孔量を変化させるために、過酸化水素や L-アスコルビン酸等の酸化還元剤を成膜溶液に加えた。酸素空孔量により影響を受ける光学的バンドギャップの無添加 CeO_2 膜との大小により酸素空孔量の増減を評価した。検討したいくつかの添加条件において CeO_2 膜は作製されたものの、光学的バンドギャップに変化は見られなかった。従って、G-LPD プロセスにおいては、酸化還元剤の添加は酸素空孔量に影響を与えないと考えられた。

次に、酸化還元剤を添加せずに成膜した CeO_2 膜の乾燥条件を検討することで酸素空孔量の変化を試みた。その結果、通常乾燥条件の CeO_2 膜で 3.03 eV であったバンドギャップが乾燥温度と雰囲気の影響により 3.16 eV に増加した。この試料の抵抗スイッチング電圧は約 2.9 V まで増加した。従って、酸素空孔量が抵抗スイッチング電圧に影響を与えていることが示唆された。なお、バンドギャップが 3.16 eV に増加する程度の酸素空孔量増加においても Forming Step は不要であった。液中成膜された CeO_2 膜は熱処理により容易にクラックが発生してリークの原因となるため、酸素空孔量を変化させるための乾燥条件が難しいが、本検討をさらに進めることで酸素空孔量の増減が Forming Step の要否に与える影響について明らかになるとと思われる。

<参考文献>

- ① Y. Kubota, T. Kishi, T. Yano, N. Matsushita, Gas-assisted Liquid Phase Deposition of Crystalline Ceria Films, Surface and Coatings Technology. 2019, 361, 263-269.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 齋藤 健介, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 固液界面での不均一核生成を利用したCeO ₂ 成膜の低環境負荷プロセス
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木 俊悟, 久保田 雄太, 松下 伸広
2. 発表標題 抵抗変化型メモリへの応用に向けた液中酸化セリウム膜の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Kubota, Tetsuya Furukawa, Nobuhiro Matsushita
2. 発表標題 Resistive Switching Properties of Liquid Phase Deposited Cerium Oxide Films
3. 学会等名 MRM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田雄太, 松下伸広
2. 発表標題 機能性酸化物膜作製に向けたガスアシスト液中成膜プロセス: CeO ₂ 膜とZnO膜の作製と特性評価
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 KUBOTA Yuta, FURUKAWA Tetsuya, MATSUSHITA Nobuhiro
2. 発表標題 Fabrication of Crystalline Ceria Films at 60 by Gas-assisted Liquid Phase Deposition and Their Resistive Switching Behavior
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------