

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630126

研究課題名(和文) 強誘電体薄膜を用いたReRAM型高機能不揮発メモリの開発と機構解明

研究課題名(英文) Development of nonvolatile Fe-ReRAM and study on the operation mechanism

研究代表者

森本 章治 (MORIMOTO, AKIHARU)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：60143880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：NdをドープしたBiFeO<sub>3</sub>(BNF)強誘電体を用いた抵抗変化メモリ素子(Fe-ReRAM)の作製と評価を行った。

リーク電流に影響されない特殊なパルス測定法(PUND)法を用いて強誘電特性を評価した結果、作製した試料の抵抗変化は主に強誘電体の自発分極に基づくことを確認した。作製した試料は30μsの書き込み時間でも約1000のON/OFF比を達成しており、書き込み時間のさらなる高速化が期待できる。保持特性及び疲労特性の結果より1万秒の保持時間、10万回の疲労サイクルにおいてON/OFF比が維持されていることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Nd-doped BiFeO<sub>3</sub>(BNF) ferroelectric films were deposited and a novel ReRAMs (Fe-ReRAMs) were fabricated.

The maximum ON/OFF ratio of the leakage current was around 1000. Moreover, the observed resistive switching behavior is ascribed to ferroelectric polarization since the leakage current was changed by ferroelectric polarization direction and their value. Fabricated Fe-ReRAM was found to achieve the ON/OFF ratio of the leakage current around 1000 even by the writing time of 30 μs. In general, ferroelectric polarization reversal is known to have a switching speed of the order of nanoseconds when the memory capacitor is reduced to submicron size. Therefore, the Fe-ReRAM is expected to have a switching speed of the order of nanoseconds. Moreover, the present ReRAM showed a retention time of 10,000 s and a fatigue endurance of 100,000 cycles. At present, these properties are not sufficient to application to the next generation memory and a further improvements are required.

研究分野：電子材料デバイス

キーワード：強誘電体 不揮発メモリ 抵抗変化型メモリ 希土類添加ピスマス鉄酸化物 書き込み 読み出し 保持特性 疲労特性

### 1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会に不可欠な基幹デバイスが USB メモリや SSD に代表される不揮発性メモリである。近年不揮発性メモリは、さらなる高速化、大容量化、低消費電力化が求められており、不揮発性メモリの主流であるフラッシュメモリでは、その原理や構造上、特に高速化や低消費電力化の要求に応えきれなくなってきた。そこで、新しい動作原理に基づく各種新規メモリの研究・開発が行われている。新規不揮発性メモリの中でも Resistance RAM(ReRAM)は、高集積化、高速化、低消費電力化が可能であり期待を集めている。

従来の ReRAM は酸化物材料の酸化還元反応を利用していたが、最近 BaTiO<sub>3</sub> や BiFeO<sub>3</sub>(BFO)などの強誘電体材料を用いた全く新しいタイプの ReRAM が報告されている。強誘電体を用いた ReRAM(以後、Fe-ReRAM と呼ぶ)はジュール熱による化学反応が不要なため、さらなる高速化や低消費電力化が期待できる。現在、Fe-ReRAM には各種動作モデルが提唱されており、自発分極による反電界に起因して抵抗変化が発現するというモデルもその 1 つである。従って、巨大な残留分極を有する BFO( $P_r$ :約 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )を強誘電体材料として用いた Fe-ReRAM では、大きな抵抗変化比(ON/OFF 比)が期待される。しかし、BFO は構成元素である Bi の欠損により生じる大きなリーク電流密度が原因で高抵抗状態の生成が困難であった。この問題に対しては Bi サイトへの希土類元素置換が有効であることが知られている。また一般に、Fe-ReRAM では元素置換した BFO のメモリ特性にかかる報告はほとんど無い。

### 2. 研究の目的

本研究では置換元素として Nd に着目し、Nd ドープした BFO(BNF)を強誘電体材料とした。Fe-ReRAM は、強誘電体電気特性評価のため、一般に電圧掃引法で測定されている。しかし、メモリ応用においてはパルス測定法による測定法が必須となる。本研究では、強誘電体材料として BNF を用いた MFM キャパシタ構造を作製し、パルス測定法により Fe-ReRAM 特性の評価を行い、BNF を用いた Fe-ReRAM 応用の可能性を探った。

