

# ポリマー抵抗変化メモリにおけるポリビニルアルコール膜厚の調査

Investigation of polyvinyl alcohol film thickness in resistive random access memory application

レ ドウック フイ(電気電子工学科)

Le Duc Huy

高機能デバイス研究室 指導教員 相川 慎也 准教授

## 1. 緒言

将来の電子デバイスの形の1つとして、フレキシブル用途での需要が見込まれている。特に、小型で柔軟なスキndeデバイスやディスプレイの作製には高性能フレキシブルメモリの実現が不可欠である[1]。このようなデバイスの実現には、抵抗変化メモリ(ReRAM)が適している。ReRAMは消費電力が低く、抵抗変化層を金属で挟んだ簡易な構造のため、集積化が容易だからである[2]。また、抵抗変化層の材料としては、様々な素材が研究されており[3]、特に、有機ポリマーは機械的柔軟性に優れているため、フレキシブルメモリに応用できる。

有機ポリマーを用いた ReRAM として、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) が高い抵抗比やプロセス容易性の観点から優れているが、消費電力が高いほか動作不安定性の問題がある[4]。この問題に対し、ポリビニルアルコール(PVA)は、低消費電力化が可能である[5]。しかし、PVA を用いた ReRAM は、情報保持時間が短い[5]。そこで、PVA に金属ナノ粒子を混合し情報保持特性の向上が図られているものの[6]、生成フィラメントが制御できず、抵抗変化の不安定性が解消できていない[7]。そこで当研究室では、PVA に安定性を持たせる添加材料として、イオン性の塩化ナトリウムを添加した PVA を抵抗変化層とするポリマーReRAM の作製に取り組んでいるが、その膜厚については最適化されていない。

そこで本研究では、PVA 膜厚が ReRAM 特性に及ぼす影響を調査し、最適化を目指す。そのために、まず、異なる濃度の PVA 溶液を準備し、スピコートによる膜厚調査を行う。その後、膜厚を変えた ReRAM を作製し、電気特性を比較する。

## 2. 実験方法

異なる濃度の PVA 溶液を表 1 に示すとおり調整した。基板は、Si を用いた。アセトン、IPA を用いて超音波洗浄を行い、反応性イオンエッチングを利用し表面の有機物残渣を除去した。この基板に、PVA 溶液をスピコートし、接触式段差計を用いて膜厚を測定した。

次に、ReRAM 作製のため、EB 蒸着装置を用いて Mo (50 nm) を Si 基板上に成膜し、下部電極とした。この基板に、PVA 溶液をスピコートし、異なる膜厚の PVA 抵抗変化層を作製した。最後に、ステンレスマスクを使用し、上部電極として Mo (50 nm) を成膜した。作製後、半導体パラメータアナライザを用いて  $I-V$  特性を評価した。

## 3. 結果・考察

Table 1 に作製した PVA 抵抗変化層の条件を示す。PVA 濃度およびスピコーターの回転数を調整することで、所望の 5 種類の膜厚 (30, 60, 100, 150, 300 nm) が得られた。この条件を用いて、PVA 膜厚の異なる ReRAM を作製した。Fig. 1 の挿入図に作製した ReRAM の模式構造を示す。

作製した ReRAM の典型的な  $I-V$  特性を Fig. 1 に示す。PVA の膜厚が 150 nm までは導通し、スイッチング動作は見られなかった。一方、膜厚が 300 nm の場合、絶縁性が得られスイッチング挙動を示した。また、100 サイクルまで動作を得られた。Fig. 1 に示すように、厚さ 300 nm の ReRAM は、安定したセット/リセット挙動が確認できた。ReRAM の抵抗値変化に PVA の厚さが影響する理由は、薄い膜厚では電流リーク確率が高くなるためと考えられる。Mo の

イオン化によるイオン電流の可能性は低い。したがって、一般的な絶縁体の膜厚依存と同様の傾向を示している。しかしながら、300 nm の厚膜でも完全な絶縁的振る舞いは見られなかった。これは、PVA 中に多く存在する OH 基によるホッピング伝導のためと考えられる。厚膜になるとともに伝導パスが長くなるため、ホッピング確率が減少する。これによりバルク抵抗成分が増加したため、膜厚との相関関係が得られたが、ReRAM 特有の急峻な抵抗変化 (セット/リセット挙動) については現時点ではクリアではない。

Table 1 Conditions of PVA film

PVA Concentration (%)	RPM (rpm)	Thickness (nm)
2	4000	30
2	3000	60
2.5	2000	100
3	2500	150
5	1500	300

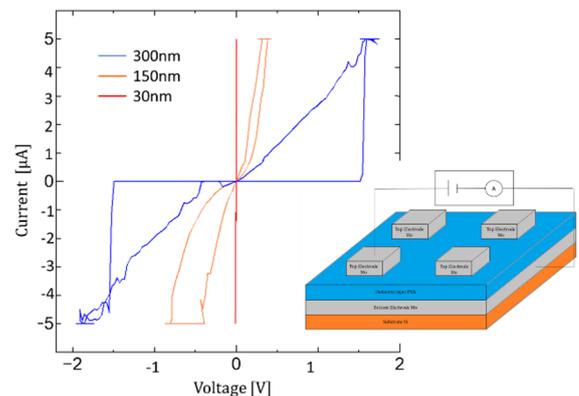


Fig. 1 作製した ReRAM の  $I-V$  特性。挿入図はデバイス構造を示す。

## 4. 結論

本研究では、PVA を抵抗変化層とするポリマーReRAM において、その膜厚と ReRAM 挙動の関係を調査するため、まず異なる濃度の PVA 溶液を準備し、スピコートによる膜厚調査を行った。溶液濃度と回転数を最適化したことで再現性のある膜厚を得ることができた。また、この結果に基づき、PVA 膜厚の異なる ReRAM を作製した。デバイスのバルク抵抗は、膜厚の増加とともに大きくなる絶縁的な性質を示した。一方で、十分厚い 300 nm であっても完全な絶縁的挙動とはならず、ReRAM 特有の急峻な抵抗変化 (セット/リセット挙動) が得られた。この振る舞いは、PVA 中の OH 基によるホッピング伝導と考えられることから、温度依存性を評価し、その原因をクリアにする。

## 5. 参考文献

- [1] 高相圭, et al., J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 56, pp. 176-178 (2013).
- [2] A. I. Khan, et al., SCIENCE, Vol. 373, pp. 1243-1247, (2021).
- [3] Y. Chen, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 67, pp. 1420-1433, (2000).
- [4] J. Mangalam, et al., Org. Electron., Vol. 29, pp. 33-38, (2016).
- [5] Y. Lei, et al., AIP Adv., Vol. 4, p.077105, (2014).
- [6] B. K. You, et al., ACS Nano, Vol. 8, pp. 9492-9502, (2014).
- [7] Y. Kim, et al., Org. Electron., Vol. 88, p.105968, (2021).