

MOD 法 BaTiO₃ 薄膜の抵抗変化型メモリ特性向上の検討Investigation on improvement in MOD-made BaTiO₃ film for ReRAM

京工織工芸

○杉江 敏幸, 橋本 修平, 張 子洋, 山下 馨, 野田 実

Kyoto Inst. Tech

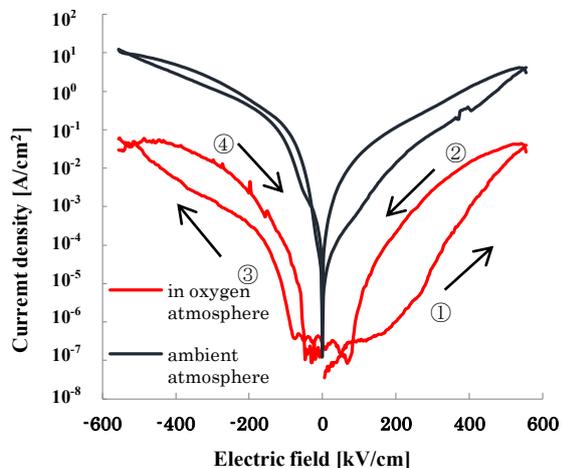
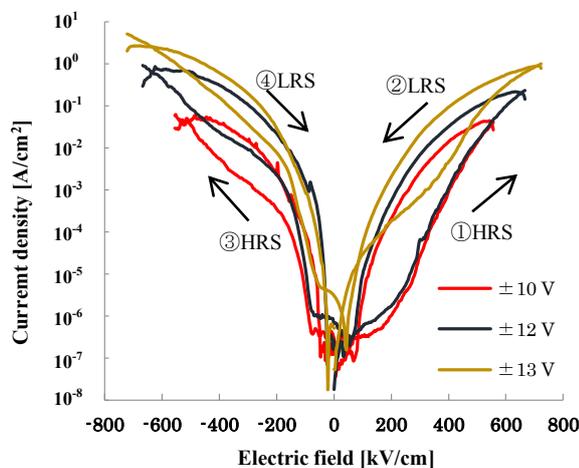
T. Sugie, S. Hashimoto, Z. Zhang, K. Yamashita, M. Noda

E-mail: b1121023@edu.kit.ac.jp

はじめに 次世代不揮発性 RAM の一種である抵抗変化型メモリ(ReRAM)用材料として BaTiO₃ 薄膜がその候補の一つとして検討されており、BaTiO₃ 薄膜の抵抗ヒステリシス特性やメカニズムが評価されてきている[1]。今回、BaTiO₃ 薄膜の抵抗メモリ特性向上を検討するための一手法として MOD 製膜において Layer-by-Layer 表面熱処理(層毎の表面熱処理)を行なった。

実験方法 BaTiO₃ 薄膜を MOD 法で Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に 500 rpm-3 s / 3,000 rpm-30 s でスピンドコーティングを行い、ホットプレートで 200°C-10 min 乾燥させ、RTA 装置(MILA-5000, ULVAC 理工株式会社製)を用いて昇温レート 80°C/min、大気中 450°C-10 min の仮焼成までの工程を 1 サイクルとして 3 層堆積させた後、同 RTA 装置で昇温レート 80°C/min、大気中 950°C-20 min の本焼成を行なった。また、仮焼成及び本焼成工程において大気を酸素に置換(酸素流量 0.1 L/min)した試料も作製した。これらに真空蒸着法で上部電極として Au/Cr を堆積させて積層ダイオードを作製した。そして半導体パラメータアナライザ(4145B, Agilent 社製)により直流レベル、低周波での抵抗ヒステリシス特性を評価した。

結果及び考察 作製ダイオードの印加電圧範囲±10 V での抵抗ヒステリシス特性を図 1 に示す。酸素中で焼成した BaTiO₃ 膜の方が、大気中で焼成した BaTiO₃ 膜に比べ電流密度が 2 桁以上低減した。これは、層毎の表面熱処理として酸素中での焼成を行なったことで界面近傍における酸素欠陥が減少したことにより BaTiO₃ 膜自体の絶縁性が向上したためと考えられる。また、我々の従来方法(層毎の表面熱処理無し)で作製した BaTiO₃ 膜では不良率(サンプル上の全ダイオード中、導通するダイオードの割合)が 70%程度であったが、Layer-by-Layer 表面熱処理をした BaTiO₃ 膜では 10%程度となり、不良率を大きく低減することができた。次に、酸素中で製膜した BaTiO₃ 膜の抵抗ヒステリシス特性を図 2 に示す。図 2 の印加電圧範囲±10、12、13 V はそれぞれ同膜上の異なるダイオードでの測定である。従来方法で作製した BaTiO₃ 膜では抵抗ヒステリシス特性測定において電圧掃引の方向を切り替えたとき、高抵抗状態(HRS)から低抵抗状態(LRS)に切り替わり、次に電圧掃引の方向を切り替えるまで LRS を維持したままであった(いわゆる Bipolar switching mode)が、図 2 に示す Layer-by-Layer 表面熱処理をした BaTiO₃ 膜においては、印加電圧の正負が変わるときにも抵抗状態の切り替わりが起こっている。化学溶液塗布法で作製した場合、両電極界面において酸素欠陥の移動が起きる場合があり[2]、Layer-by-Layer 表面熱処理を行なったことにより、BaTiO₃ 膜各層界面で酸素欠陥の粒界伝導等に不連続性が生じ、印加電圧の正側と負側では酸素欠陥の伝導モードが通常の Bipolar switching でのメカニズムと異なっている可能性が示唆された。

Fig.1 Resistive hysteresis of BaTiO₃ film (±10 V)Fig.2 Resistive hysteresis of BaTiO₃ film prepared in oxygen atmosphere

(謝辞)本研究の一部は 2013 年度マツダ財団の研究助成を得て行なわれたものである。

参考文献 [1] W.J.Ma *et al.*, APL103,262903 (2013) [2] E.Goren *et al.*, APL105,143506 (2014)