### 3. 研究の方法

基板として、NH<sub>4</sub>F-buffered HF 溶液で表面処理を行った Nb0.05 wt.% 添加 SrTiO<sub>3</sub>(001)を用いた。SrRuO<sub>3</sub> 下部電極の膜厚を 100 nm、その上にリーク電流密度抑制を目的として Nd を 10 at.% 元素置換した Bi<sub>1.0</sub>Nd<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.0</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚を 200 nm とし、いずれも Pulsed Laser Deposition 法により堆積を行った。次に真空蒸着法により Au を上部電極として堆積し、MFM 型キャパシタ構造を作製した。作製した

試料の構造解析を XRD、電気特性評価を強誘電体評価システム FCE-3 により行った。測定は全て下部ドライブ、室温で行った。

### 4. 研究成果

#### 3.1. 結晶性評価

XRD パターンより、Bi 欠損相などの位相は確認されず、Nb:STO 基板上に SRO 及び BNF の(001)優先配向を確認した。

#### 3.2. 強誘電特性評価

図 1 に測定周波数 20 kHz で行ったヒステリシス測定(電圧掃引法)の結果を示す。P-V カーブはリーク電流の重畳により一部丸みを帯びているが、強誘電性由来の良好なヒステリシスカーブを確認した。しかし、リーク電流の影響により、この P-V カーブから正確な残留分極値を評価することは困難である。

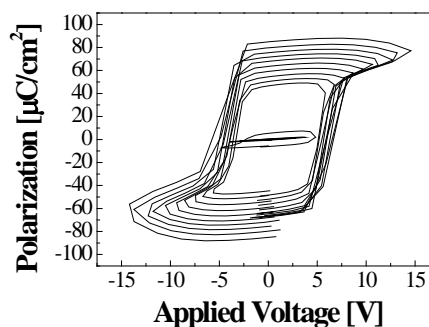


図 1 P-V カーブ

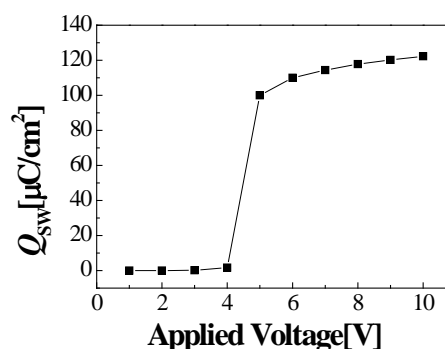


図 2 Q<sub>sw</sub>-V 特性

次にパルス法測定の一つである PUND 測定によりリーク電流成分を取り除いた本質的な強誘電性の評価を行った。図 2 はその結果得られた Q<sub>sw</sub>-V 特性を示す。Q<sub>sw</sub> は掃引法で得られた残留分極値の 2 倍 (2Pr) に相当するスイッチング電荷量である。図 2 より、Q<sub>sw</sub> は分極反転の影響で 5 V から急激に立ち上がり、その後飽和傾向を示すことが確認できる。また、Q<sub>sw</sub> は 10 V の印加電圧で 122  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であり、他の文献で報告されている値と比較して

も同程度である。

### 3.3 抵抗変化特性評価

図3に電圧掃引法による電流密度一印加電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性の結果を示す。図3より、 $J$ - $V$  特性は両極性において大きなヒステリシスを示しており、掃引の方向によって電流密度値が大きく変化していることから、抵抗変化の発現が確認できる。しかしながら、試料に数秒間電圧を印加する電圧掃引法では、ジュール熱や酸素欠損の移動等による遅い機構に起因する抵抗変化の影響を無視できない。従って、 $J$ - $V$  特性から観測された抵抗変化が、高速な強誘電性スイッチングのみに由来するものかどうか判断できない。

