

# MOD 法 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜における ReRAM メモリ疲労特性の向上

## Improvement of ReRAM memory fatigue properties of MOD-Derived BaTiO<sub>3</sub> thin film

京工織工芸

○林 佑哉, 前島 壮, 杉江 敏幸, 山下 馨, 野田 実

Kyoto Inst. Tech.

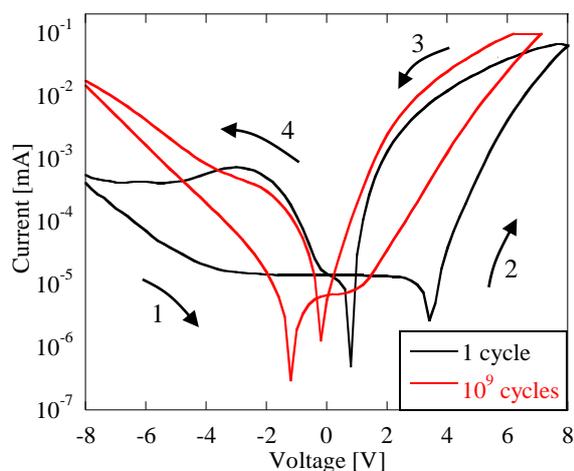
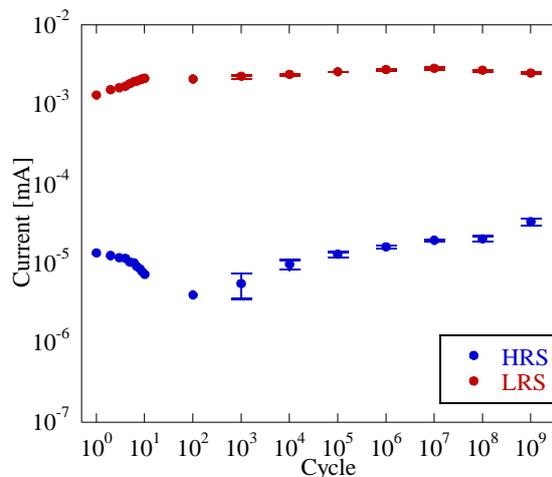
Y. Hayashi, S. Maejima, T. Sugie, K. Yamashita, M. Noda

E-mail: b3121038@edu.kit.ac.jp

**はじめに** 抵抗変化型メモリ (ReRAM) の材料候補の一つに BaTiO<sub>3</sub> が考えられており、我々の以前の研究では、有機金属化合物分解法において Layer-by-Layer 焼成条件の最適化を行い、各層で窒素雰囲気焼成を行なうことで BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の抵抗ヒステリシス特性で ON/OFF 比 1-2 桁以上、かつ、10<sup>6</sup> 回のスイッチング耐性を維持する結果が得られた[1-2]。また、XPS 測定において窒素焼成で酸素欠陥に起因するピーク強度の増大が確認でき、酸素欠陥による界面型スイッチング動作が生じていることが示唆された。そこで今回の研究では作製工程における作製条件の最適化を行なうことで更なるスイッチング耐性の向上について検討した。

**実験方法** Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に BaTiO<sub>3</sub> 前駆体溶液を滴下し 500 rpm-3 sec, 4,500 rpm-60 sec の条件でスピコートする。その後、各層毎にホットプレートで 200°C-10 min 乾燥させ、RTA 装置 (MILA-5000, アドバンス理工株式会社製) を用い、窒素雰囲気下において、昇温レート 80°C/min で仮焼成 450°C-5 min で行い 4 回繰り返した後、本焼成として 800°C-5 min で焼成を行い結晶化させた。これに真空蒸着法で上部電極 Au を堆積させて積層ダイオードを作製した。そして結晶性を XRD (D8 DISCOVER, Bruker 社製)、表面状態を AFM (Nano-R, Pacific Nanotechnology 社製)、薄膜の表面における化学結合状態解析を XPS (JPS 9010MC, JEOL 社製)、I-V 特性を半導体パラメータアナライザ (B2912A, Keysight 社製) で評価した。

**結果及び考察** 作製した BaTiO<sub>3</sub> 薄膜について XRD 測定における結晶配向性は BaTiO<sub>3</sub> (111) を主とし、(100), (101) に配向しており多結晶状態であることを確認した。また、AFM 測定においては表面粗さ RMS 値が 3.08 nm で結晶粒径が 100 ~ 220 nm となっていた。XPS 測定では O 1s 軌道において酸素欠陥起因ピークの存在が確認出来た。この薄膜についての I-V 測定結果を Fig. 1 に示す。測定回数 1 回目からバイポーラ型の抵抗ヒステリシス特性を描き、10<sup>9</sup> 回の測定においても抵抗変化が生じていた。XPS 測定の結果及び I-V 特性におけるフォーミングレスの抵抗ヒステリシス特性を得ていることから、薄膜内部に存在する酸素欠陥が移動して抵抗変化現象が生じている界面型の抵抗変化現象が生じていると考えられる。印加回数の増大 (1 回目 → 10<sup>9</sup> 回目) に伴い正電圧側で電流リーク量も増大している傾向にあるのは、この酸素欠陥の移動について上部電極-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜間において酸素欠陥が界面に蓄積されていったことによって、障壁高さの大きさが低下したことにより電流リークが増大したためであると考えられる。この薄膜について電圧値 +2 V におけるメモリ耐久性の結果を Fig. 2 に示す。高抵抗状態 (HRS) を青点、低抵抗状態 (LRS) を赤点で示しているが測定回数 10<sup>9</sup> 回においても ON/OFF 比 2 桁程度を維持している結果となっていた。さらに、電圧値 -2 V におけるメモリ耐久性での測定回数 10<sup>9</sup> 回においても HRS 時で 10<sup>-5</sup> mA 程度、LRS 時で 10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-4</sup> mA 程度を示し正負両電圧において抵抗状態を維持している結果が得られた。

Fig. 1 I-V hysteresis of BaTiO<sub>3</sub> thin film.Fig. 2 Endurance properties of BaTiO<sub>3</sub> thin film.

**参考文献** [1]前島 他 第 77 回応用物理学会秋期学術講演会 13a-A31-8

[2]Sugie *et al.*: 2016 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/ECAPD/PFM) 6215