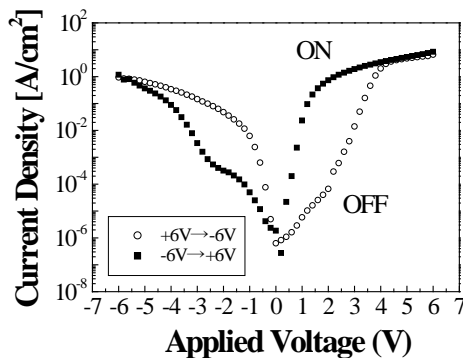


図3  $J$ - $V$  特性

### 3.4 パルス測定によるメモリ特性評価

このようにメモリ応用においては、パルス測定法による評価が必須である。図4測定に使用したパルス波形を示す。

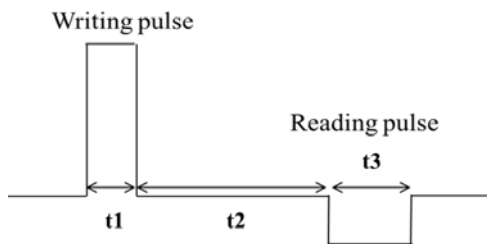


図4 測定波形

#### 3.4.1 リーク電流密度の書き込み電圧依存性

書き込み電圧特性及び抵抗変化と強誘電性の関係の調査を目的としてリーク電流密度の書き込み電圧依存性を評価した。結果を図5に示す。ここで、読み出し電圧は抗電圧よりも小さい1.5Vとし、読み出し時間  $t_3=300$  ms、書き込み時間  $t_1=100$   $\mu$ s、書き込み電圧1V~10Vとした。図5より、ON電流密度は3Vから増加し始め、5Vで最大値をとった後、ゆるやかに減少することがわかる。OFF電流密度は電圧の増加とともに減少後、増加する傾向を確認した。これは、3V以上の電圧で書き込むことによって抵抗変化が発現することを示している。書き込み電圧 $\pm 5$  VにおいてON電

流密度は5.8 mA/cm<sup>2</sup>、OFF電流密度は5.4  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>となり、ON/OFF比は10<sup>3</sup>弱と大きな抵抗変化を観測した。また、ON電流密度の増加傾向とOFF電流密度の減少傾向から、分極による反電界起因の障壁変調モデルとの整合性がよいと考えられる。 $\pm 5$  VでON/OFF比が最大値をとることから、標準的な書き込み電圧を $\pm 5$  Vとすることにした。

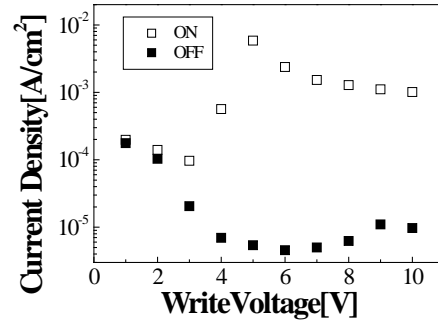


図5 リーク電流密度の書き込み電圧依存性

抵抗変化(電流密度変化)と強誘電性の関係性を詳細に調査するために、 $Q_{sw}$ と電流密度ON/OFF比の電圧依存性を比較したものを図6に示す。図6より、 $Q_{sw}$ と電流密度ON/OFF比の立ち上がり傾向はよく一致しており、全体的に両者の相関性は高い。しかし、書き込み電圧 $\pm 7$  V以上の電圧では両者の相関が多少崩れる傾向にある。従って、書き込み電圧 $\pm 6$  V以下の低い書き込み電圧領域では強誘電体分極の影響で抵抗変化が発現していることが示唆される。一方、書き込み電圧 $\pm 7$  V以上の高い書き込み電圧領域での抵抗変化には、強誘電性以外の要因、例えば、電極からの電荷注入等が影響していると考えられる。

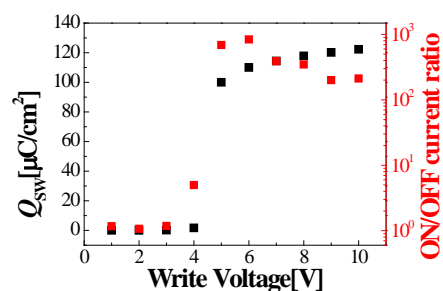


図6  $Q_{sw}$ 及びON/OFF比の書き込み電圧依存性

#### 3.4.2 メモリ動作速度の調査

図4に示す測定波形における書き込み時間  $t_1$ 及び読み出し時間  $t_3$ を変化させてメモリの動作速度の調査を行った。 $t_1$ を30  $\mu$ s~300 msまで変化させた結果を図7、 $t_2$ を30  $\mu$ s~1 sまで変化させた結果を図8に示す。

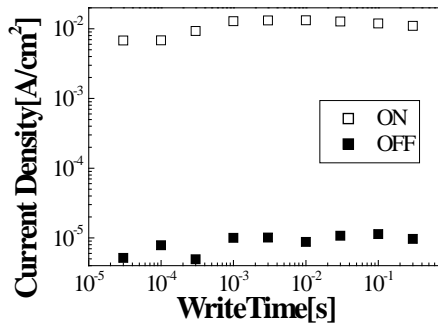


図7 ON、OFF 電流密度の書き込み時間  $t_1$  依存性

図7より、書き込み時間が減少してもON、OFF 電流密度はほぼ変化していないことを確認した。 $t_1=30\ \mu\text{s}$  時のON/OFF比は $10^3$ 強と非常に大きく、 $30\ \mu\text{s}$ での書き込みでもメモリ動作することを確認した。一般に、強誘電体はサイズを縮減することにより、数nsでも分極反転することが知られており、本研究で作製した試料でも、微細加工を施せば $30\ \mu\text{s}$ 以下のnsオーダーでの高速な書き込みが期待できる。

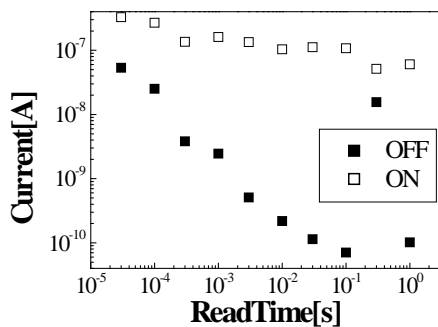


図8 ON、OFF 電流密度の読み出し時間  $t_3$  依存性

一方図8より、読み出し時間の減少に伴い、ON 電流密度はほぼ一定だが、OFF 電流密度は大幅に増加し、ON/OFF比が小さくなることがわかった。本研究で作製した試料はMFM構造であり、メモリとしてだけでなくキャパシタ的な要素も持ち合わせる。従って、読み出し時間が速くなるとキャパシタの充放電電流の影響を受け、その分がOFF電流密度に重畳されたものと考えられる。

### 3.4.3 保持特性評価

図4中の保持時間 $t_2$ を変化させることで保持特性の評価を行った。図9にON、OFF電流密度の保持時間依存性(保持特性)の結果を示す。図9より、保持時間の増加に伴いON、OFF電流密度は減少していることを確認した。また、ON電流密度の減少量はOFF電流密度と比較して大きく、保持時間の増加に伴いON/OFF比が減少することを確認した。 $t_2=1\ \text{s}$ において、ON電流密度は $0.03\ \text{A}/\text{cm}^2$ 、OFF電

流密度は $6.1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、ON/OFF比は $6 \times 10^3$ と非常に大きな値であるが、 $t_2=10^4\ \text{s}$ におけるON電流密度は $55.6\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、OFF電流密度は $1.25\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、ON/OFF比は44と $t_2=2\ \text{s}$ でのON/OFF比と比較して大きく減少した。メモリ応用上、ON/OFF比が数倍であればメモリ動作することから、 $t_2=10^4\ \text{s}$ においても十分なON/OFF比を得ていることが確認できる。しかしながら、他の文献では保持時間 $10^5\ \text{s}$ においてON/OFF比 $=10^2$ といった良好な保持特性も報告されており、メモリとして応用するためには保持特性の改善が必要である。

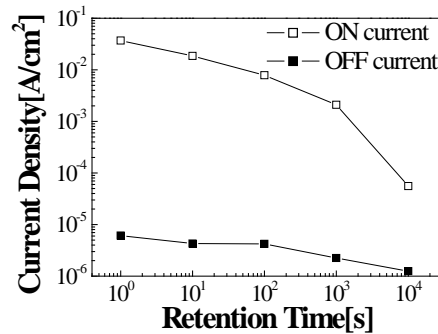


図9 ON、OFF 電流密度の保持特性

保持特性におけるON/OFF比の減少は試料の強誘電性の劣化に原因があると考え、 $Q_{sw}$ の保持特性評価を行った。図10にON/OFF比と $Q_{sw}$ の保持特性の比較を示す。図10より、ON/OFF比と $Q_{sw}$ は $10^3$ 秒程度までは良い相関を示すが、 $10^3$ 秒から $10^4$ 秒の間では相関が崩れているように見える。この結果から、 $10^4$ 秒での抵抗変化は、強誘電性だけでなく他の要因も影響しているものと考えられる。

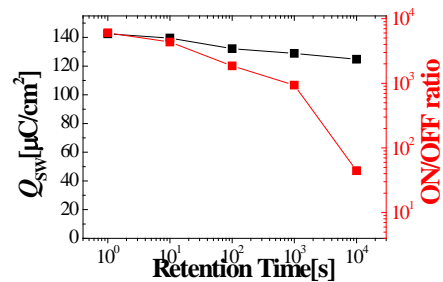


図10 規格化した $Q_{sw}$ 及びON/OFF比の保持特性

### 3.4.4 疲労特性

疲労させるためのパルス波形として $\pm 6\text{V}$ 、 $100\ \text{kHz}$ の矩形波を用い、試料の疲労特性の調査を行った。試料の図11より、ON電流密度は疲労回数に関わらずほぼ一定であるが、OFF電流密度は疲労回数が $10^3$ 回以上から大きく増加するため、疲労回数 $10^3$ 回を超えてからON/OFF比が減少する。疲労回数 $10^0$ 回

において ON 電流密度は  $0.02 \text{ A/cm}^2$ 、OFF 電流密度は  $10.6 \mu\text{A/cm}^2$  であり、ON/OFF 比は 2000 弱と非常に大きい。しかしながら疲労回数  $10^5$  回においては、ON 電流密度は  $0.04 \text{ A/cm}^2$ 、OFF 電流密度は  $8.9 \text{ mA/cm}^2$  であり、ON/OFF 比は 4.5 であった。この特性は現行のフラッシュメモリと同等であるが、現行の ReRAM には劣るため、特性の改善が求められる。

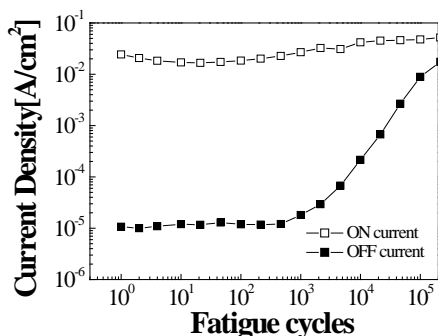


図 11 ON、OFF 電流密度の疲労特性

## まとめ

本研究では、NdをドーピングしたBFO(BNF)を用いた抵抗変化素子の作製と評価を行った。

作製した試料の抵抗変化は主に強誘電体の自発分極に基づくことを確認した。

作製した試料は  $30 \mu\text{s}$  の書き込み時間でも約  $10^3$  の ON/OFF 比を達成しており、書き込み時間のさらなる高速化が期待できる。保持特性及び疲労特性の結果より  $10^4 \text{ s}$  の保持時間、 $10^5$  の疲労サイクルにおいて ON/OFF 比が維持されていることを確認した。いずれの特性共、現行の ReRAM と比較すると劣っているため、各特性の更なる調査が必要となる。

以上の結果より BNF を用いた ReRAM は、大きな抵抗変化特性に加え、高速書き込みの可能性を有しており、保持特性や疲労特性を改善することでメモリ応用に対して大いに期待できると考える。

## 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 4 件)

- 1) Y. Nomura, T. Tachi, T. Kawae, and A. Morimoto, “Temperature dependence of ferroelectric properties and the activation energy of polarization reversal in (Pr,Mn)-codoped  $\text{BiFeO}_3$  thin films”, Phys. Stat. Sol. B, Vol.252, No.4, pp.833-838, (2015), DOI: 10.1002/pssb.201451553, 査読有。
- 2) K. Nomura, Y. Kondo, T. Kawae, and A. Morimoto, “Effects of  $\text{SrRuO}_3$  layer on retention

properties of  $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  film capacitor at high temperature”, ECS Solid State Letters, Vol.4, No.5, pp.N1-N4, (2015), DOI: 10.1149/2.0031505ssl, 査読有。

3) K. Yamagishi, Y. Nomura, T. Kawae, and A. Morimoto, “Evaluation of resistive switching properties for  $\text{BiFeO}_3$  film capacitors using high-speed Positive-Up-Negative-Down measurement”, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, Vol.40, pp.41-45, (2015), [https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrj/40/1/40\\_41/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrj/40/1/40_41/_pdf), 査読有。

4) Y. Nomura, K. Nomura, K. Kinoshita, T. Kawae, and A. Morimoto, “Retention properties with high-temperature resistance in  $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  thin film capacitor”, Phys. Stat. Sol. RRL, Vol.8, No.6, pp.536-539, (2014), DOI: 10.1002/pssr.201309022, 査読有。

[学会発表] (計 13 件)

- 1) 横田雄介、森本章治、Nd 添加  $\text{BiFeO}_3$  強誘電体薄膜の抵抗変化メモリ特性、平成 27 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 (信州大学、2015 年 12 月 12 日)
- 2) 川畑創、川江健、森本章治、 $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  強誘電体薄膜の分極誘起光起電力効果、第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大、2015 年 3 月 11-14 日)
- 3) 川畑創、川江健、森本章治、 $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  強誘電体薄膜の分極誘起光起電力効果に関する研究、平成 26 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会、(富山大、2014 年 11 月 7-8 日)
- 4) 丹羽貴大、東浦峻太、渡辺貞宗、川江健、森本章治、水リフトオフプロセスによる高速  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  マイクロパターニングに向けた検討、平成 26 年度 応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 (富山大、2014 年 11 月 7-8 日)
- 5) T. Niwa, K. Nakanishi, S. Higashiura, Y. Imazawa, T. Ishijima, S. Kumagai, T. Kawae, M. Sasaki, and A. Morimoto, Environmental friendly micro-patterning of PZT thin films, 9th Asian Meeting on Ferroelectricity and 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMF-AMEC-2014), Oct. 26-30, 2014, Shanghai, China.
- 6) 中西一浩、丹羽貴大、川江健、森本章治、CSD 堆積した  $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  薄膜に対する水リフトオフパターニング、第 75 回応用物理学会学術講演会 (北大、2014 年 9 月 17-20 日)
- 7) 丹羽貴大、東浦俊太、今澤優子、石島達夫、川江健、森本章治、高効率水リフトオフプロセスに向けたアモルファス  $\text{CaO}$  の潮解現象に関する検証、第 75 回 応用物理学会学術講演会 (北大、2014 年 9 月 17-20 日)
- 8) 野村圭介、近藤裕樹、川江健、森本章治、BPFM 薄膜の高温特性に対する酸化物電極の影響、2014 年 日本セラミックス

協会第 27 回秋季シンポジウム (鹿児島大)、  
2014 年 9 月 9-11 日

9) 丹羽貴大、川江 健、熊谷慎也、佐々木実、森本章治、低環境負荷プロセスを用いた  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  薄膜のサブミクロン加工に関する検討、2014 年 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム (鹿児島大) 2014 年 9 月 9-11 日

10) K. Yamagishi, Y. Nomura, T. Kawae, and A. Morimoto, Evaluation of resistance switching properties for  $\text{BFeO}_3$  film capacitors using high-speed PUND measurement, 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA2014), Aug. 24-30, 2014, Fukuoka, Japan.

11) 東浦俊太、丹羽貴大、今澤優子、石島達夫、川江 健、森本章治、高効率水リフトオフプロセスに向けたアモルファス  $\text{CaO}$  の潮解現象に関する検証、第 2 回 有機・無機エレクトロニクスシンポジウム (信州大、2014 年 7 月 11-12 日)

12) 野村圭介、野村幸寛、近藤裕樹、川江 健、森本章治、 $(\text{Bi,Pr})(\text{Fe,Mn})\text{O}_3$  薄膜の分極反転に対する活性化エネルギー、第 31 回 強誘電体応用会議 (コープイン京都、2014 年 5 月 28-31 日)

13) 丹羽貴大、中西一浩、川江 健、森本章治、熊谷慎也、佐々木実、 $\alpha\text{-CaO}$  の潮解性を利用した  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  薄膜のサブミクロン加工、第 31 回 強誘電体応用会議 (コープイン京都、2014 年 5 月 28-31 日)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称： 抵抗変化型メモリ及び抵抗変化型メモリの製造方法

発明者： 森本章治、川江 健、山岸謙太、山崎修平

権利者： 国立大学金沢大学

種類： 特許

番号： 特願 2014-105646

出願年月日： 2014 年 5 月 21 日

国内外の別： 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://lem1.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

森本章治 (MORIMOTO, Akiharu)

金沢大学・理工研究域・教授

研究者番号： 60143880

### (2)研究分担者

川江 健 (KAWAE, Takeshi)

金沢大学・理工研究域・准教授

研究者番号： 30401897

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：